

비정질 수산화제이철로 부터 자기 기록 매체용 전구체인 헤마타이트 입자의 제조

변태봉 · 손진군

포항 산업 과학 연구원 자원활용팀
경북 포항시 효자동 산 32, 790-600

김태욱

부산대학교 무기재료공학과
부산시 금정구 장전동 산 30, 609-735

(1996년 4월 6일 받음, 1996년 8월 26일 최종수정본 받음)

자기 기록용 전구체에 적합한 침상형 α -Fe₂O₃ 입자를 수열반응법에 의해 수용액 중에서 비정질 수산화제이철로 부터 직접 제조하였다.

Ellipsoidal 또는 rectangular 형상의 α -Fe₂O₃ 입자는 열기도 10.75~11.75 범위에서 생성되었다. 구연산 농도가 증가함에 따라 침상 입자의 길이와 침상비는 점차 감소하였으며, 구연산 농도 1.5×10^{-4} mol 이상 일때는 침상형 α -Fe₂O₃ 입자로의 결정화가 저해되었다. 수열 반응 온도 140 °C에서 가장 침상성이 우수한 α -Fe₂O₃ 입자가 제조되었으며, 220 °C 이상에서는 침상형 입자의 생성을 기대할 수 없었다.

I. 서 론

최근 정보 산업화의 발달에 따라 보다 좁은 면적에 보다 많은 정보량을 기록 시킬 수 있는 고밀도 기록이 요구되어짐에 따라 이를 만족 시킬 수 있는 새로운 자성 재료의 개발과 기존 자성 재료의 특성 향상에 그 초점이 모아지고 있다. 새로운 자기 기록용 자성 재료로서는 철미립자, 바륨페라이트와 같은 산화물 자성 재료를 비롯하여 코발트 크롬증착, 스퍼터박막 등에 의한 박막재료들이 개발되었으나 새로운 재료 개발에 따른 hardware의 개발 및 적용성등에 관한 문제점으로 인해 일부는 실용화되어 있지만, 그 보급률은 극히 한정되어 있는 상태이다. 한편, 기존 자성 재료의 특성 향상에 대해서는 테이프 노이즈 저감을 위한 입자의 미립화와 기록 밀도 향상에 필요하고 보자력화를 위한 입자 형태 변화, 즉 미립이면서도 침상비가 큰 입자인 스핀들 형태(spindle-type)의 입자 개발에 목표를 두고 여러 가지 새로운 제조 방법들이 검토되고 있다.

현재 공업적으로 이용되고 있는 자성 산화철의 제조 공정은 침전산화법 [1, 2]으로 입자의 형상 이방성으로 부터 유래되는 자기적 특성을 이용하는 것으로서, 침상 결정 상태인 함수 산화철, 즉 게타이트(goethite: α -FeOOH) 또는 레피도크로사이트(lepidocrocite: γ -FeOOH)를 전구체(precursor)로 하고 그 결정형핵을 이용

하는 방법이다. 즉 침상수산화철(α -FeOOH, γ -FeOOH)을 약 500 °C의 열처리리에 의해 먼저 탈수시켜 α -Fe₂O₃로 변환 시킨 후 수소 분위기 중에서 약 300~500 °C로 환원하여 Fe₃O₄나 Fe 미립자로 제조하거나 또는 Fe₃O₄를 300 °C 이하의 대기 분위기 중에서 산화 반응시켜 γ 산화철로 제조하게 된다. 이와 같은 일련의 열처리 공정에 의해 제조되는 자성 산화철은 열처리 첫 단계인 탈수 공정에서 함수 산화철의 결정수 이탈에 의해 입자 내부에 기공이 생성되어 최종 자성 분말 입자 내부에 그대로 잔존하여 자기적 특성을 열화 시키는 하나의 원인으로 작용하게 된다 [3, 4]. 즉 자성 산화철 입자 내부의 기공 주변에는 내부 자극이 형성 되게 되고 이것이 반자장(demagnetizing field)의 원인으로 작용하여 자성 입자의 자기적 특성을 감소시킬 뿐 아니라 자성 도료화시 기공주변의 표면자극이 생성된 부분에 흡인력이 작용하여 다수의 입자가 집합되어 응집체를 형성함으로써 입자의 분산 특성을 감소시키는 등의 여러 가지 문제점을 유발시키게 된다 [5]. 이와 같이 침전산화법에 의해 제조되는 산화철 자성 분말 입자 내부의 기공 생성에 관한 문제점을 해결하기 위해 열처리 온도의 엄밀한 설정, 분위기의 미세 조절, 전구체인 함수 산화철에 소결 방지제의 피착 등과 같은 조작으로 어느 정도는 해결되었지만 근본적인 문제는 여전히 남아 있는 상태이다. 이러한 입자 내부의 기공 존재로 야기되는 문제점을 해결하기 위해 입자 내부

에 기공 생성을 유도하는 탈수 공정을 거치지 않고 수용액 중에서 직접 침상 α -Fe₂O₃ 을 제조하는 방법이 1968년 U. Schwertmann 등이 [6] 토양 화학 분야의 연구에서 수산화제이철 콜로이드의 알카리성 슬러리를 구연산 존재 하에서 80~90 °C 의 온도로 장시간 유지하는 것에 따라 침상의 α -Fe₂O₃ 나 수지상의 α -Fe₂O₃ 또는 α -FeOOH 입자가 혼재, 생성 한다는 것을 보고한 이래 Matsumoto 등은 [7, 9] 수열반응법을 도입하여 용액 내에서 직접 입자 내부에 기공이 존재하지 않는 침상형 α -Fe₂O₃를 제조하는 제법을 확립하고, 이 침상 α -Fe₂O₃ 입자를 전구체로 하는 γ 산화철의 제법을 N. P (Non-Polar or Non-Pore) 공정이라 하고 그 제품을 NP- γ 산화철로 명명하였다 [5]. 또한 Ozaki 등은 [10, 11] 염화제이철 수용액의 강제 가수분해 반응에 의해 스핀들 형태 (spindle-type)의 α -Fe₂O₃ 입자의 제조 공정을 검토한 바 있다. 이러한 제조 공정에 의해 수용액 중에서 직접 제조되는 α -Fe₂O₃ 입자는 입자 내부에 기공이 생성되지 않을 뿐 아니라 가지상 (dendrite)이 없는 균일한 입자로 생성되므로 자성 산화철의 전구체로 사용하면 기록 밀도와 밀접한 관계가 있는 보자력 특성이 향상되고 자성도로 화시 첨가제로 사용되는 결합제와 분산제의 양을 저감시킬 수 있다는 경제적인 잇점도 가지게 된다 [3, 4, 12]. 또한 이와 같은 잇점을 가진 자성 산화철을 오디오 테이프에 이용하면 우수한 출력 (excellent output), 높은 신호/잡음비 (high S/N ratio), 넓은 주파수대에서의 응답성 (wide frequency response), 양호한 전사 특성 (better print-through)이 기대되며, 비디오테이프에 적용할 경우에는 우수한 영상 (excellent picture quality), 컴퓨터, 디스크에 이용할 경우에는 고밀도 기록 등이 가능하게 되는 것으로 알려져 있다 [5].

