

α -FeOOH 입자의 산화침전반응에 대한 침전제의 영향

천재기, 이석희, 구수진*

부경대학교 공과대학 화학공학부, *부경대학교 대학원 화학공학과
(2002년 8월 25일 접수, 2002년 9월 일 최종본 접수)

The Effect of Precipitants on the Oxidative Precipitation of α -FeOOH Particles

*Jae-kee Cheon, Seok-Hee Lee, Su-Jin Koo**

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University

*Dept. of Chemical Engineering, Graduate School of Pukyong National University

(Received 25 August 2002, in final form September 2002)

Abstract

The effect of various precipitants on the sizes and the shapes was investigated using a scanning electron microscopes when the α -FeOOH particles prepared by the method of aerial oxidative precipitation from the ferrous sulfate solution.

The products were obtained homogenous and needle-like α -FeOOH particles of submicron size. The growth time of particles was delayed a case of K_2CO_3 and Na_2CO_3 to another precipitants.

It was able to know that the control of the sizes of α -FeOOH particles was possible in a selection of an appropriate precipitants after due considerations of the shape and the growth of particles.

1. 서 론

산화철 안료는 그 화학적 조성과 결정입자의 구조에 따라서 색상 및 물리적 특성이 구분되며, Fe_2O_3 는 red, $\alpha\text{-FeOOH}$ 는 yellow, $\gamma\text{-FeOOH}$ 는 orange, Fe_3O_4 는 black 색상을 나타낸다. 산화철 안료는 방청용, 선박용, 컨테이너용, 교량하저부 용도의 페인트 안료로 쓰이는 외에도 촉매, 촉매 담체, 충전제, 응집제 등으로 산업적 용도가 넓다.

특히, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 정보화 시대의 도래로 인하여 정보를 기억, 저장할 수 있는 고성능의 자기기록용 소재(세라믹스 자기테이프)로써 대량 생산의 필요성이 커짐에 따라서 $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 원료로 하는 고품질의 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 대한 중요성이 증대되고 있다.^{1,2)}

자기기록용 산화철의 제조는 FeSO_4 를 NaOH 로 중화, 산화, 침전하여 $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 만들고, 이것을 열분해시켜 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 제조한다. 이것을 환원하면 자성을 띄는 Fe_3O_4 로 변화되며, 이것을 다시 산화하면 전도성은 낮으면서 자성을 띄는 미세한 침상입자의 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 제조된다.³⁻⁵⁾ $\alpha\text{-FeOOH}$ 는 주로 제1철염(ferrous sulfate)의 공기산화침전반응(aerial oxidative precipitation)인 습식법에 의하여 제조한다. 공기산화침전반응으로 생성되는 산화철은 pH, 온도 및 침전제인 알칼리의 종류와 산화 조건에 따라서 $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, $\delta\text{-FeOOH}$, Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성된다.^{6,7)}

Schewertmann등⁸⁾은 습식법으로 $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 제조할 때 산화철 입자의 형태학적 구조와 화학적 조성의 조절을 연구하였다. Domingo⁹⁾와 Rodriguez¹⁰⁾는 황산제일철의 산화과정인 $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 생성경로가 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 생성 및 용해, $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 결정입자의 생성과 성장과정으로 일어난다고 보고하였다. $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 의 합성에서는 황산제일철, 염화제일철 등 제일철염과 NaOH , Na_2CO_3 등 알칼리 침전제가 중요한 원료가 된다.

본 연구는 공기산화침전반응으로 $\alpha\text{-FeOOH}$ 입자를 제조할 때 입자크기와 형상에 미치는 알칼리 침전제들의 영향을 고찰하였다. 실험에 사용한 알칼리 침전제는 KOH , NaOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaHCO_3 , KHCO_3 , LiOH 및 Li_2CO_3 이며, 입자의 형상과 크기 및 성분분석은 주사전자현미경(SEM) 및 X-선 회절분석장치(XRD)를 이용하였다.

2. 실 험

2-1 시약 및 분석기기

본 실험에서 사용한 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 는 일본 Junsei Chemicals의 특급시약, 침전제로

사용한 KOH, NaOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaHCO_3 , KHCO_3 , LiOH, Li_2CO_3 는 일본 Shinvo Pure Chemicals의 특급시약을 사용하였다.

