

결정 성장 조절제를 이용한 침상형 α -산화철의 제조

변태봉·손진균

포항산업과학 연구원 자원활용팀

Preparation of Needle-like α -Iron Oxide Using a Crystal Growth Controller.

T. B. Byeon and J. G. Sohn

Research Institute of Industrial Science & Technology, Resources Utilization Team

초 록 결정 성장 조절제를 이용하여 수용액 중에서 직접 α -산화철을 제조하였으며, 염기도에 따른 생성물의 입자 특성과 반응 기구, α -산화철의 생성 과정과 침상형 입자의 생성 반응 기구를 고찰하였다. pH 9.0이하에서는 hexagonal 형태, pH 10.75-11.75 범위에서는 ellipsoidal 또는 rectangular 형태의 α -Fe₂O₃ 입자로 각각 생성되었으며, pH 12.50 이상에서는 acicular 형태의 α -FeOOH 입자가 생성되었다. pH 10.75-11.75 범위에서 제조된 생성물의 염기도는 결정 성장 조절제의 해리에 의해 생성된 수산기 이온(OH⁻) 때문에 반응물의 염기도에 대비해 약간 증가하는 현상을 나타내었다. 결정 성장 조절제로 사용한 구연산은 제이철 수산화물에 구연산 음이온(R-COO⁻) 형태로 흡착되어 생성물인 α -산화철의 입자 형태를 침상 형태로 유도하였다.

Abstract Iron oxide(hematite, α -Fe₂O₃) particles were prepared directly from aqueous solution using a crystal growth controller. Particles properties and reaction mechanism of products as a function of basicity, formation process and mechanism of needle-like hematite were investigated. Hexagonal hematite particles were formed in the range below pH 9.0, ellipsoidal or rectangular hematite particles in the range of pH 10.75-11.75 respectively. In the range above pH 12.50, acicular α -FeOOH was formed. Basicity of product solution produced in the range of pH 10.75-11.75 was increased slightly as compared with basicity of reactants due to hydroxly ion(OH⁻) formed by dissociation of crystal growth controller. Citric acid which is acted as a crystal growth controller was adsorbed in the form of citrate anion(R-COO⁻) on the ferric hydroxide and exerted important role on the formation to the needle-like α -Fe₂O₃ particles in this reaction system.

1. 서 론

α -산화철(hematite, α -Fe₂O₃)의 제조 방법에는 최종 생성물의 용도에 따라 크게 두가지 방법으로 대별되고 있다. 하나는 제철소 산화수공정에서 활용되고 있는 분무 배소(spray roasting)^{1~3)} 또는 유동배소로(fluidized bed reactor)법⁴⁾에 의한 것으로서 열연 강판 표면의 산화 스케일(scale)을 염산으로 세척하는 소위 산세 공정에서 배출되는 폐산으로부터 염산을 회수, 재생하기 위한 산화수 반응공정 중에서 부산물로 α -산화철이 부생되고 있다. 상기 제조 방법에 의해 생성된 산화철은 적색

을 띠며, 입자 형태가 구상과 유사하고 자성을 나타내지 않는 반강자성체로서 생성된 분말의 특성에 따라 고주파 트랜스용 코어와 같은 소프트페라이트(soft ferrite)나 스피커, 모터용 자석에 사용되는 하드페라이트(hard ferrite), 그리고 적색 안료용 등의 기초 원료로 광범위하게 사용되고 있다.

또하나의 방법은 습식법(wet method)^{5~8)}으로서 철염수용액에 알카리를 첨가하여 수산화철로 침전시킨 후 산화 반응시켜 제조한 제이수산화철(α -FeOOH, γ -FeOOH)을 열처리하여 제조하는 방법이다. 이 습식법에 의해 제조되는 α -산화철은 수용액 중에서의 반응조건⁵⁾에

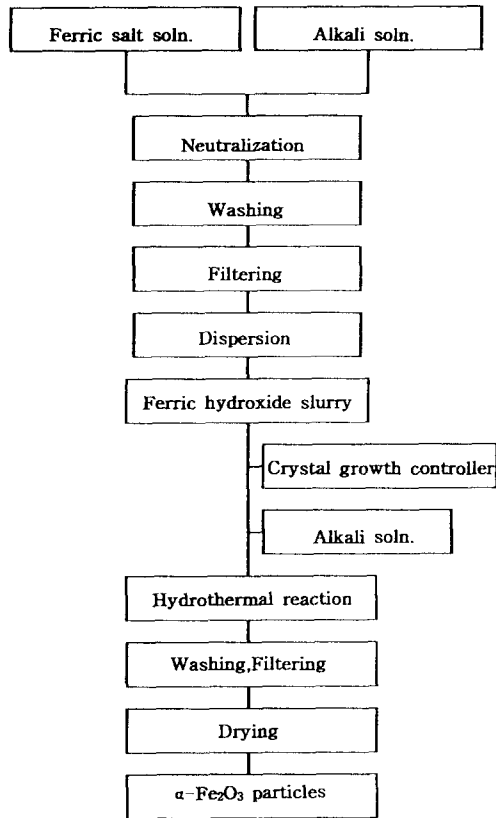


Fig. 1. The production flow of α -Fe₂O₃ particles using a crystal growth controller.

따라 침상형, 입방형 등으로 제조할 수 있어 각종 기록용 자성 산화철의 전구체(precursor)로서 사용되고 있다.

오디오, 비디오, 컴퓨터용 자기 기록 테이프, 디스크 등에 사용되는 기록용 자성 재료는 입자의 형상 이방성에 따른 자기적 특성을 확보하기 위해 침상형 결정인 제이수산화철(α -FeOOH, γ -FeOOH)을 전구체로 하여 제조되고 있다. 제이수산화철을 전구체로 하여 자성 산화철을 제조하는 공정은 먼저 약 500°C 부근에서 탈수시켜 α 산화철(α -Fe₂O₃)로 변환시킨 후 수소 분위기 중에서 약 300-500°C로 환원하여 이삼 산화철(Fe₃O₄) 또는 금속철(Fe)로 환원하거나 또는 이삼 산화철을 다시 200-300°C로 산화시켜 γ 산화철(γ -Fe₂O₃)을 제조하게 된다. 이러한 일련의 반응 공정에 의해 제조되는 자성 산화철, 즉 이삼 산화철(Fe₃O₄), 금속철(Fe), γ 산화철(γ -Fe₂O₃)의 자기적 특성은 주로 입자 특성(입자 크기, 침상비, 입자간 소결, 입자 내 기공유무등)에 의

해 크게 좌우되며, 특히 열처리 첫단계인 탈수 공정에서 결정구조내에 함유되어 있던 결정수 이탈에 의해 생성된 기공이 최종 자성 분말 입자 내부에 그대로 잔존하여 기공 주변에 내부 자극을 형성함으로써 반자장(demagnetizing field)의 원인으로 작용하여 자기적 특성을 열화시킬뿐 아니라 자성도료화시 다수의 입자가 집합되어 응집체를 형성함으로써 입자의 분산 특성을 감소시키는 등의 여러 가지 문제점을 유발시키고 있다^{9,10)}.