수열반응법에 의한 침상 α -Fe₂O₃의 직접적인 제조에 관해서는 이미 Matsumoto 등이 제조 공정을 확립하여 제품으로까지 실용화한 바 있으나 그 연구에 대한 내용은 모두 Know-how로 되어 있을 뿐만 아니라 [7, 8, 9] 기초적 연구 내용에 대해서는 문헌상에 자세한 보고가 거의 되어 있지 않은 상태이다.

따라서, 본 연구에서는 수열반응법에 의해 자성 산화철의 전구체로 사용 가능한 침상형 α -Fe₂O₃ 입자를 비정질 수산화제이철로부터 직접 제조하는 기초적 연구 단계로서, 수열 반응 조건, 특히 생성물의 입자 특성에 중요한 영향을 미치는 반응 용액의 염기도, 구연산의 농도, 수열 반응 온도 등에 따른 생성물의 입자 특성을 조사하고 그에 따른 생성물의 반응 기구를 고찰하였다.

II. 실험 방법

시료의 제조 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 0.4 mol 농도 염화제이철 용액 (FeCl₃·6H₂O, Shinyo사, 1급) 300 ml에 당량비 (2NaOH / Fe⁺³) 3에 해당되는 3.6 mol 농도의 알카리 용액 (NaOH, Hayashi사, 특급) 100 ml를 첨가하고, 교반속도 500 rpm으로 5분간 혼합하여 수산화제이철 침전물을 제조하였다. 수산화제이철 침전물 제조시 알카리로부터 혼입된 염을 약 80 °C의 열수를 이용하여 충분히 수세, 제거한 후 여과하여 수산화제이철 케이크를 얻고, 이를 350 ml의 증류수에 투입, 교반하여 재분산으로 슬러리화 하였다. 수산화제이철 슬러리를 교반하면서 적정량의 구연산 (C₆H₈O₇·H₂O, Shinyo사, 특급) 이 첨가된 수용액 50 ml을 첨가한 후 교반하면서 알카리 용액을 적가하여 반응 용액의 염기도를 조절하였다. 소정의 염기도로 조절된 수산화제이철, 구연산, 알카리가 혼합된 3성분 공존 슬러리 약 480 ml를 수열반응기 (Parr사, Model No. 4571)에 넣어 밀폐시킨 후 100 rpm으로 교반 하면서 승온하여 일정 온도와 자연 발생적 압력 하에서 수열 반응시켰다. 반응 완료 후 생성물을 수세, 여과, 건조하여 시료 분말을 제조하였다.

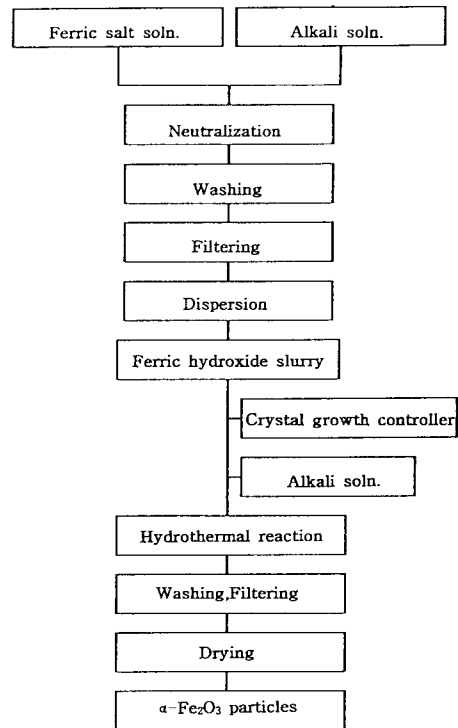


Fig. 1 Experimental procedure.

반응 용액 및 생성물 용액의 염기도 측정은 유리 전극이 부착된 pH meter (Hanna, Model HI8424)를 이용하여 측정하였고, 시료 분말의 결정상은 Cu를 target으로 한 X선회절 (Rigaku사, Geigerfiex D/max-IIIC)을 이용하여 조사, 분석하였다. 입자 형상과 크기는 투과 전자 현미경 (Jeol사, Jem-200CX)으로 관찰하였으며, 침상형 입자의 입도는 투과 전자 현미경에 의해 관찰된 수개의 입자에 대해 장축과 단축의 평균값으로부터 구하고, 이로부터 침상비 (aspect ratio)를 계산하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 출발 물질의 특성 조사

일반적으로 수산화 제이철의 생성은 제이철염 수용액의 가열에 의한 가수분해 반응과 알칼리 첨가에 의한 중화 반응에 의해 이루어지며, 가수분해 반응으로 제조된 생성물은 비교적 결정화가 잘 일어난 상태로 제조되지만 중화 반응에 의하면 거의 비결정질 상태로 생성되어지는 것으로 알려져 있다 [13, 14].