입자분석은 SEM (Model: S-2400, Hitachi Co., Japan)과 XRD (Model: X' Pert-MPD, Phillips Co., Netherlands)를 이용하였다.

2-2 합성 방법

실험에서 사용한 합성 장치는 교반기가 부착된 1L 용량의 pyrex glass 3-necks flask를 이용하였다. 반응용액의 pH 변화는 Titroprocessor (M 686-Titroprocessor, Metrohm, Swiss)를 이용하여 자동 기록하였다.

용존산소에 의한 부반응을 방지하기 위하여 물은 초순수를 사용하였으며, 반응계와 공기와의 접촉을 차단하기 위하여 질소 기체 충전하에서 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 농도는 1M, 알칼리 침전제 농도는 0.5M이 되게 혼합하여 반응온도를 일정하게 유지한 후 일정한 유속으로 공기를 유입하며 산화침전반응을 시작하여 pH 변화가 일어나지 않을 때까지 반응을 진행시켰다. pH 변화가 없는 반응평형에 도달하면 millipore filter로 여과하여 초순수로 세척한 후 상온으로 유지되는 항온조에서 24시간 이상 건조시킨 후 SEM과 XRD로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 α -FeOOH 입자의 생성과 성장반응

α -FeOOH 입자의 생성 및 성장과정에 대한 반응시간에 따른 pH의 변화를 실험한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보이는 바와같이 α -FeOOH 입자의 생성 및 성장과정은 5단계로 구분되어진다.

구간A에서는 FeSO_4 와 KOH의 반응으로 생성된 $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ 에서 방출된 Fe^{2+} 가 산화되어 Fe^{3+} 로 되어 생성된 입자는 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 의 형태로 되며, 이것은 Fe^{2+} 및 OH와 반응하여 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 혼합형태로 변화됨으로 pH가 서서히 낮아지고 있음을 보인다. 구간B에서는 Fe^{2+} 의 급격한 산화가 일어나 α -FeOOH 입자가 생성되며, 산화에 의해서 pH가 급격하게 낮아지는 경향을 보이고 있다. 구간C에서는 생성된 α -FeOOH와 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 에 의해 방출된 OH^- 와 Fe^{2+} 의 산화에 의해서 pH가 낮아지는 것이 서로 상쇄되어 pH가 서서히 변화되며, 산화에 의해서 생성된 α -FeOOH 입자 밀도의 증가로 반응계의 점도가 증가하였다. 구간D에서는 생성된 α -FeOOH 입자의 계속적인 산화로 성장하는 단계이며, 유리된 Fe^{2+} 가 모두 산화됨으로 급격하게 pH가 낮아지고 있다.

구간E에서는 성장된 입자가 완전히 숙성되는 단계임을 보이고 있다.

이러한 실험결과는 Domingo⁹⁾와 Rodriguez¹⁰⁾의 연구 결과와 잘 일치하였으며, 각 단계에서 얻어진 α -FeOOH 반응물의 SEM 촬영사진을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보이는 바와같이 α -FeOOH 입자의 생성 및 성장과정이 5단계로 구분되어 진행됨을 알 수 있으며, 각 단계에서 반응이 진행됨에 따라서 pH가 낮아지며 결정입자의 형상이 구상형 입자에서 침상형 입자로 변화됨을 알 수 있다.

반응에서 얻어진 결정입자의 XRD 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. XRD 분석결과 생성된 입자의 크기는 1 μ m 이하의 균일한 침상형의 α -FeOOH 입자인 것으로 확인되었다.