이와 같이 제이철 수산화물의 열처리에 의해 생성되는 기공 발생에 의해 야기되는 문제점을 해결하기 위해 수용액 중에서 직접 침상형의 α 산화철을 제조할 수 있는 연구가 1968년 U.Schwertmann 등¹¹⁾이 토양 화학 분야의 연구에서 Fe(OH)₃콜로이드의 알카리성 슬러리를 구연산 존재 하에서 80-90°C의 온도로 장시간 유지하는 것에 따라 침상의 α -Fe₂O₃, 또는 수지상 α -Fe₂O₃ 및 α -FeOOH 입자가 혼재하여 생성하게 되는 것을 보고한 이래 많은 연구자들에 의해 새로운 공정으로 개선되어져 왔다. Ozaki 등은¹²⁾ 소량의 인산염 이온 존재 하에서 제이철 수용액을 강제 가수분해시켜 입도 분포가 매우 우수한 spindle-type α -Fe₂O₃ 입자를 제조하는 방법에 대해 보고한바 있으며, S.Matsumoto 등은¹³⁻¹⁶⁾ 수열반응법을 도입하여 출발 원료인 Fe(OH)₃콜로이드의 생성 조건, 결정 성장 조절제의 종류, 수열반응조건 등에 대하여 검토한바 있다. 수열반응법에 의한 α 산화철의 수용액 중에서의 직접적인 제조에 관해서는 S.Matsumoto 등에 의해 보고된바 있으나 염기도에 따른 생성물의 입자 특성 및 그에 따른 반응기구등에 관한 자세한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 결정 성장 조절제를 사용하여 수열반응법에 의해 자성 산화철 제조에 적합한 α 산화철의 전구체를 수용액 중에서 직접 제조하는 과정으로서, 반응 용액의 염기도 조건과 생성물의 입자 형태, 결정 구조 및 그에 따른 생성물의 반응 기구를 조사하였다. 또한 생성물의 반응 진행 과정을 조사하고 침상형 입자의 생성 반응 기구를 고찰하였다.

2. 실험 방법

출발 원료는 염화제이철(FeCl₃ · 6H₂O, Shin-

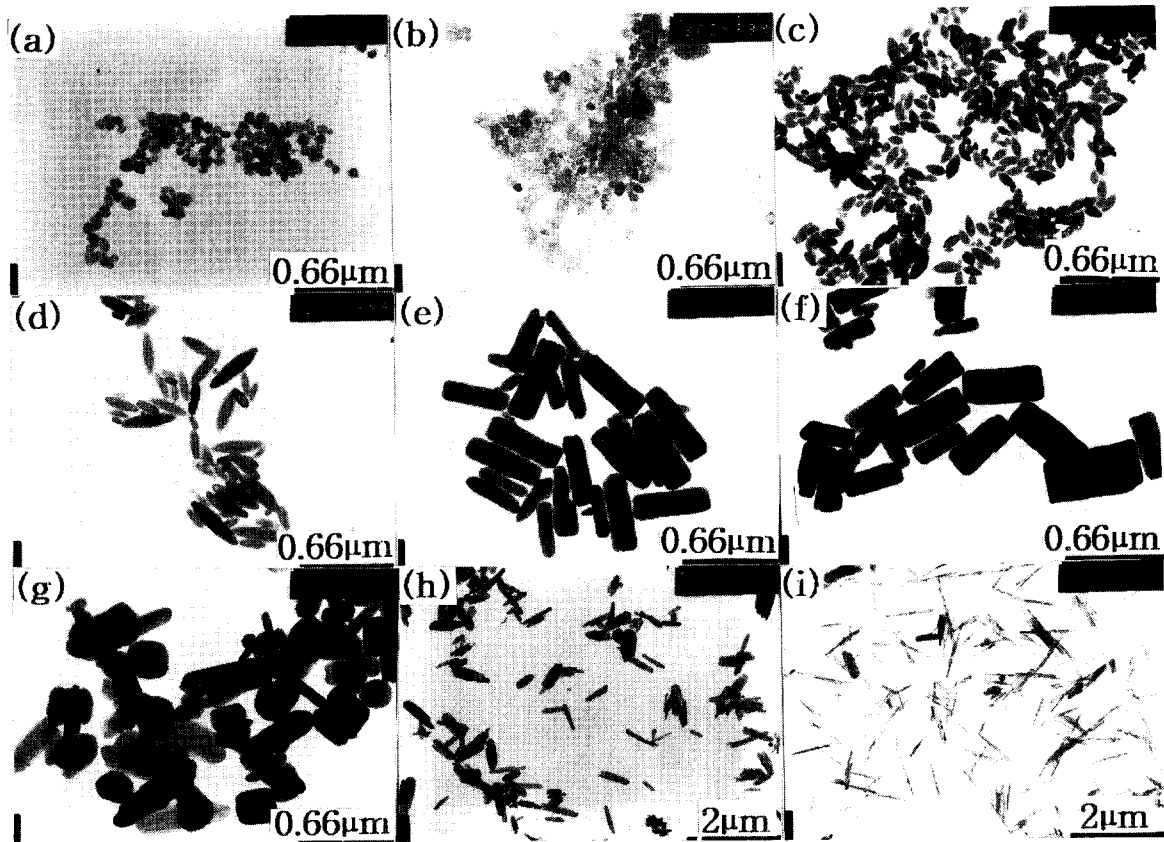


Fig. 2. TEM photographs of samples formed with pH of reactants. (a) pH 4.90 (b) pH 9.0 (c) pH 10.75 (d) pH 11.0 (e) pH 11.25 (f) pH 11.50 (g) pH 12.0 (h) pH 12.25 (i) pH 12.50

yo사, 97%)과 수산화나트륨(NaOH, Hayashi사, 95%)을, 첨가제인 결정 성장 조절제로서는 구연산($\text{COOHCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Shinyo사, 99.5%)을 각각 사용하였다.

시료의 제조 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 염화제이철 32.4g을 증류수에 용해하여 용량 300ml로 조제한 염화제이철 수용액을 1ℓ 용량의 반응 용기에 투여한 후 500rpm으로 교반하면서 수산화나트륨 14.4g을 증류수에 용해하여 100ml로 조제한 수산화나트륨 용액을 일시에 첨가하여 수산화제이철 침전물을 생성시켰다. 생성된 수산화제이철 침전물에 혼입되어 있는 염을 약 80℃의 열수로써 충분히 수세하여 제거한 후 여과하여 수산화제이철 cake을 얻고 이를 340ml의 증류수에 투입, 교반하여 재분산으로 슬러리화 하였다. 수산화제이철 슬러리를 교반하면서 구연산 0.23g을 증류수 50ml에 용해한 구연산 수용액을 첨가

한 후 교반하면서 4mol농도 알카리용액을 첨가하여 반응 용액의 염기도를 조절하였다. 소정의 염기도로 조절된 반응 용액을 용량 1ℓ의 수열반응기(Parr사, Model No.4571)에 넣어 밀폐시킨 후 100rpm으로 교반하면서 승온속도 약 2℃/min로 반응 온도까지 승온시킨 후 1시간 유지하여 수열 반응시켰다. 반응 완료 후 생성물의 염기도를 측정하고 증류수로 충분히 수세한 후 여과, 건조하여 시료 분말을 제조하였다.