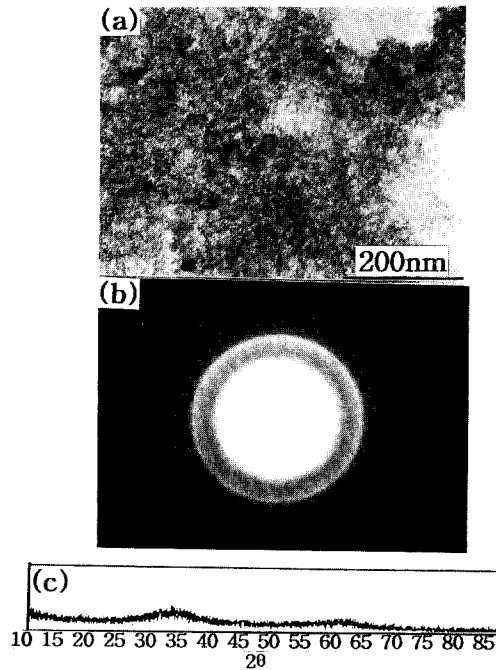


Fig. 2 TEM photographs of ferric hydroxide, (a) bright field image (b) electron diffraction pattern (c) XRD pattern

Fig. 2는 본 반응계인 제이철염 수용액의 중화 반응에 의해 제조된 수산화 제이철 침전물에 대한 전자현미경 관찰과 X-ray 분석 결과를 나타낸 것으로서 입자 형태 및 크기는 (a)에 나타난 명시야상에서 볼수 있듯이 무정형으로서 평균입경 약 50~100 Å 정도의 초미립성들로 생성되어 서로 응집된 상태로 존재하고 있음을 관찰할 수 있다. 이와 같은 생성물의 결정 상태는 (b)에 나타난 전자 회절 모양 관찰 결과 비정질의 대표적인 링회절환들로 분석되었고, 또한 (c)에 나타난 건조 분말에 대한 X선회절 도형 분석 결과에서 회절각 (2θ) 약 30~50° 부근과 55~70° 부근에 두개의 매우 넓은 피크만이 나타나는 것으로 판단해 보아 비결정질 상태로 존재하고 있음을 확인할 수 있었다.

2. 반응물 염기도의 영향

소정의 염기도로 조절된 반응 용액을 수열 반응 온도 160 °C (약 74psi), 구연산 농도 5×10^{-5} mol, 반응시간 1시간으로 하여 제조한 생성물의 특성을 Table. 1에 나타내었으며, 투과 전자 현미경 관찰 결과를 Fig. 3에 각각 나타내었다. 이들 분석 결과에서 나타난 염기도 변화에 따른 생성물의 대표적인 특성을 요약하면 다음과 같다.

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

pH 9.0~10.5 범위에서 제조된 시료는 수산화제이철 침전물과 유사한 검붉은 갈색을 띠었으며, 생성물 용액의 pH는 6.96~9.70으로 반응물 pH에 대비해 감소하였고, 입자 형태는 무정형 또는 구상으로 관찰되었으며, 결정 구조는 amorphous-like한 α -Fe₂O₃로 확인되었다.

pH 10.75~11.0 범위에서 제조된 시료는 연붉은 색상을 띠었으며, 생성물 용액의 pH는 11.12~11.51로 반응물의 pH에 대비해 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 생성물의 입자 형태 및 결정 구조는 ellipsoidal 형상 또는 rice grain 형태의 α -Fe₂O₃로 관찰되었으며, 반응물의 pH 증가에 따라 생성물의 입자 길이 및 침상비는 증가하는 경향을 나타내었다.

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

pH 12.0~12.25 영역에서는 rectangular, sphere, 침

상형태들의 입자가 혼재하는 α -Fe₂O₃, α -FeOOH의 혼합상으로 생성되었으며, 반응물의 pH가 증가함에 따라 침상형의 입자 혼합비가 점차 증가되는 경향을 나타내었다. pH 12.50에서 제조된 시료의 색상은 노란색을 띄었으며, 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 고려되어야 하는 철-물계의 평형, 산화 전위-염기도 상태도 [15]로부터 기본적인 반응 진행 상태를 고려해 볼 수 있다.

Reactant pH	Products				
	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	2.42	"	"	"	"
7.0	2.62	"	"	"	"
8.0	5.35	"	"	"	- 0.04 μ m
9.0	6.96	reddish brown	shapelessness	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: 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.-acil.	α -Fe ₂ O ₃ + α -FeOOH	
12.25	12.31	reddish yellow	acil.-rectan.-sphere	α -FeOOH+ α -Fe ₂ O ₃	
12.50	12.42	yellow	acicular	α -FeOOH	L: 0.66 μ m, L/W: 19:1

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

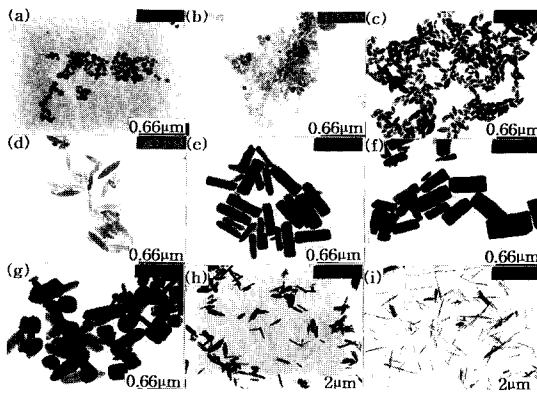


Fig. 3 TEM photographs of samples formed with pH of reactants.