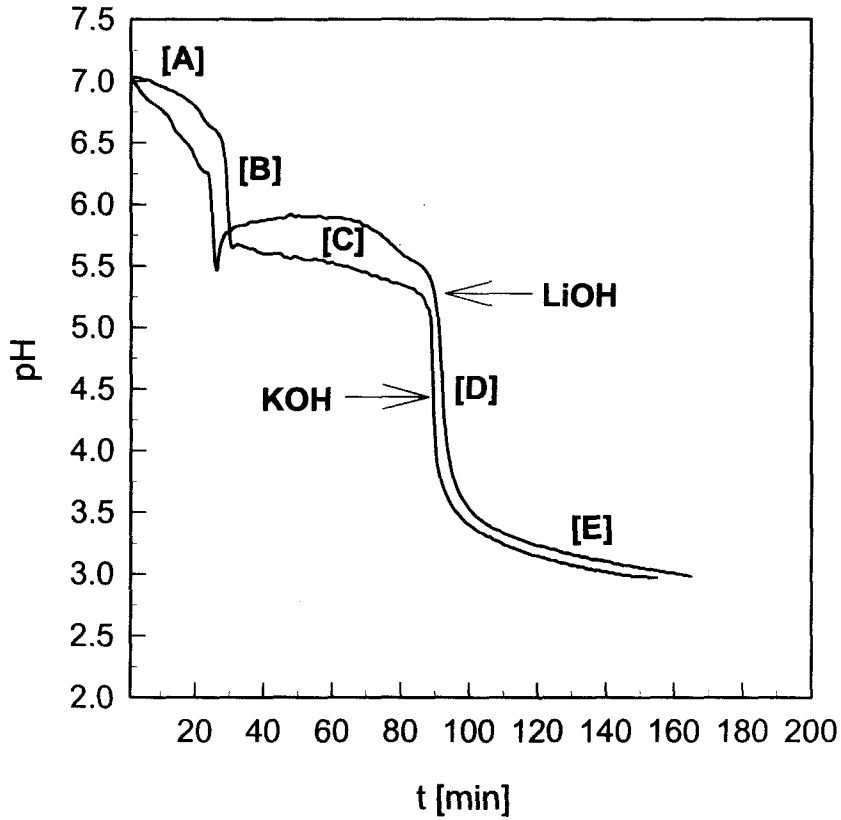


Fig. 1. The pH drift vs. time for α -FeOOH particles formation and growth at conditions of air flow rate=4L/min and T=40°C.