반응 용액 및 생성물 용액의 염기도 측정은 유리 전극이 부착된 pH meter(Hanna, Model HI8424)를 이용하여 측정하였고, 시료 분말의 결정상은 Cu를 target으로 한 X-선회절(Rigaku사, Geigerfiex D/max-IIIC)분석으로 측정하였으며, 결정 성장 조절제의 흡착 특성은 Infrared Spectra Analyzer(Perkin-Elmer사, 1800FT-IR)을 이용하여 분석하였다. 입자의 형상과

Table 1. Properties of products formed with pH of reactants.

| Reactant | | Products | | | |
|----------|-------|----------------|--------------------------|--|---------------------------|
| pH | pH | Color | Particle shape(TEM) | Crystal structure(XRD) | Particle size(TEM) |
| 3.0 | 2.02 | dull red | hexagonal | α -Fe ₂ O ₃ | -0.06 μ m |
| 4.90 | 2.34 | " | " | " | -0.06 μ m |
| 6.0 | 2.43 | " | " | " | " |
| 7.0 | 2.63 | " | " | " | " |
| 8.0 | 5.35 | " | " | " | -0.04 μ m |
| 9.0 | 6.96 | reddish brown | shape lessness | amorph. like α -Fe ₂ O ₃ | - |
| 10.50 | 9.70 | " | sphere | " | 0.02-0.05 μ m |
| 10.75 | 11.12 | dull red | ellipsoidal | α -Fe ₂ O ₃ | L:0.2 μ m, L/W=2.8:1 |
| 11.0 | 11.51 | " | " | " | L:0.3 μ m, L/W=4.7:1 |
| 11.25 | 11.88 | " | rectangular | " | L:0.5 μ m, L/W=3.4:1 |
| 11.50 | 12.10 | red | " | " | L:0.45 μ m, L/W=2.5:1 |
| 11.75 | 12.05 | " | " | " | L:0.4 μ m, L/W=2.5:1 |
| 12.0 | 12.09 | " | sphere + rectan. + aci. | α -Fe ₂ O ₃ + α -FeOOH | |
| 12.25 | 12.31 | reddish yellow | aci. + rectan. + shphere | α -FeOOH + α -Fe ₂ O ₃ | |
| 12.50 | 12.42 | yellow | acicular | α -FeOOH | L:0.66 μ m, L/W=19:1 |

크기, 내부 조직 상태는 투과 전자현미경(Jeol사, Jem-200CX)으로 관찰하였으며, 침상형 입자의 입도는 투과 전자현미경에 의해 관찰된 수개 입자에 대해 장축과 단축의 평균값으로부터 구하고 이로부터 침상비를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

염기도에 따른 생성물의 입자 특성 및 반응 기구

염기도가 다른 반응 용액을 수열 반응 온도 160°C(약 74psi)에서 반응시켜 제조한 생성물의 특성을 Table 1에 나타내었으며, 투과 전자현미경 관찰 결과를 Fig. 2에 각각 나타내었다. 이들 분석 결과에서 나타난 염기도 변화에 따른 생성물의 대표적인 특성을 요약하면 다음과 같다.

pH 3.0-8.0범위에서 제조된 시료의 색상은 연붉은 색상을 띄었으며, 최종 생성물 용액의 pH는 2.02-5.35로 반응물의 pH에 대비해 약간 저하하는 경향을 나타내었다. 입자 형태는 모두 hexagonal형상이며 결정 구조는 α -Fe₂O₃였다.

pH 9.0-10.5범위에서 제조된 시료는 Fe

(OH)₃침전물과 유사한 붉은 갈색으로 나타났으며, 생성물 용액의 pH는 6.96-9.70으로 반응물 pH에 대비해 감소하였고, 입자 형태는 무정형 또는 구상으로 관찰되었으며, 결정 구조는 비결정질과 유사한 α -Fe₂O₃로 확인되었다.

pH 10.75-11.0범위에서 제조된 시료는 연붉은 색상을 띄었으며, 생성물 용액의 pH는 11.12-11.51로 반응물의 pH에 대비해 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 생성물의 입자 형태 및 결정 구조는 ellipsoidal형상 또는 쌀알 형태의 α -Fe₂O₃로 관찰되었으며, 반응물의 pH증가에 따라 생성물의 입자 길이 및 침상비는 증가하는 경향을 나타내었다.

pH 11.25-11.75범위에서 제조된 시료의 입자 형태 및 결정 구조는 rectangular형상의 α -Fe₂O₃였으며, 반응물의 pH증가에 따라 입자 길이 및 침상비가 점차 감소하는 경향을 나타내었고, 생성물의 pH는 반응물의 pH보다 약간 증가하는 현상을 나타내었다.

pH 12.0-12.25영역에서는 rectangular, sphere, 침상형태 등의 입자가 혼재하는 α -Fe₂O₃, α -FeOOH의 혼합상으로 생성되었으며, 반응물

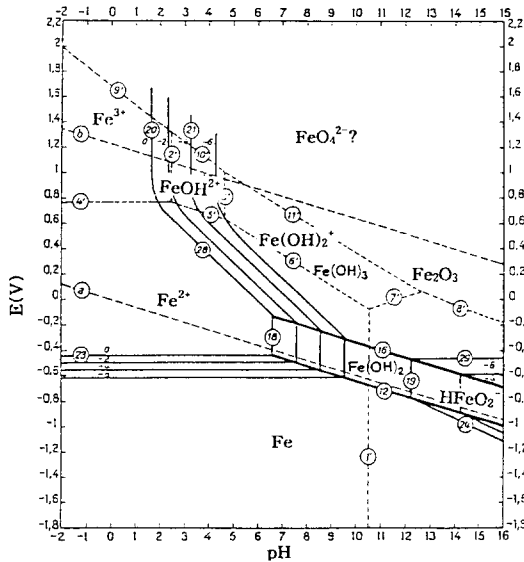


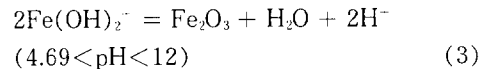
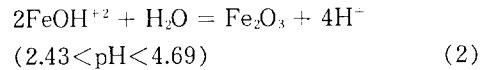
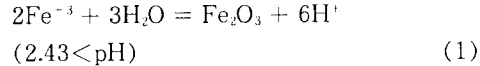
Fig. 3. Potential-pH equilibrium diagram for the system of iron-water at 25°C (considering as solid substances only Fe, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, and Fe₂O₃).