- (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

Fig. 4는 수용액 중에서 존재 가능한 철이온의 종류 및 존재 영역을 나타내고 있다. 존재 가능한 철이온의 종류는 매우 다양하여 제 1 철인 경우는 염기도 10.5 부근을 기

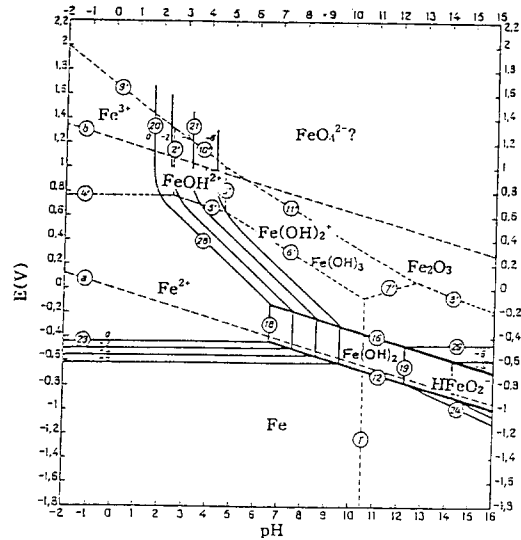
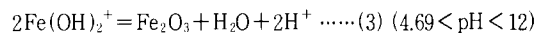
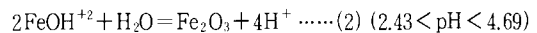
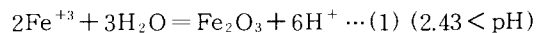


Fig. 4 Potential-pH equilibrium diagram for the system iron-water, at 25 °C (considering as solid substance only Fe, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, and Fe₂O₃)

준으로 Fe⁺²(ferrous ion)와 HFeO₂⁻(dihypoferrite ion) 형태의 두 이온종으로 존재하고 있다. 한편 본 반응계에서 사용한 제이철은 강산성 영역에서는 Fe⁺³(ferric ion, pH < 2.43), 염기도 2.43에서 4.69사이에서는 FeOH⁺²(ferric ion), 염기도 4.69~12사이의 영역에서는 Fe(OH)₂⁺(ferric ion), 그리고 Fig. 4에는 표시되어 있지 않지만 염기도 12 이상의 영역에서 존재하는 Fe(OH)₄⁻(ferric ion) 형태 [16, 17]와 같은 제 2 철이온 및 착이온 형태 등으로 다양하게 존재한다. 제이철 이온들이 수용액 중에서 고상의 Fe₂O₃로 석출되는 반응은 염기도에 따라

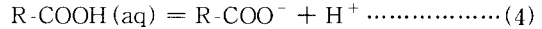


각각 (1), (2), (3)식과 같이 진행되어질 것이다. 반응이 진행되는 동안의 과정은 전체적인 계의 평형 상태에

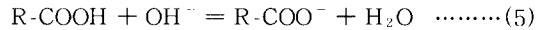
도달하려는 과정으로 진행되어지며, 염기도에 따른 용존 이온들간의 평형 상태는 극히 짧은 시간 내에 도달하게 되는것으로 알려져있다. 따라서 염기도에 따른 반응 용액 내의 용존이온은 Fig. 4에 나타난 평형 상태에 매우 근접한 상태로 존재할 것으로 생각할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 철-물계의 평형 상태도 [15]에 근거하여 반응 용액의 염기도에 따른 생성물의 반응 기구를 고려하였다. 본 연구의 실험 대상은 반응물의 염기도가 pH 3.0 이상 이므로 상기에 나타난 (2)와 (3)식에 따라 진행될 것으로 사료된다. 즉 이러한 반응은 반응 완료후 생성물 용액 내의 수소이온 농도가 증가되는 반응으로서, 생성 산화철 입자가 hexagonal 형태로 제조되어지는 것이 일반적인 현상이며, 생성물 용액의 pH 감소를 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 3.0~8.0 범위에서 제조된 시료의 입자 형태는 구연산이 첨가되었음에도 불구하고 hexagonal 형태로, pH 9.0~10.5 범위에서는 amorphous-like 한 α -Fe₂O₃로 각각 생성되었으며, 생성물 용액의 pH는 반응물 pH에 대비해 감소하는 현상을 나타내었다. 상기 pH 3.0~10.5 범위에서 나타난 실험 결과는 구연산이 반응에 관여하지 않는 상기 (2), (3) 반응식으로부터 예상되는 최종 생성물의 pH 저하 및 생성물 입자 형태의 특성과 유사한 결과를 나타내었다. 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 수산화 제이철 침전물과 착화합물을 형성하지 못하였기 때문인 것으로 사료된다. 즉 결정 성장 조절제로 사용한 구연산은 hydroxy-carboxylic acid 계의 지방산으로서 pKa (이온화 상수) 약 4.7를 나타내는 약산이며, 용액중의 R-COO⁻ 이온과 R-COOH 농도는 용액의 pH에 의존하

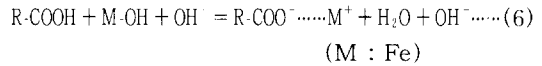
고, 이러한 지방산의 완전한 해리는 pH 10 이상의 알카리 영역에서 이루어진다는 사실 [18]로 부터 짐작해 볼 수 있다. 지방산이 수용액 중에서 이온화(ionization) 되는 반응은



(4)식 처럼표기할 수 있으나 일반적으로 지방산은 물에 대해 불용성인 관계로 수용액 중에서는 사실상 상기 (4)식과 같은 지방산의 이온화 반응은 기대할 수 없다. 그러나 알카리 물질과 반응하면 적정 염기도 이상에서



(5)식과 같이 R-COO⁻ 와 물을 형성하게 되는 완전한 이온화 반응이 진행되어지는 것으로 알려져 있다 [19]. 따라서 본 반응계에서는 알카리 첨가에 의한 적정 염기도 이상에서 결정 성장 조절제로 첨가한 약산의 구연산이 상기 (5)식과 같이 완전하게 이온화되어 반응물인 수산화 제이철, 즉 금속 수산화물과