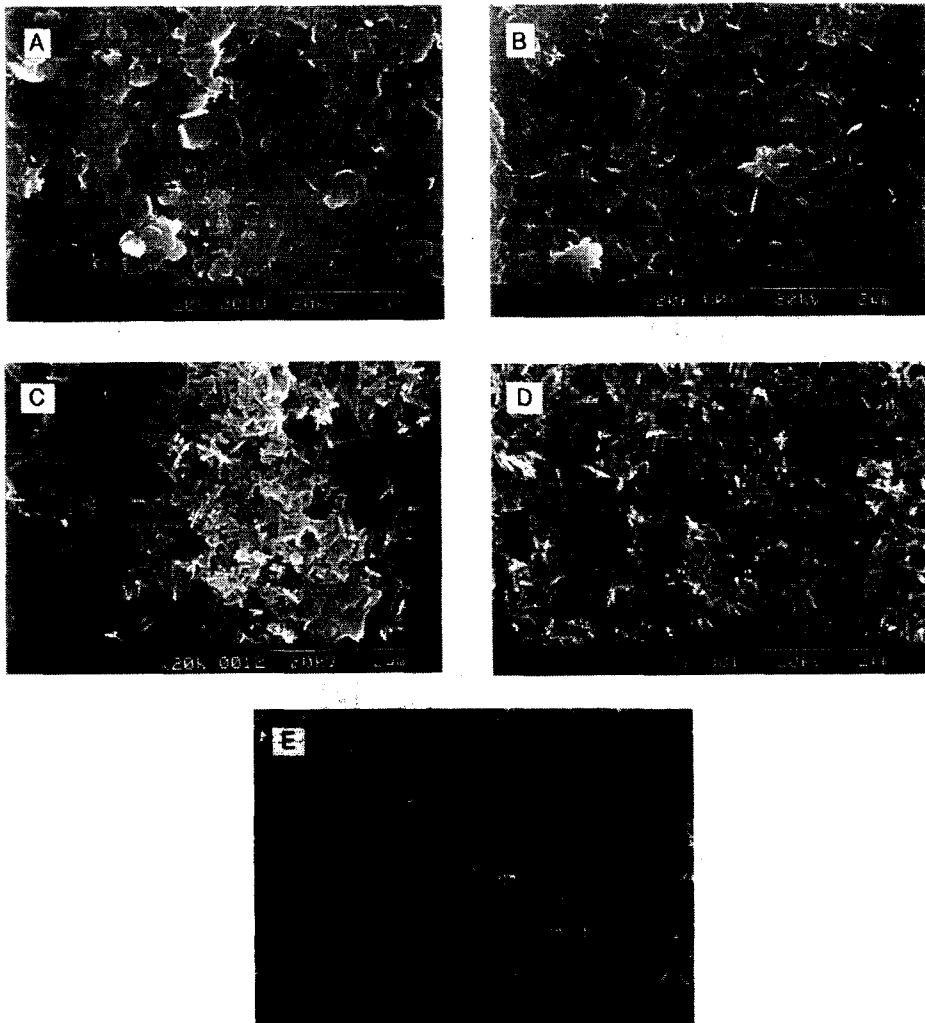


Fig. 2. SEM images of particles at conditions of air flow rate=4L/min and T=40°C. (A: pH=7.0, B: pH=6.5, C: pH=5.45, D: pH=4.5, E: pH=3.1)

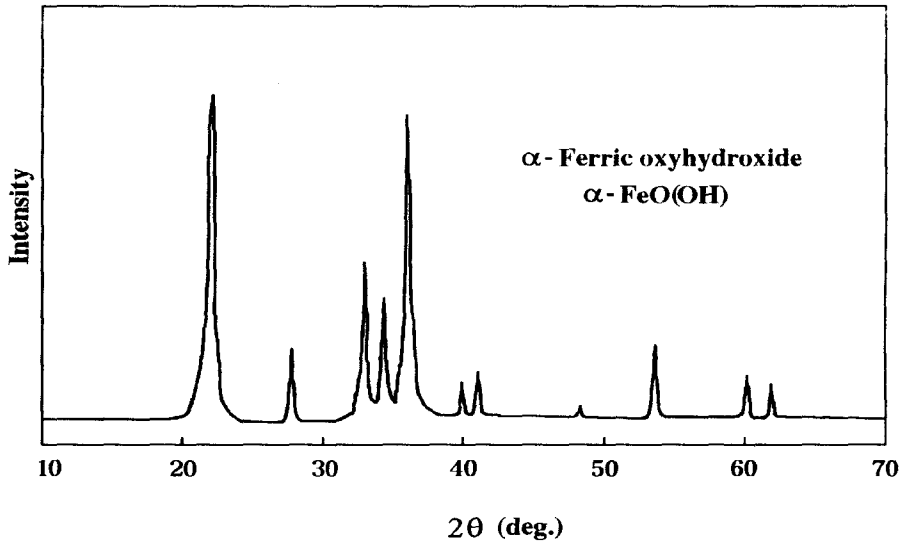


Fig. 3. Representative XRD pattern for α -FeOOH particles using KOH precipitant at conditions of air flow rate=4L/min and T=40°C.

3-2 α -FeOOH 입자크기에 대한 침전제의 영향

α -FeOOH 입자의 생성 및 성장과정에 대한 침전제 종류의 영향을 고찰하기 위하여 알칼리 침전제로써 KOH, NaOH, K_2CO_3 , Na_2CO_3 를 사용한 결과를 Fig. 4에 나타내었고, LiOH, Li_2CO_3 , $KHCO_3$, $NaHCO_3$ 를 사용한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4와 Fig. 5에서 보이는 바와같이 산화침전 단계는 침전제 종류에 관계없이 같은 양상의 단계를 나타내고 있으나, 침전제에 따라서 생성된 α -FeOOH 입자의 OH^- 방출과 Fe^{2+} 와의 반응으로 인한 pH의 변화가 없는 구간C의 반응시간은 차이를 나타내고 있다.