의 pH가 증가함에 따라 침상형의 입자 존재비가 점차 증가되는 경향을 나타내었다.

pH 12.50에서 제조된 시료의 색상은 노란색을 띠었으며, 입자 형태 및 결정 구조는 침상형의 α -FeOOH로 확인되었다. 이와 같이 반응물의 염기도에 따라 생성물의 입자 형태 및 결정 구조는 다양하게 생성되고 있음을 알 수 있다. 이러한 생성물이 보여주는 매우 다양한 실험 결과는 수용액 반응계에서 반응 기구의 해석에 필수적으로 고려되어지는 철-물계의 평형, 산화 전위-염기도 상태도¹⁷⁾로부터 기본적인 반응 진행 상태를 고려해 볼 수 있다.

Fig. 3은 수용액 중에서 존재 가능한 철이온의 종류 및 존재 영역을 나타내고 있다. 존재 가능한 철이온의 종류는 매우 다양하여 제1철인 경우는 염기도 10.5부근을 기준으로 Fe²⁺ (ferrous ion)와 HFeO₂⁻ (dihypo-ferrite ion) 형태의 두이온종으로 존재하고 있다. 한편 본 반응계에서 사용한 제2철은 강산성 영역에서는 Fe³⁺ (ferric ion, pH < 2.43), 염기도 2.43에서 4.69사이에서는 FeOH²⁺ (ferric ion), 염기도 4.69에서 12사이의 영역에서는 Fe(OH)₂⁻ (ferric ion), 그리고 Fig. 3에는 표시되어 있지 않지만 염기도 12이상의 영역에서 존재하는 Fe(OH)₄⁻ (ferric ion) 형태^{18,19)}와 같은 제2철이온 및 착

이온형태 등으로 다양하게 존재한다. 제이철 이온들이 수용액 중에서 고상의 Fe₂O₃로 석출되는 반응은 염기도에 따라 각각 (1), (2), (3)식과 같이 진행되어질 것이다.



반응이 진행되는 동안의 과정은 전체적인 계의 평형 상태에 도달하려는 과정으로 진행되어지며, 염기도에 따른 용존이온들간의 평형 상태는 극히 짧은 시간 내에 도달하게 된다. 따라서 염기도에 따른 반응 용액 내의 용존이온은 Fig. 3에 나타난 평형 상태에 매우 근접한 상태로 존재할 것으로 생각할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 철-물계의 평형 상태도¹⁷⁾에 근거하여 반응 용액의 염기도에 따른 생성물의 반응 기구를 고려하였다. 본 연구의 실험 대상은 반응물의 염기도가 pH 3.0이상이므로 상기에 나타난 (2)와 (3)식에 따라 진행될 것으로 사료된다. 즉 이러한 반응은 반응완료후 생성물 용액 내의 수소이온 농도가 증가되는 반응으로서, 생성 산화철 입자가 hexagonal 형태로 제조되어지는 것이 일반적인 현상이며, 생성물 용액의 pH감소를 동반하게 된다.

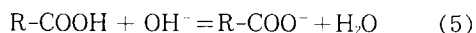
본 연구에서는 상기 반응계에 결정 성장 조절제로 작용하는 구연산을 첨가하였기 때문에 상기 반응식으로부터 예상되는 실험 결과와는 일치하지 않았다. 이러한 현상은 첨가된 구연산이 반응액의 염기도에 따라 반응용액내에 다양한 형태로 존재하는 제이철 이온종과 여러 가지 형태의 착화합물을 형성하여 반응에 참여하게 될 것으로 예상되기 때문이다. 즉 반응물 pH 3.0-8.0범위에서 제조된 시료의 입자 형태는 구연산이 첨가되었음에도 불구하고 hexagonal 형태로, pH 9.0-10.5범위에서는 비결정질과 유사한 α -Fe₂O₃로 각각 생성되었으며, 생성물 용액의 pH는 반응물 pH에 대비해 감소하는 현상을 나타내었다. 상기 pH 3.0-10.5범위에서 나타난 실험 결과는 구연산이 반응에 관여하지 않는 상기 (2), (3)반응식으

로부터 예상되는 최종 생성물의 pH저하 및 생성물 입자 형태의 특성과 유사한 결과를 보여주고 있다. 이러한 실험 결과는 생성물의 입자 형태를 침상 형태로 유도하는 결정 성장 조절제인 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 나타난바, 본 반응계에 있어서 반응물의 초기 염기도는 생성물의 입자 형태뿐만 아니라 결정성에도 중요한 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 즉 구연산이 첨가되었음에도 불구하고 pH 3.0-10.5 범위에서 침상 형태 입자의 생성을 기대할 수 없었던 것은 상기 pH 범위에서는 결정 성장 조절제로 첨가한 구연산이 해리(dissociation)되지 못하여 반응물인 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 와 착화합물을 형성하지 못하였기 때문인 것으로 사료된다. 즉 결정 성장 조절제로 사용한 구연산은 hydroxy-carboxylic acid 계의 지방산으로서 pKa(이온화 상수)가 약 4.7를 나타내는 약산이며, 용액중의 R-COO^- 이온과 R-COOH 농도는 용액의 pH에 의존하고, 이러한 지방산의 완전한 해리는 pH 10 이상의 알칼리 영역에서 이루어진다는 사실²⁰⁾로부터 짐작해 볼 수 있다.

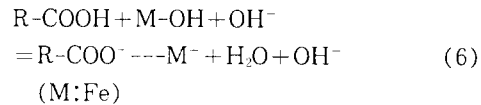
지방산이 수용액 중에서 이온화(ionization) 되는 반응은 (4)식처럼 표기할 수 있으나



일반적으로 지방산은 물에 대해 불용성인 관계로 수용액 중에서는 사실상 상기 (4)식과 같은 지방산의 이온화 반응은 기대할 수 없다. 그러나 알칼리물질과 반응하면 적정 염기도 이상에서 (5)식과 같이



R-COO^- 음이온 기와 물을 형성하게 되는 완전한 이온화 반응이 진행되어지는 것으로 알려져 있다²¹⁾. 따라서 본 반응계에서는 알칼리 첨가에 의한 적정 염기도 이상에서 결정 성장 조절제로 첨가한 약산의 구연산이 상기(5)식과 같이 완전하게 이온화되어 반응물인 수산화 제이철($\text{Fe}(\text{OH})_3$), 즉 금속 수산화물과 (6)식과 같은



약한 산과 센 염기로 이루어진 반응으로 진행되어 용액중에 수산화 이온 농도가 증가하여 평형에 도달하게 될 것으로 사료된다. 즉 구연산은 적정 염기도 이상에서 R-COO^- 음이온 형태로 해리 되어 반응 용액 중에서 양(+)으로 대전하고 있는 철이온들과 착화합물을 형성^{22~24)}하게 되며, 그 결과 용액 내의 수산화 이온 농도를 증가시키게 된다. 따라서 적정 염기도 이상에서 철이온들과 착화합물을 형성하게 되는 구연산 음이온 기(R-COO^-)가 생성물의 입자 형태를 침상 형태로 유도하는 작용을 하게 될 것으로 사료된다. 이러한 침상 형태 입자의 생성 반응 기구에 관한 고려 방안에 대해서는 3.3절의 침상형 입자의 생성 반응 기구에서 설명하기로 한다.