(6)식과 같은 약산과 강염기로 이루어진 반응에 의해 수용액 중에 수산화 이온 농도를 증가시키는 반응으로 진행되어 평형에 도달하게 될 것으로 사료된다. 즉 구연산은 적정 염기도 이상에서 R-COO⁻ 형태로 해리 되어 반응 용액 중에서 양(+)으로 대전하고 있는 철이온들과 착화합물을 형성 [20, 21] 하게 되며, 그 결과 용액 내의 수산기 이온 농도를 증가 시키게 된다. 따라서 적정 염기도 이상에서 철이온들과 착화합물을 형성하게 되는 구연산 음이온(R-COO⁻)이 생성물의 입자 형태를 침상 형태로 유도하는 작용을 하게 될 것으로 사료된다. 한편 pH 3.0~10.5 범위에서 나타난 실험 결과와는 대조적으로 pH 10.75~11.75 범위에서 제조된 시료의 입자 형태는 ellipsoidal 또는 rectangular 형상이며, 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 되어 상기 (6)식에 나타난 바와 같은 구연산 음이온과 철이온간에 착화합물을 형성하여 반응에 참여함으로써 나타난 결과로 사료된다. pH 12 이상에서는 rectangular, sphere, 침상형 등이 공존하는 α -Fe₂O₃와

α -FeOOH의 혼합상으로 생성되었다. 이는 염기도 증가에 따라 철이온에 대한 구연산 음이온(R-COO⁻)과 OH⁻ 이온과의 경쟁으로 인해 철이온과 구연산 음이온간의 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 α -FeOOH 결정이 단일상으로 생성되고 있는데 이것은 상기 pH 범위에서 존재하는 제이철 착이온이 Fe(OH)₄⁻ 음이온 형태 [16, 17]로 존재하기 때문에 구연산 음이온과 착화합물을 형성할 수 없는 이온종으로서 다른 생성 반응 기구에 의해 침상형의 α -FeOOH가 생성된 것으로 사료된다. 즉 pH 12 이상에서 염기도 증가에 따라 침상형 α -FeOOH의 혼재 그리고 α -FeOOH의 단일상으로 생성되는 반응은 α -FeOOH 생성에 가장 적합한 성장 단위(growth unit)로 알려져 있는 Fe(OH)₄⁻ 이온종 [16]의 용해도가 염기도 증가에 따라 점차 증가 [17]됨으로써 Fe(OH)₄⁻ 의 용해에 의해 새롭게 생성된 용존 Fe⁺³ 이온들이 결정화되는 소위 용해 및 재석출(dissolution and reprecipitation) 과정을 통해 침상 형태의 α -FeOOH 결정으로 생성되어진 것으로 사료된다.

3. 구연산 농도의 영향

구연산은 hydroxy-carboxylic acid 계로서 반응물에 공존하여 반응에 참여할 때 생성되는 α -Fe₂O₃의 결정 형상을 hexagonal plate로 부터 침상 형태로 변화 시켜 주는 역할을 하는 결정 성장 조절제로 알려져 있다 [22]. 결정 성장 조절제라함은 생성물의 특정 결정면에 우선적으로 흡착하여 그 면의 성장을 억제함으로써 다른 면으로의 성장을 유도하는 작용기를 가진 물질을 의미하는 것이다 [12].

본 절에서는 반응물에 첨가되는 구연산의 농도가 최종 생성물의 결정 상과 입자 형태에 미치는 영향을 검토하기 위해 제이철 수용액의 농도를 0.4 mol, 반응물의 염기도를 pH 11.0, 반응 온도 및 시간을 160 °C, 1시간으로 고정시키고 구연산 농도 (구연산 mol / Fe(g)) 변화에 따른 생성물의 특성을 조사하였다.

구연산 농도 변화에 따라 제조된 생성물의 염기도, 색상, 입자 특성을 Table. 2에 요약하여 나타내었다. 제조된 생성물은 구연산 농도에 따라 염기도, 색상, 입자 형태, 입자크기등 매우 다양한 특성을 나타내고 있으며, 특히 구연산 농도가 1.5 × 10⁻⁴ mol 일 때는 amorphous-like한 α -Fe₂O₃가 생성되어 졌다.

Fig. 5는 구연산 농도 변화에 따른 생성물의 입자 형태

변화를 관찰한 결과로서, 구연산을 첨가하지 않고 제조한 생성물은 입자 크기가 0.2~0.3 μm 정도에 이르는 구상의 입자만으로 생성되었으며, 구연산 농도 1 × 10⁻⁵ mol 인 경우에는 rectangular 형상과 구상의 입자가 혼재하여 생성되었음을 관찰할 수 있다. 그리고 구연산 농도가 증가하여 3 × 10⁻⁵~9 × 10⁻⁵ mol 범위에서 제조된 시료는 ellipsoidal (rice grain) 형상으로 생성되었으며, 상기 농도 범위에서 제조된 입자는 Fig. 6에 나타난 생성 입자의 특성에서 확인되는 바와 같이 구연산 농도가 증가할 수록 생성 입자의 장축 길이는 점차 감소하는 반면 폭방향은 거의 일정하여 입자의 침상비가 점차 감소하는 경향을 나타내고 있다. 구연산 농도가 1 × 10⁻⁴ mol로 증가되었을 경우에는 ellipsoidal (rice grain) 형태의 입자는 소량 관찰되고, 구연산을 첨가하지 않고 제조한 시료의 경우와 유사

Citric acid(mol/Fe(g))	Products				
	pH	Color	Particle shape(TED)	Crystal structure(XRD)	Particle size(TED)
0	11.70	red	sphere	α -Fe ₂ O ₃	0.2-0.3μm
1X10 ⁻⁵	11.72	dull red	rectangular, sphere	-	L:0.3μm, L/W:2
3X10 ⁻⁵	11.73	"	ellipsoidal	-	L:0.3μm, L/W:5:1
5X10 ⁻⁵	11.75	"	"	-	L:0.24μm, L/W:4:1
7X10 ⁻⁵	11.75	"	"	-	L:0.2μm, L/W:3,3:1
8X10 ⁻⁵	11.85	"	"	-	L:0.17μm, L/W:3:1
1X10 ⁻⁴	11.80	"	ellipsoidal, sphere	-	L:0.17μm, L/W:2:1
1.5X10 ⁻⁴	10.21	reddish brown	shapelessness	amorp. like α -Fe ₂ O ₃	-
2X10 ⁻⁴	9.90	"	"	"	"

Table. 2 Properties of products formed with citric acid concentration.