반응으로 얻어진 산화철의 SEM 촬영결과를 나타낸 Fig. 6과 Fig. 7에서 보는바와 같이 결정입자는 모두 $1\mu m$ 이하의 균일한 침상형이지만 KOH, NaOH, LiOH, Li_2CO_3 , $NaHCO_3$, $KHCO_3$ 침전제에 의해서 생성된 결정입자의 크기는 K_2CO_3 , Na_2CO_3 침전제에 의해 생성된 입자의 크기보다 감소되었다. 이러한 현상은 구간C의 결정성장시간의 차이에 따른 결과로 추정된다.

침전제 영향의 실험결과 자성체인 γ - Fe_2O_3 의 전구물질이 되는 α -FeOOH 입자의 크기는 $0.7\mu m$ 이하의 것이 요구됨으로 적절한 침전제를 선택하면 생성되는 α -FeOOH 입자의 크기 조절이 가능함을 알 수 있다.

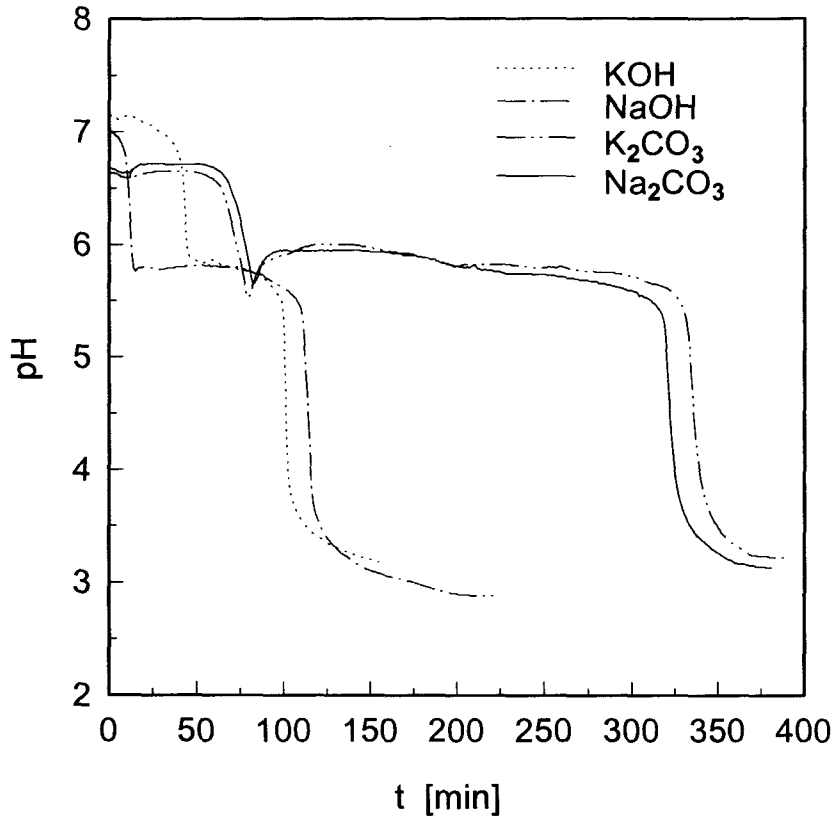


Fig. 4. The pH drift vs. time for various kinds of precipitants at air flow rate=4L/min and T=40°C.