한편, pH 3.0-10.5 범위에서 나타난 실험 결과와는 대조적으로 pH 10.75-11.75 범위에서 제조된 시료의 입자 형태는 ellipsoidal 또는 rectangular형상이며, 최종 생성물의 pH도 반응물의 pH에 대비해 증가하는 현상을 나타내었다. 이러한 생성물의 입자 형태 변화와 pH 증가 등의 현상은 상기 pH 범위에서 결정 성장 조절제로 첨가한 구연산이 해리 됨으로써 상기 (6)식에 나타낸 바와 같은 구연산 음이온 기(R-COO^-)와 철이온간에 착화합물을 형성하여 반응에 참여함으로써 나타난 결과로 사료된다. pH 12 이상에서는 rectangular, sphere, 침상형 등이 공존하는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 혼합상으로 생성되었다. 이는 염기도 증가에 따라 철이온에 대한 구연산 음이온 기(R-COO^-)와 OH^- 이온과의 경쟁으로 인해 철이온과 구연산 음이온 기(R-COO^-)간의 착화합물 형성 능력이 급격히 감소되어 결정 성장 조절제로서의 작용이 저하되었기 때문에 상기 pH 범위에서 구상형의 입자 생성이 유도되어졌을 것으로 사료된다. 또한 pH 12.50과 같은 높은 pH 범위에서는 침상 형태의 $\alpha\text{-FeOOH}$ 결정이 단일상으로 생성되고 있는데 이것은 상기 pH 범위에서 존재하는 제이철 착이온이 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 음이온 형태^{18,19)}로 구연산 음이온 기(R-COO^-)와 착화합물을 형성할 수

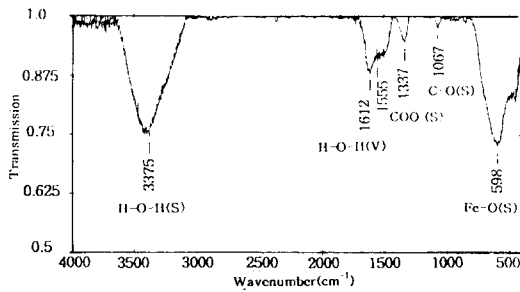


Fig. 4. Infrared absorption spectrum of ferric hydroxide adsorbed with citric acid.

없기 때문에 결정 성장 조절제의 효과를 기대할 수 없었던 것으로 사료된다.

pH 12 이상에서 염기도 증가에 따라 침상형 α -FeOOH의 혼재 그리고 α -FeOOH의 단일상으로 생성되는 반응은 α -FeOOH생성에 가장 적합한 성장 단위(growth unit)로 알려져 있는 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 이온종¹⁸⁾이 상기 pH범위 내에 존재하고 이러한 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 이온종이 염기도 증가에 의해 용해도가 증가¹⁹⁾ 됨으로써 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 의 용해에 의해 새롭게 생성된 용존 Fe^{3+} 이온들이 결정화되는 소위 용해 및 재석출(dissolution and reprecipitation)과정을 통해 침상 형태의 α -FeOOH결정으로 석출되어지는 것으로 사료된다.

Hematite(α -Fe₂O₃)생성 과정

수산화제이철 침전물로부터 수열 반응에 의해 침상형 α -Fe₂O₃입자가 생성되어지는 과정을 조사하기 위해 염기도 11.0으로 조절된 반응 용액을 수열반응기에서 반응 온도 140°C (약 38psi)까지 승온하는 과정중과 140°C에서 반응, 유지시키면서 중간 생성물을 채취하여 입자 형태 변화를 관찰함으로써 반응 진행 상태를 조사하였다.

Fig. 4는 수산화 제이철 침전물에 대한 구연산의 흡착 특성을 IR분석으로 조사한 결과이다. 분석 결과 관찰된 흡수대는 각각 3373-3383cm⁻¹, 1612-1616cm⁻¹, 1339-1346cm⁻¹, 1067-1070cm⁻¹, 594-604cm⁻¹부근에 특징적인 흡수대를 나타내었는데 이들중 3373-3383cm⁻¹, 1612-1616cm⁻¹, 594-604cm⁻¹부근에 나타난 흡수대는 수산화 제이철 침전물에 기인하는 흡수대로서 이들은 각각 H-O-H신축 진동, 변각 진동, Fe-O신축 진동에 해당되는 흡수대로

확인되었다²⁵⁾. 그리고 1339-1346cm⁻¹과 1067-1070cm⁻¹부근에 나타난 흡수대는 구연산이 해리 되어 수산화 제이철 침전물에 구연산 음이온 기(R-COO⁻)형태로 흡착되어 있음에 따라 나타나는 (R-COO⁻)의 특징적인 흡수대로서 이들은 각각 COO⁻와 C-O의 신축 진동에 기인하는 흡수대로 확인되었다²⁶⁾.

이와 같이 구연산 음이온 기로 흡착되어 있는 반응물을 수열 반응시키면서 채취한 중간 생성물을 투과 전자 현미경을 이용하여 관찰하고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 반응 온도 80°C에 도달한 시점에서 채취한 시료는 초기 반응물로 사용한 수산화 제이철 침전물과 동일한 입자 형태를 나타내었으며, 반응 온도 110°C까지 승온과정중의 각 시료들도 전자 회절 분석 결과 결정화가 전혀 일어나지 않은 비결정질 상태로 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 반응 온도 120°C에 도달한 시점에서 채취한 시료의 경우는 입자 길이 약 0.4 μm 정도의 침상형 입자가 극히 일부 생성되기 시작하는 것을 관찰할 수 있으며, 반응 온도 상승과 더불어 제이철 수산화물의 존재비는 점차 감소하는 반면, 침상형 입자의 존재비와 생성된 침상 입자 크기가 점차 증가하고 있음을 관찰할 수 있다. 반응 온도 140°C에 도달한 후 10분 경과한 시료의 경우는 비결정질의 수산화 제이철 입자들이 완전히 소멸되고 입자 크기가 약 0.8 μm 정도인 침상형 α -Fe₂O₃입자로의 결정화 반응이 완료되었다. 결정화 완료후 경과 시간에 따른 입자 형태 및 크기 변화는 관찰되지 않았으나 생성물의 입도가 불균일하게 나타나고 있음을 관찰할 수 있다. 이러한 생성물의 입도 분포 불균일 현상은 Fig. 5의 120°C 도달 시점의 시료에서 추측할 수 있듯이 α -Fe₂O₃의 핵생성이 일정 시점에서 일제히 진행, 완료된 후 성장에 참여하는 것이 아니라 점차적인 핵의 생성이 진행되면서 성장도 진행되기 때문인 것으로 사료된다. 즉 최초로 생성된 α -Fe₂O₃핵은 성장의 공급원으로 작용하는 제이철 수산화물이 완전히 소모되는 결정화 완료 시점까지 계속적인 성장에 참여함으로써 최종적으로는 큰 침상형 입자로 생성되는 반면, 차후에 생성된 새로운 핵은 보다 작은 성장의 기여로 인해 작은 입자로 생성, 공존하게 됨으로써 생성물