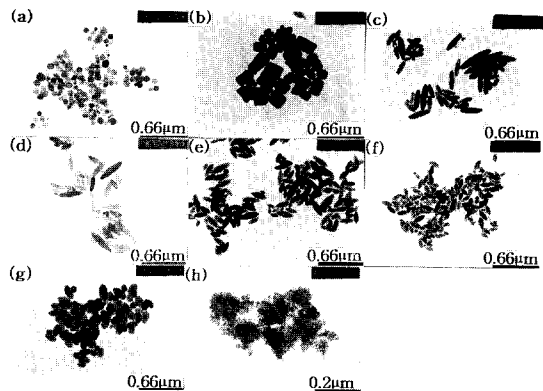


Fig. 5 TEM photographs of samples formed with citric acid concentration.

- (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

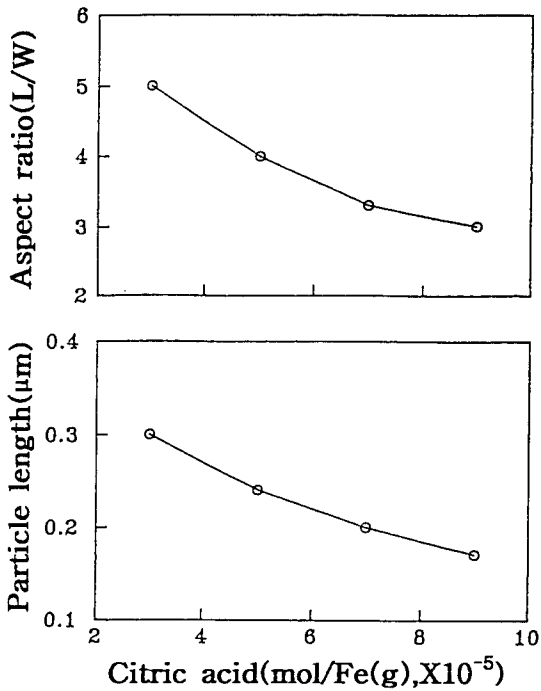


Fig. 6 Variation of particles length and aspect ratio of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ formed with citric acid concentration.

한 약 $0.1 \mu\text{m}$ 이하의 구상 또는 육각 형상 입자들이 다수 생성되어 혼재하고 있음을 관찰할 수 있다.

구연산과 같은 결정 성장 조절제에 의한 침상 형태 결정의 생성 기구는 수산화 제이철 콜로이드에 의해 먼저 미세한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 핵정이 발생하고 이 핵의 특정면, 즉 hexagonal plate의 지름 방향인 a면에 결정 성장 조절제의 작용기가 우선 흡착하여 성장을 억제하기 때문에 두께 방향, 즉 c면으로 성장된다는 생성 반응 기구 [7, 8, 9]를 고려해 볼 때, 구연산 농도가 1×10^{-5} mol 정도에서는 일차적으로 생성되는 모든 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 핵정의 특정 면에 구연산이 균일하게 흡착되지 못하는 결과를 초래하게 되므로 구연산이 흡착된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 핵정에서는 특정 면으로의 성장이 일어난 rectangular 형상 입자가 생성되고 그렇지 못한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 핵정 입자는 구형에 가까운 입자들로 생성되어진 것으로 사료된다. 구연산 농도 $3 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-5}$ mol 범위에서는 구연산 농도가 증가함에 따라 생성물 입자의 폭방향은 일정한데 반해 길이 방향이 점차 감소하는 것은 구연산 농도의 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 작용하였기 때문에 나타난 결과로 사료된다. 상기와 같은 고려는 구연산 농도가 조금더 증가된 1×10^{-4} mol 일 때 제조된 입자 형상들이 점차 구상에 가까운 입자들로 생성되고, 1×10^{-5} mol 일 때는 구연산의 고유 작용인 결정 성장 조절제로서의 효과를 전혀 기대할 수 없는 결과로부터 추측할 수 있을 것으로 판단되나 이의 명확한 원인에 대해서는 차후 규명할 예정이다.

4. 수열 반응 온도의 영향

제이철 수용액의 농도를 0.4 mol, 반응 용액의 염기도를 pH 11.0, 구연산의 농도를 5×10^{-5} mol, 반응시간 1 시간으로 고정시키고 수열 반응 온도에 따른 생성물의 결정상 및 입자 형태의 변화를 조사하고 그 결과를 Table. 3에 요약하여 나타내었다. 제조된 생성물은 수열 반응 온도에 따라 입자 형상, 크기 등이 다양하게 나타나고 있으며, 특히 반응 온도 80 °C에서 제조된 생성물은 amorphous-like한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 거동을 나타내었다. Fig. 7은 이들 생성물의 XRD 분석 결과로서 수열 반응 온도 80 °C에서 제조된 시료의 경우는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 결정의 상대 강도 (relative intensity (I/I_0))가 강하게 ($I/I_0 = 100, 50$) 나타나는 회절각 (2θ) 33~35° 부근에 넓은 피크를 나타내었고, 또한 회절각 62~64° 부근에도 이와 유사한 피크를 나타내었으며, 100 °C 이상에서 제조된 시료들은 모두 결정성이 좋은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 생성되었음을 알 수 있다. 80 °C에서 제조된 생성물이 상기와 같은 X-ray 회절 특성을 나타내는 것은 Fig. 8에 나타난 명시야상 (bright field) 및 암시야상 (dark field) 과 제한 시야 회절 모양으로부터도 짐작할 수 있다. 즉 Fig. 8의 (a)는 (c)의 명시야상에서 관찰되는 검은 반점으로 부터 얻어진 제한 시야 회절 모양으로서 여러개의 회절링으로 이루어져 있는데, 이들은 각각 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 결정의 (220) (300) (018) (202)

Reaction temp. (°C)	Products				
	pH	Color	Particle shape (TEM)	Crystal structure (XRD)	Particle size (TEM)
80	10.92	reddish brown	shapelessness	amorph. like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-
100	11.44	red	rectangular	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$L: 0.48 \mu\text{m}, L/W: 2.5:1$
140	11.42	dull red	acicular	"	$L: 0.72 \mu\text{m}, L/W: 8:1$
180	11.51	"	ellipsoidal	"	$L: 0.4 \mu\text{m}, L/W: 4.7:1$
180	11.78	"	"	"	$L: 0.28 \mu\text{m}, L/W: 3.7:1$
220	11.62	"	"	"	$L: 0.21 \mu\text{m}, L/W: 3:1$
280	11.90	"	ellipsoidal like	"	$L: 0.21 \mu\text{m}, L/W: 1.1:1$
300	11.30	"	rectangular like	"	$L: 0.3 \mu\text{m}, L/W: 8:1$

Table. 3 Properties of products formed with reaction temperature.