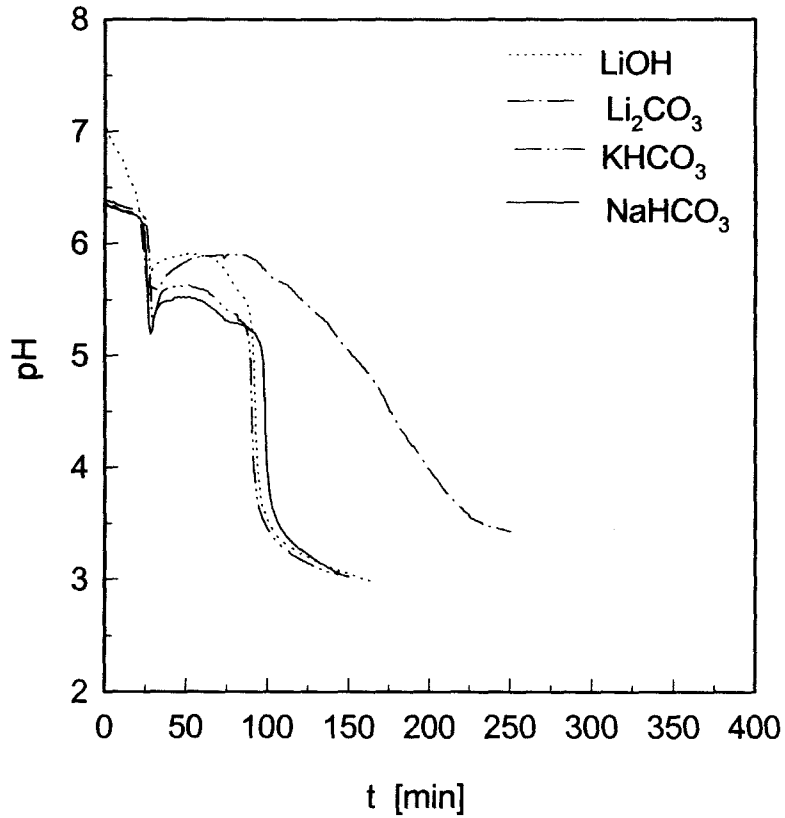


Fig. 5. The pH drift vs. time for various kinds of precipitants at air flow rate=4L/min and T=40°C.

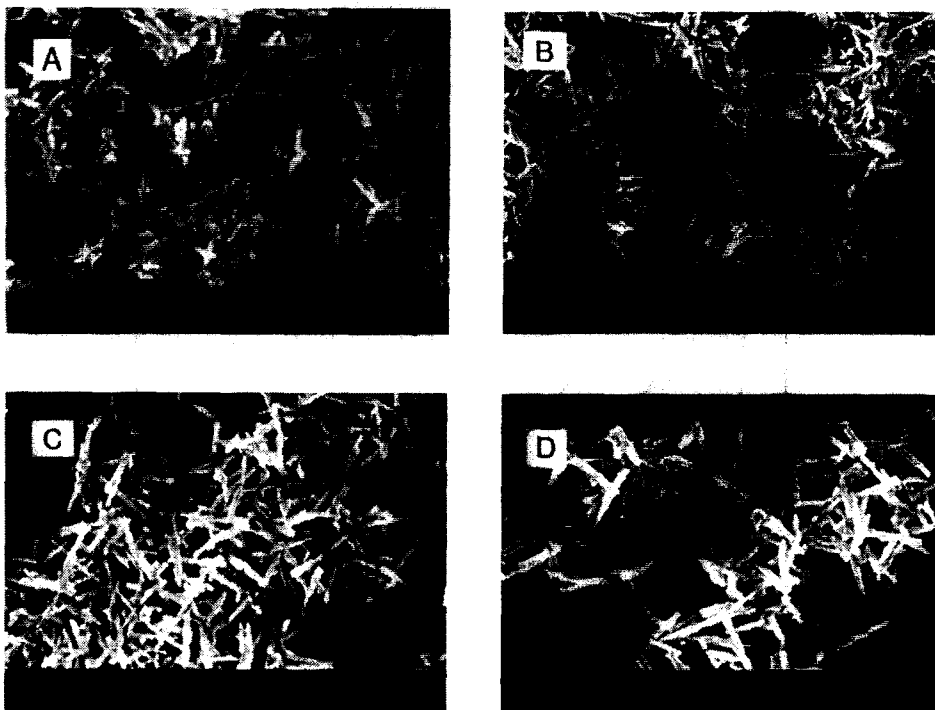


Fig. 6. SEM images of α -FeOOH particles for various precipitants at conditions of air flow rate=4L/min and $T=40^{\circ}\text{C}$. (A: KOH, B: NaOH, C: Na_2CO_3 , D: K_2CO_3)