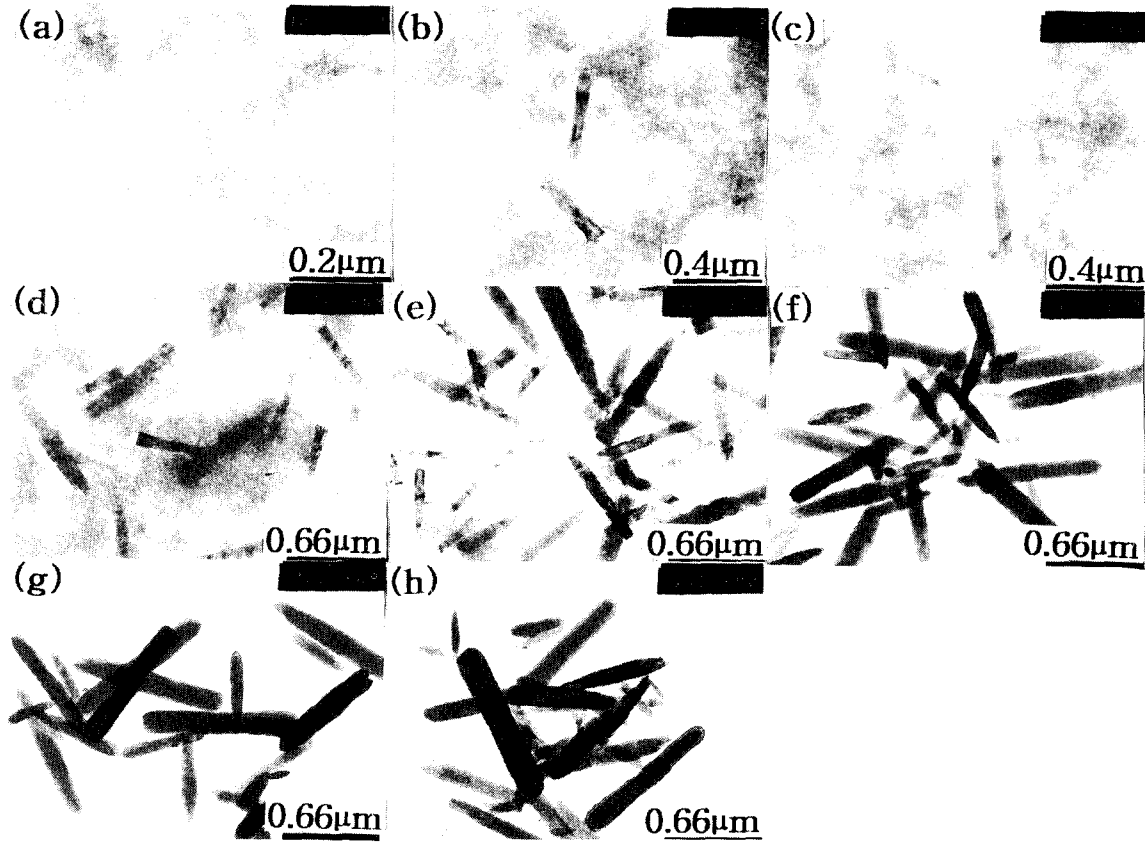


Fig. 5. TEM photographs of intermediate samples in the formation process of needle-like α - Fe_2O_3 particles. (a) 80°C (b) 120°C (c) 130°C (d) 140°C (e) 140°C (5min.) (f) 140°C (10min.) (g) 140°C (30min.) (h) 140°C (60min.)

의 입도 분포가 불균일하게 나타난 것으로 생각된다.

침상형 α - Fe_2O_3 생성 반응 기구 고찰

일반적으로 상의 변화는 새로운 상의 핵생성(nucleation)으로 시작하여 생성 핵의 표면에 구성 입자(원자나 분자)가 이동하여 부착됨으로써 결정 성장이 시작되며, 성장에 따라 새로운 상은 발달하고 구상은 점차 소멸하여 완료되게 된다. 결정 성장 조절제라 함은 생성물의 특정 결정면에 우선적으로 흡착하여 그 면의 성장을 억제함으로써 다른 면으로의 성장을 유도하는 작용기를 가진 물질을 의미하는 것이다²⁷⁾.

제이철 수산화물로 부터 제조되는 hematite 입자는 hexagonal plate로 생성되는 것이 일반적이나 합성 조건의 염기도나 흡착 종의 존재 유무에 따라 round, rod 또는 ellipsoidal 형태로 생성되게 된다²⁸⁾. 본 반응계에서 사용한 구연

산은 hydroxy-carboxylic acid계로서 반응물에 공존하여 반응에 참여할 때 생성되는 hematite의 결정 형상을 hexagonal plate로부터 침상 형태로 변환 시켜 주는 결정 성장 조절제로 알려져 있다²⁷⁾. 현재 이러한 결정 성장 조절제에 의한 침상형 입자의 생성 반응 기구에 대해서는 명확하게 규명되어 있지 않지만 제시되어 있는 반응 기구는 수산화제이철 침전물에 의해 먼저 미세한 α - Fe_2O_3 핵이 발생하고 이 핵의 특정면, 즉 hexagonal plate의 z를 방향인 a면에 결정 성장 조절제의 작용기가 우선 흡착하여 성장을 억제함으로써 hexagonal plate의 두께 방향, 즉 c면으로 성장하게 된다는 것이다^{13~16)}.

