

유기금속 전구체로부터 초미립 Fe₂O₃ 분말의 저온 합성

김정수 · 김익범 · 강한철 · 홍양기

동양화학(주) 중앙연구소

(1992년 9월 21일 접수)

Low-Temperature Preparation of Ultrafine Fe₂O₃ Powder from Organometallic Precursors

Jeong Soo Kim, Ik Beom Kim, Han Chyul Kang, Yang Ki Hong

Oriental Chemical Industries, Research Center

(Received September 21, 1992)

요 약

초미립 산화철 분말 γ -Fe₂O₃와 α -Fe₂O₃를 유기금속 화합물을 열분해하여 제조하였다. 분말 제조는 유기금속 전구체 Fe(N₂H₃COO)₂(N₂H₄)₂ (A)와 N₂H₅Fe(N₂H₃COO)₃·H₂O (B)의 열분해 및 산화과정으로 이루어진다. 유기금속 전구체 A와 B는 철 2가 이온과 hydrazinocarboxylic acid의 반응에 의하여 합성하였으며, 정량분석과 적외선 분광기로 확인하였다. 열분해 과정은 DTA-TG로 관찰하였다. 산화철 분말은 전구체를 대기중에서 200°C와 600°C에서 1시간 30분 열처리하여 얻을 수 있다. 그 결과 얻은 분말의 결정상은 γ -Fe₂O₃와 α -Fe₂O₃이었다. 입자 모양은 구형에 가까운 모양이었고 0.1 μ m 이하의 크기를 갖고 있었다. 전구체 A와 B로부터 제조한 γ -Fe₂O₃ 분말의 자기적 성질은 각각 보자력이 234 Oe, 포화 자화는 64.26 emu/g, 잔류 자화는 23.59 emu/g이었고, 또한 24.1 Oe, 47.27 emu/g, 3.118 emu/g이었다. 그리고 A와 B로부터 제조한 α -Fe₂O₃ 분말에서는 각각 1,494 Oe, 0.4862 emu/g, 0.1832 emu/g와 1,276 Oe, 0.4854 emu/g, 0.1856 emu/g이었다.

ABSTRACT

Ultrafine iron oxide powder, γ -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃, were prepared by the thermal decomposition of organometallic compounds. The formation process of powder includes the thermal decomposition and oxidation of the organometallic precursors, Fe(N₂H₃COO)₂(N₂H₄)₂ (A) and N₂H₅Fe(N₂H₃COO)₃·H₂O (B). The organometallic precursors, A and B, were synthesized by the reaction of ferrous ion with hydrazinocarboxylic acid, and characterized by quantitative analysis and infrared spectroscopy. The mechanistic study for the thermal decomposition was performed by DTA-TG. The iron oxide powder was obtained by the heat treatment of the precursors at 200°C and 600°C for half an hour in air. The phases of the resulting product were proved γ -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ respectively. The particle shape was equiaxial and the particle size was less than 0.1 μ m. Magnetic properties of the γ -Fe₂O₃ powder obtained from A and B was 234 Oe of coercivity, 64.26 emu/g of saturation magnetization, 23.59 emu/g of remanent magnetization and 24.1 Oe, 47.27 emu/g, 3.118 emu/g respectively. The value of α -Fe₂O₃ powder was 1,494 Oe, 0.4862 emu/g, 0.1832 emu/g and 1,276 Oe, 0.4854 emu/g, 0.1856 emu/g respectively.

1. 서 론

산화철, 특히 γ -Fe₂O₃ 분말은 그 자기적 특성 때문에 자기 테이프나 자기 디스크 등의 자기 기록 매체로 가장 많이 쓰이는 중요한 재료이며¹⁾, 또한 가연성 가스에 대한 가스 감응성 때문에 가스 감지소자의 원료 등으로 그

용도가 광범위하게 사용되고 있다²⁾. 그리고 α -Fe₂O₃ 분말은 대표적인 산화철계 안료 및 전자용 세라믹의 원료로 사용되고 있다³⁾.

일반적으로 Fe₂O₃ 분말은 다음과 같이 제조되고 있다³⁾. 먼저 γ -Fe₂O₃ 분말은 첫째 α -FeOOH 침전 형성, 둘째 α -FeOOH에서 α -Fe₂O₃로 탈수, 셋째 α -Fe₂O₃를 Fe₂O₃로

환원하는 과정, 낮은 Fe_3O_4 에서 $\gamma-Fe_2O_3$ 로 산화하는 과정으로 제조되어진다. 그리고 각 제조 과정은 $\gamma-Fe_2O_3$ 분말의 자기적 특성에 많은 영향을 끼친다. 또한 $\alpha-Fe_2O_3$ 분말은 $\alpha-FeOOH$ 나 Fe_3O_4 분말을 열처리하거나 또는 철염 수용액에서 직접 침전물로 제조한다. 그리고 Fe_2O_3 분말의 위와 같은 제조방법은 산업적 응용성 때문에 많은 연구가 진행되었지만 새로운 제조방법에 관한 연구는 아직껏 보고된 바 없다⁴⁾.