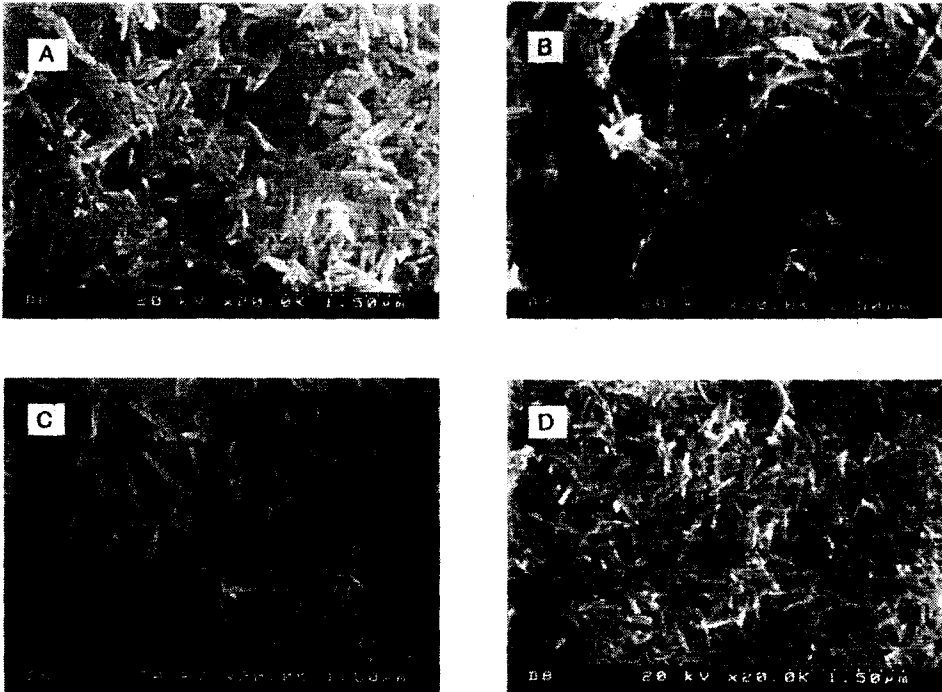


Fig. 7. SEM images of α -FeOOH particles for various precipitants at conditions of air flow rate=4L/min and T=40°C. (A: LiOH, B: Li_2CO_3 , C: NaHCO_3 , D: KHCO_3)

4. 결 론

황산제일철 용액으로부터 공기산화침전반응에 의하여 α -FeOOH 입자를 제조할 때 결정입자의 크기에 미치는 알칼리 침전제 종류의 영향을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) α -FeOOH 입자의 생성과 성장과정은 침전제의 종류에는 무관하게 반응이 단계적으로 진행되며 $1\mu\text{m}$ 이하 크기의 균일한 침상형 결정입자가 생성되었다.
- 2) 산화침전과정의 단계에서 KOH, NaOH, LiOH, Li_2CO_3 , NaHCO_3 , KHCO_3 를 침전제로 사용한 경우 K_2CO_3 , Na_2CO_3 를 침전제로 사용한 경우일 때 보다 생성된 입자의 길이가 감소되었다. 이것은 결정성장시간의 차이에 따른 것으로 추정된다.
- 3) 침전제 영향의 실험결과 적절한 침전제를 선택하면 생성되는 α -FeOOH 입자의 크기 조절이 가능함을 확인하였다.

참 고 문 헌

- (1) E. Matijevic, *Acc. Chem. Res.*, **22**, 14 (1981).
- (2) Stinson, *C&EN*, **9**, 26 (1982).
- (3) W. Feitknecht and W. Michaelis, *Helv. Chim. Acta.*, **45**, 212 (1962).
- (4) G. W. Van Oosterhout, *Acta Cryst.*, **13**, 932 (1960).
- (5) R. J. Atkinson, A. M. Posner and J. P. Quirt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2371 (1968).
- (6) Riederer and Josef, *Deut. Farben-Z.*, **23**(12), pp. 569~577 (1969).
- (7) B. Gillot, *J. Solid State Chem.*, **113**(1), pp. 163~167 (1994).
- (8) U. Schewertmann, *Iron Oxides the Laboratory*, Weinheim, VCH (1991).
- (9) C. Domingo, *Solid State Ionics*, **59**, pp. 187~195 (1993).
- (10) C. Rodriguez, *Colloids Surf.*, **79**(23), pp. 177~189 (1993).