(110) 면에 해당되는 회절환들로 확인되었으며, (b)에 나타난 암시아상에서 관찰되는 하얀 반점은 (a)의 (300) 면에서 회절 되어 나오는 비교적 구형에 가까운 수십~수백 Å 정도 크기의 α -Fe₂O₃ 상에 해당되는 입자들로 생각된다. 이러한 입자들은 수십 Å 정도 크기의 수산화 제이철 출발 물질 입자들이 반응 온도 상승과 더불어 입자간의 응집 (aggregation) 과 축합반응 (condensation) 의 진행으로 물분자의 내부 탈수반응 (internal dehydration) [23, 24] 에 의해 일차적으로 생성되어진 α -Fe₂O₃ 의 핵정에 해당되는 입자들로 고려된다. 이와 같이 수십~수백 Å 정도 크기의 미립자 핵생성에 기인한 결정성 저하 [25] 로 Fig. 7 과 같은 X-ray 회절 특성을 나타내게 된 것으로 사료된다.

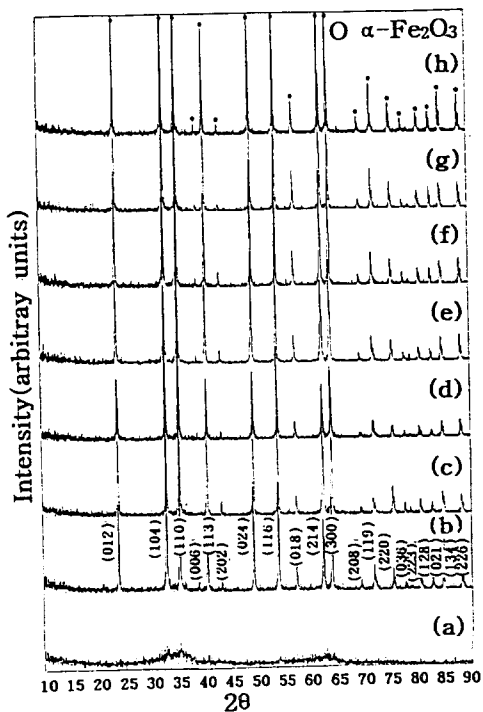


Fig. 7 XRD patterns of samples formed with reaction temperature.

- (a) 80 °C (b) 100 °C (c) 140 °C (d) 160 °C
 (e) 180 °C (f) 220 °C (g) 260 °C (h) 300 °C

Fig. 9는 수열 반응 온도 변화에 따른 입자 형상 변화를 관찰한 것으로서, 반응 온도 140 °C에서 제조된 생성물은 입자 길이 약 0.7 μm, 침상비 약 8인 양호한 침상 입자 특성을 나타내었고, 반응 온도 상승과 더불어 침상 입

자의 길이 및 침상비는 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 수열 반응 온도 220 °C 이상이 되면 구형에 가까운 입자들의 생성이 현저하게 되고, 300 °C에서 제조된 시료는 입자 성장이 현저한 조대한 입자로 생성되었다. 수열 반

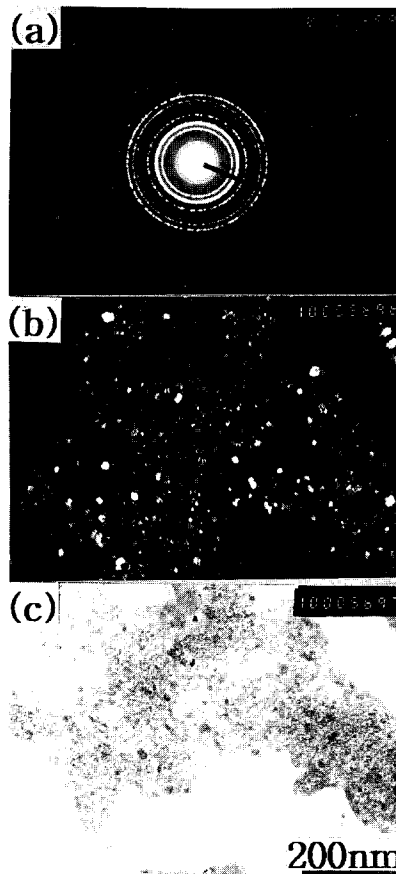


Fig. 8 TEM photographs of samples formed at 80 °C, (a) selected area diffraction pattern (b) dark field image (c) bright field image

응 온도 220 °C 이상에서 구형에 가까운 입자들의 생성이 현저하게 되는 것은 수열 반응 온도 상승에 따라 구연산의 열분해 반응이 점차적으로 진행됨으로써 본 반응계에서 침상 형태 결정으로의 생성을 유도하는 구연산의 작용 [9, 26] 이 점차 미약하게 되는 것에 기인하는 것으로 사료된다. 이는 구연산이 대기 분위기 중에서는 약 250 °C 부근에서 열분해 [5, 7] 되기 시작하지만 본 반응계와 같은 수증기압을 동반하는 반응에서는 이보다 낮은 온도에서 열분해 되기 시작할 것으로 고려되기 때문이다. 따라서 양호한 침상 형태의 α -Fe₂O₃ 입자를 제조하기 위한

수열 반응 온도는 약 140~180 °C 범위가 적정한 것으로 판단된다.