본 저자들은 상기 실험 결과에서 나타난 현상들을 기초로 추측 가능한 반응 기구를 제시하려고 한다. 본 반응계에 의한 침상형 α - Fe_2O_3 입자의 생성에 관해 고려하고 있는 반응 과

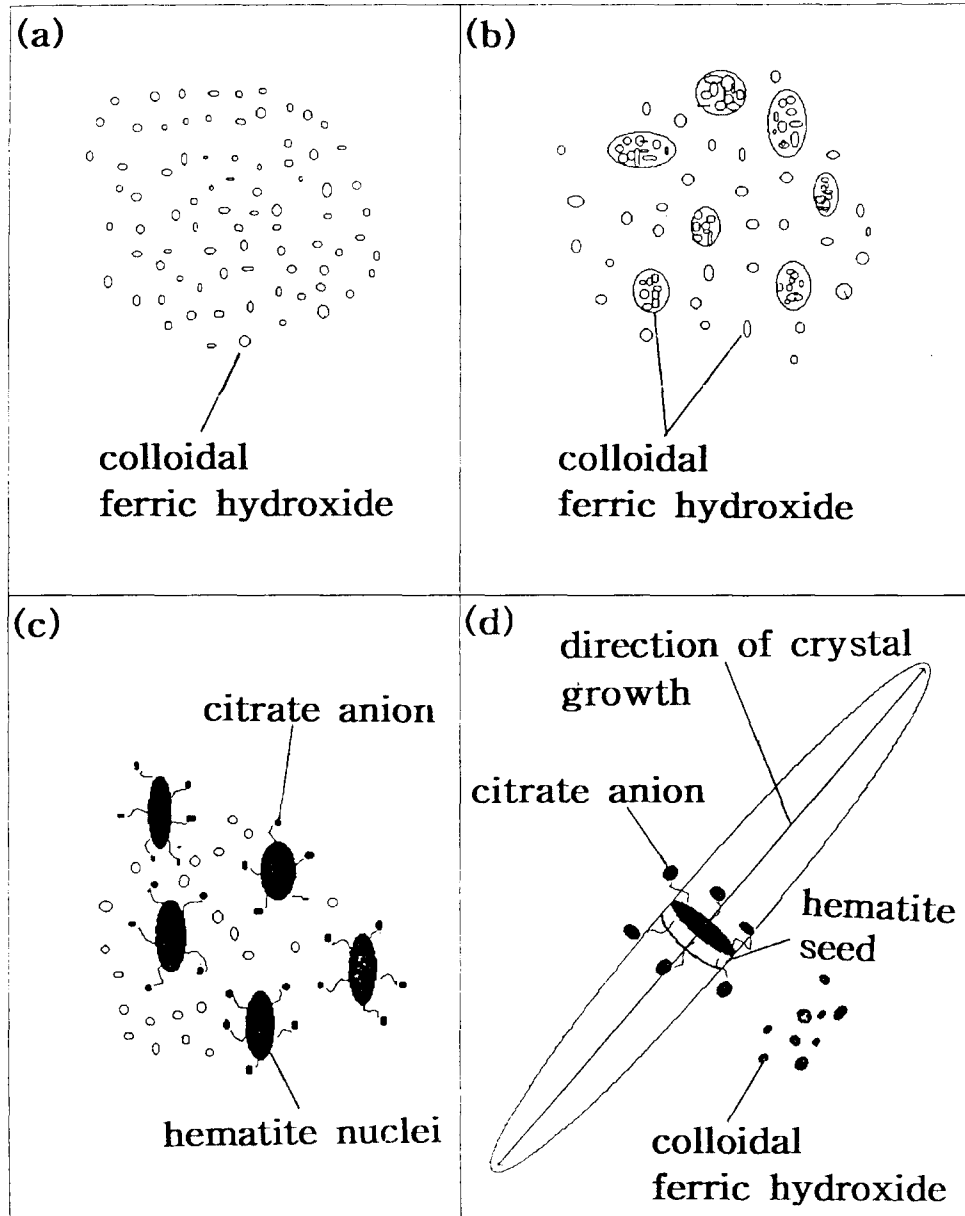


Fig. 6. Schematic representation of needle-like α - Fe_2O_3 particles formation in this reaction system. (a) colloid of ferric hydroxide. (b) aggregation of ferric hydroxide. (c) nucleation of α - Fe_2O_3 (internal dehydration and rearrangement) and citrate anion adsorption on the particular crystal face of α - Fe_2O_3 seed. (d) crystal growth of α - Fe_2O_3 seed and formation of needle-like α - Fe_2O_3 particles.

정은 Fig. 6에 나타난 바와 같은 반응 과정에 의해 진행, 완료되어 질 것으로 추측하고 있다.

먼저 출발 물질로 제조한 콜로이드상 제이철 침전물들은 수용액 중에서 양으로 대전되는 입자임을 고려할 때 첨가한 구연산이 적정 염기도 이상이 되면 구연산 음이온 기($\text{R}-\text{COO}^-$)로 해리 되어 정전기적으로 제이철 수산화물에

흡착하게 된다. (철이온과 구연산 음이온간의 착화합물 형성) 이러한 제이철 수산화물에 대한 구연산 음이온기의 흡착은 Fig. 4에 나타난 IR분석 결과로부터 확인할 수 있었다. 구연산 음이온기로 흡착된 제이철 수산화물은 고온 고압의 수열 반응 과정 중에서 서로 응집하고(Fig. 6, B) 축합반응(condensation re-

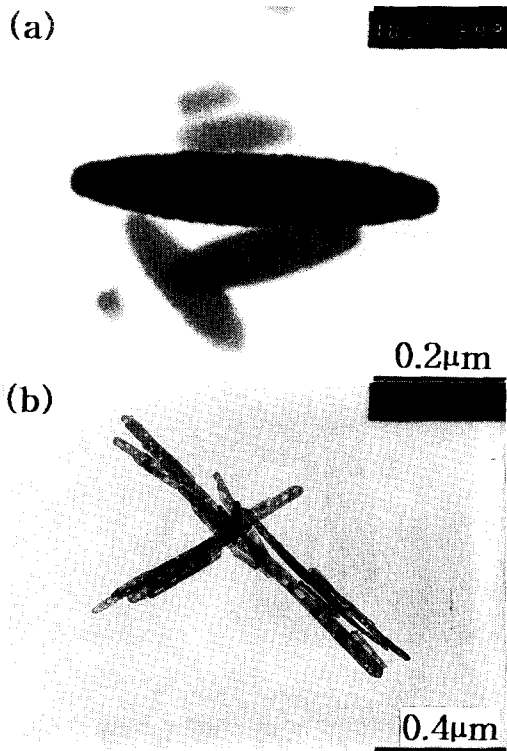


Fig. 7. TEM photographs of α -Fe₂O₃ particles formed by (a) hydrothermal process (b) conventional process.

action)의 진행으로 물분자를 탈리한 후 재배열(rearrangement)과정을 거쳐 결정 구조가 유사한(제이철 수산화물 구조는 산소 대신에 OH와 H₂O에 의해 부분적으로 치환된 α -Fe₂O₃와 동일한 산소 배열을 함) α -Fe₂O₃핵을 생성(Fig. 6, C)하게 될 것으로 사료된다. 이러한 반응 과정으로 생성된 α -Fe₂O₃핵의 특정 면에는 해당 흡착 면의 성장을 억제하는 작용¹³⁻¹⁶⁾을 가지고 있는 구연산 음이온 기(R-COO⁻)가 흡착(Fig. 6, C)되어 있게 된다. α -Fe₂O₃핵의 특정 면에 대한 구연산 음이온 기의 흡착 위치에 관해서는 명확히 판단할 수 없었지만 반응물의 염기도에 따른 생성물의 입자 형태 변화로부터 고려해 보면 매우 다양하게 나타날 것으로 사료된다. 이와 같이 특정 면에 구연산 음이온기가 흡착된 α -Fe₂O₃의 생성 핵은 제이철 수산화물을 성장의 source로하여 구연산 음이온기가 흡착되지 않은 면으로만 발달(Fig. 6, D)함으로써 침상형의 α -Fe₂O₃입자가 생성되어 지는 것으로 추측해 볼 수 있다. 상기와 같은 반응 기구는 본 저자들의 추측에

불과한 것이므로 차후 보다 명확한 반응 기구가 규명되어야 할 것이다.