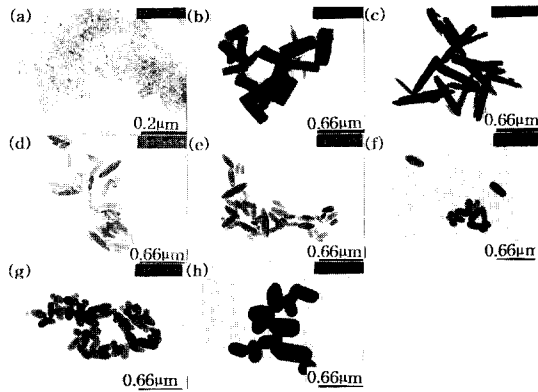


Fig. 9 TEM photographs of samples formed with reaction temperature.

(a) 80 °C (b) 100 °C (c) 140 °C (d) 160 °C
(e) 180 °C (f) 220 °C (g) 260 °C (h) 300 °C

IV. 결 론

수열반응법에 의해 자기 기록용 전구체에 적합한 침상형 α - Fe_2O_3 입자를 비정질 수산화제이철로 부터 직접 제조하는 과정에 있어서 반응 용액의 염기도, 구연산 농도, 수열 반응 온도가 생성물의 입자 특성에 미치는 영향과 그에 따른 생성물의 반응 기구를 조사, 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 염기도 10.75~11.75 범위에서 ellipsoidal 또는 rectangular 형상의 α - Fe_2O_3 입자를 제조할 수 있었다.
2. 구연산 농도가 증가함에 따라 침상 입자의 길이와 침상비는 점차 감소하는 경향을 나타내었으며, 구연산 농도 1×10^{-4} mol 이상일 때는 침상형 α - Fe_2O_3 입자로의 결정화가 저해되었다.
3. 수열 반응 온도 140 °C에서 가장 침상성이 우수한 α - Fe_2O_3 입자를 제조할 수 있었으며, 220 °C 이상에서는 침상형 입자의 생성을 기대할 수 없었다.

참고 문헌

[1] 高田利夫, 化學と工業, **37**(12), 817(1984).
[2] 杉本光男, 化學裝置, **3**, 52(1985).
[3] R. J. Pollard and A. H. Morrish, IEEE Trans. Magn., **MAG-23**, 42(1987).
[4] A. R. Corradi, S. J. Andress, J. E. French, G.

Bottoni, D. Condolfo, A. Cecchetti and F. Masoli, IEEE Trans. Magn., **MAG-20**, 33 (1984).
[5] 松本清治, 色材, **57**(11), 602(1984).
[6] U. Schwertmann, W. R. Fischer and H. Papendorf, Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., **1**, 645(1968).
[7] S. Matsumoto, T. Koga, K. Fuksi, S. Nakstani, U. S. Patent. No. 4, 202, 871(1980).
[8] 松本清治, 小葉忠史, 深井清志, 中谷信也, 特公昭 55-4694(1980).
[9] 松本清治, 小葉忠史, 深井清志, 中谷信也, 特公昭 56-17290(1981).
[10] M. Ozaki, S. Kratochvil and E. Matijevic, J. Colloid Interface Sci., **102**(1), 146(1984).
[11] M. Ozaki and E. Matijevic, J. Colloid Interface Sci., **107**(1), 199(1985).
[12] V. Arndt, IEEE Trans. Magn., **MAG-24**, 1796 (1988).
[13] 岡本祥一, 近桂一郎, マグネットセラミックス, 技報堂, 東京(1985) pp. 214-230.
[14] U. Schwertmann and R. M. Cornell, Iron Oxides in the Laboratory, New York(1991) pp. 89-94.
[15] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, 2nd ed., National Association of Corrosion Engineers, USA(1974) pp. 307-321.
[16] S. Mann, R. M. Cornell and U. Schwertmann, Clay Minerals, **20**, 255(1985).
[17] D. G. Lewis and U. Schwertmann, Clay and Clay Minerals, **27**, 195(1979).
[18] R. P. King, Principle of Flotation, South African Institute of Mining and Metallurgy, pp. 53(1978).
[19] K. Othner, Encyclopedia of Chemical Technology, John & Sons, 3rd ed., **4**, 827(1979).
[20] R. E. Hamm, C. M. Shull and D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 2111(1954).
[21] J. Rubio and E. Matijevic, J. Colloid and Interface Science, **68**(3), 408(1979).
[22] R. M. Cornell and U. Schwertmann, Clay and Clay Minerals, **27**, 402(1979).
[23] R. Giovanoli, Polyhedron, **7**, 385(1988).

- [24] R. M. Cornell, R. Giovanoli and W. Schneider, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **46**, 115(1989).
[25] 加藤誠軌, 内田老鶴圃, (1989) pp. 200-219.
[26] R. M. Cornell and P. W. Schindler, *Colloid & Polymer Sci.*, **258**, 1171(1980).

The Formation of Hematite as Precursor for Magnetic Recording Media from Amorphous Ferric Hydroxide

Tae-Bong Byeon and Jin-Gun Sohn

Resources Utilization Team,

Research Institute of Industrial Science & Technology

P. O. Box 135, Pohang Korea. 790-600

Tae-Ok Kim

Department of Material Science and Engineering,

Pusan National University, Pusan 609-735

(Received 6 April 1996, in final form 26 August 1996)

Needle-like α -Fe₂O₃ particles as precursor for magnetic recording media were prepared directly from amorphous ferric hydroxide in the aqueous solution by hydrothermal reaction.

Ellipsoidal or rectangular α -Fe₂O₃ particles were formed in the range of pH 10.75~11.75. The length and acicularity of α -Fe₂O₃ particles were decreased gradually with increasing of citric acid concentration. The formation of needle-like α -Fe₂O₃ particles was inhibited above citric acid concentration of 1.5×10^{-4} mol. We can synthesize α -Fe₂O₃ particles with the most superior acicularity at 140 °C and can not expect a good needle-like particles above 220 °C.