입자 조직 관찰

수열반응법에 의해 수용액 중에서 직접 제조한 α -Fe₂O₃(pH 11)와 일반적인 제조법, 즉 습식산화법에 의해 제조된 제이철 수산화물(α -FeOOH, pH 11)을 대기 분위기중 500°C로 탈수하여 제조한 α -Fe₂O₃에 대한 입자 조직을 비교 관찰하였다. Fig. 7은 이들 생성물에 대한 고배율 확대 조직으로서 수열 반응 법으로 제조된 α -Fe₂O₃입자 내부에는 기공이 전혀 존재하지 않는 반면, 습식산화법에 의해 제조된 α -Fe₂O₃입자 내부에는 기공이 무수히 존재하는 porous한 조직을 나타내고 있음을 관찰할 수 있다. 수열 반응 법의 경우는 출발 물질로 사용한 수산화제이철 구조가 산소 대신에 OH와 H₂O에 의해 부분적으로 치환된 α -Fe₂O₃와 동일한 산소 배열을 하고 있기 때문에²⁹⁾ Fe(OH)₃에 포함되어 있는 물분자가 축합반응에 의해 이탈되어 α -Fe₂O₃로 결정화되기 때문에 입자 내부에 기공이 생성되지 않는다. 그러나 습식산화법에 의해 제조된 제이철 수산화물의 열처리에 의해 제조되는 α -Fe₂O₃는 제이철 수산화물의 결정 구조에 함유되어 있는 결정수의 이탈, 즉 물분자가 이탈한 위치에 기공이 생성, 잔존하게 되는 것이다. 이와 같이 입자 내부에 생성, 유도된 기공은 적정 열처리 조건으로 기공의 수는 감소시킬 수 있으나 완전한 소멸은 어려워 최종 자성 분말 입자 내부에 잔존하여 여러 가지 물성을 열화시키는 주요 원인으로 작용하게 된다⁹⁻¹⁰⁾. 따라서 수용액 중에서 직접 제조한 입자 내부에 기공이 없는 치밀한 조직의 α -Fe₂O₃를 자성 산화철의 전구체로 이용할 경우에는 자성 분말로서 우수한 특성을 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

결정 성장 조절제를 사용하여 수용액 중에서 직접 α -Fe₂O₃입자를 제조하였다. 반응 용액의 염기도에 따른 생성물의 입자 특성과 반응 기구, α -Fe₂O₃입자의 생성 과정과 침상형 입자의 생성 반응 기구에 대해 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) pH 9.0이하의 범위에서는 hexagonal형태, pH 10.75-11.75범위에서는 ellipsoidal 또는

rectangular 형태의 α -Fe₂O₃ 입자로 각각 생성되었으며, pH 12.50 이상에서는 침상형의 α -FeOOH 입자로 생성되었다.

2) pH 10.75-11.75 범위에서 생성된 생성물 용액의 염기도는 결정 성장 조절제의 해리에 의해 생성된 수산화 이온의 증가로 반응물 염기도에 비해 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

3) 결정 성장 조절제로 사용한 구연산은 제이철 수산화물에 구연산 음이온 기(R-COO⁻) 형태로 흡착되어 생성물인 α -Fe₂O₃ 입자의 형태를 침상형으로 유도하였다.

참 고 문 헌

1. 伊藤俊治, 遠藤一哉, 牧克己, 土阪彰, 鐵と鋼, **18**, 1035 (1976).
2. 加藤昭夫, 石松宏之, 陶山容子, 粉體および粉末冶金, **26**, 131 (1979).
3. 加藤昭夫, 徳永文博, 粉體および粉末冶金, **24**, 219 (1977).
4. 小尾達郎, 大久保武彦, 鐵と鋼, **70**, 1758 (1984).
5. 高田利夫, 化學と工業, **37**, 817 (1984).
6. 近藤正樹, 中島信顯, 平尺輝高, 粉體および粉末冶金, **29**, 236 (1982).
7. T. Misawa, K. Hashimoto and S. Shimodaira, Corrosion Sciences, **14**, 131 (1974).
8. 近藤正樹, 中島信顯, 渡部孝史, 三木康平, 平尺輝高, 住友重機械報, **25**, 40 (1977).
9. G. Bate, J. Appl. Phys., **53**(3), 2447 (1978).
10. T. Sueyoshi, J. Appl. Phys., **53**(3), 2570 (1982).
11. U. Schwertmann, Trans. Int. Congr Soil Soc., **9th**, 1, 645 (1968)
12. M. Ozaki, S. Kratochvil, E. Matijevic, J. Colloid Interface Sci., **102** (1), 146(1984).
13. S. Matsumoto, T. Koga, K. Fuksi, S. Nakstani, U.S Patent. No.4, 202, 871 (1980).
14. 松本清治, 小葉忠史, 深井清志, 中谷信也, 特公昭 **55**-4694(1980).
15. 松本清治, 小葉忠史, 深井清志, 中谷信也, 特公昭 **55**-22416(1980).
16. 松本清治, 小葉忠史, 深井清志, 中谷信也, 特公昭 **56**-17290(1981).
17. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, **2nd** ed., pp 307, National Association of Corrosion Engineers, USA(1974)
18. S. Mann, R.M. Cornell and U. Schwertmann, Clay Minerals, **20**, 255 (1985).
19. D.G. Lewis and U. Schwertmann, Clay and Clay Minerals, **27**, 195(1979).
20. R.P. King, Principle of Flotation, South African Institute of Mining and Metallurgy, p.53 (1978).
21. K. Othner, Encyclopedia of Chemical Technology, John & Sons, **3rd** ed., 4, 827 (1979).
22. R.E. Hamm, C.M. Shull, D.M. Grant, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 2111(1954).
23. J. Eisenlauer, E. Matijevic, J. Colloid and Interface Science, **75**(1), 199(1980).
24. J. Rubio, E. Matijevic, J. Colloid and Interface Science, **68**(3), 408(1979).
25. 信岡聰一郎, 工業化學雜誌, **68**(12), 2311 (1965).
26. R.M. Cornell, P.W. Schindler, Colloid & Polymer Sci., **258**(10), 1171(1980).
27. V. Arndt, IEEE Trans. Magn., **MAG-24** (2), 1796(1988).
28. R. Giovanoli, Polyhedron, **7**(5), 385 (1988).
29. W.R. Fischer, U. Schwertmann, Clay and Clay Minerals, **23**, 33(1975).