최근의 분말 제조는 일반적인 방법 외에 여러가지 다른 방법으로 시도되고 있다. 즉, 졸-겔법, 무기 고분자의 열분해법, 수열 합성법, 기상 반응법, 유기금속 화합물 열분해법 등이 연구되고 있다⁵⁻⁸⁾. 여러가지 제조법 중에서 유기금속 화합물 열분해법은 미세하고 균일한 분말을 얻을 수 있으며 상대적으로 저온에서 제조할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 그러나 주로 사용되는 전구체인 carbonate, oxalate, citrate 등의 착물은 열분해시 탄소가 산화물내에 잔류하는 문제점이 있다⁹⁾. 최근에 보고된 hydrazine 유도체를 리간드로 갖는 착물은 열분해시 산화물내 탄소의 잔류를 극복할 수 있으며 또한 hydrazine 유도체 리간드가 열분해 과정에서 연료로 작용하여 탄소를 주로 포함하는 착물에 비하여 보다 저온에서 분말을 제조할 수 있는 방법으로 그 중요성이 보고되었다¹⁰⁾.

Macek 등은¹¹⁾ transition metal hydrazinocarboxylate 착물의 유도체가 열분해되면 열분해 잔유물이 대응하는 transition metal oxide임을 보고하였으며, Patil 등과 Heintz 등은 hydrazinocarboxylate 착물 유도체를 열분해하여 금속산화물 분말의 제조 가능성을 보고하였다^{12,13)}. 따라서, 본 연구에서는 ferrous hydrazinocarboxylate 착물 유도체 중에서 $Fe(N_2H_3COO)_2(N_2H_4)_2$ (A)와 $N_2H_4Fe(N_2H_3COO)_3 \cdot H_2O$ (B) 착물을 합성하고 이들 화합물을 저온에서 열분해하여 초미립의 $\gamma-Fe_2O_3$ 및 $\alpha-Fe_2O_3$ 분말을 제조하였다. 또한 분말 생성 과정을 관찰하기 위해서 착물의 열분해 과정을 살펴보았으며, 제조된 Fe_2O_3 분말의 자기적 특성을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시약

리간드 및 착물의 합성에 사용된 시약은 Hydrazine Monohydrate(Wako Chem. Co., 98%), Ammonium Carbonate(Junsei Chem. Co., EP grade), Ferrous Sulfate Heptahydrate(Hanawa Chem. Co., GR grade)이었다. 분석에 사용된 시약은 KIO_3 (Wako Chem. Co., 99.96%),

$K_2Cr_2O_7$ (Junsei Chem. Co., 99.98%)이었다.

2.2. 측정 및 분석

합성된 리간드 및 착물의 조성은 정량분석에 의하여 확인하였다. Hydrazine 양은 Andrews 조건에서 0.05 M KIO_3 로 적정하여 구할 수 있었고¹⁴⁾, 착물의 ferrous 이온양은 0.01 N $K_2Cr_2O_7$ 로 적정하여 구하였다. 또한 리간드 및 착물의 확인은 적외선 분광기로 행하였다. 이때 적외선 스펙트럼은 Analect사 fx-6160 모델의 FT-Infrared Spectroscopy를 사용하여 KBr Pellet법으로 얻었다.

리간드 및 착물이 열분해하는 과정은 Rigaku Denki사 TAS-100 모델의 DTA-TG를 사용하여 관찰하였으며, 실험은 4~5 mg의 시료를 승온속도 $10^\circ C/min$ 로 행하였다.

분말 제조를 위한 착물의 열처리는 대기중에서 $200^\circ C$ 와 $600^\circ C$ 에서 1시간 30분 행하였으며, 열분해하여 제조된 분말의 생성상은 $CuK\alpha$ 선을 광원으로 35 KV-20 mA 출력조건으로 X-선 회절 분석기(D/MAX-III, Rigaku Denki)를 사용하여 관찰하였다. 분말의 입자크기와 형태는 투과전자현미경(CM30, Philips)을 200 KV로 사용하여 관찰하였고, 관찰 시료는 생성된 분말을 분산매로 에탄올을 사용하여 초음파 세척기로 분산시켜서 준비하였다. 그리고 열분해하여 제조된 $\gamma-Fe_2O_3$ 및 $\alpha-Fe_2O_3$ 분말의 자기적 특성은 Vibrating Sample Magnetometer (VSM-P7, Toei)로 측정하였다.

2.3. 리간드 및 착물 합성과 분말 제조

2.3.1. N_2H_3COOH 의 합성

N_2H_3COOH 의 합성은 기존의 보고에 따라서 두가지 경로로 합성하였으며, 합성 과정은 Fig. 1과 같다^{12,15)}. 첫째 방법은 3-neck flask에 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 용액을 교반하면서 CO_2 가스를 넣어준다. 약 3시간 정도가 지나면 하얀색 침전의 N_2H_3COOH 를 얻을 수 있다. 두번째 방법은 50 ml의 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 용액에 25 g의 $(NH_4)_2CO_3$ 을 용해한 후 강하게 교반한다. 교반중에 용액이 점성이 있는 투명한 상태($N_2H_3COON_2H_3$)가 되었을 때 CO_2 가스를 넣어주면 하얀색 침전의 N_2H_3COOH 를 얻을 수 있다. 각 방법으로 합성한 N_2H_3COOH 침전물은 여과한 다음 진공 건조기에서 건조한 후 데시케이터에 보관하였다. N_2H_3COOH 의 합성은 정량 분석과 적외선 분광기로 확인하였다.

2.3.2. $Fe(N_2H_3COO)_2(N_2H_4)_2$ (A)의 합성

착물은 Ravindranathan의 보고와 유사한 방법으로 합성하였으며, 합성 순서는 Fig. 1과 같다¹²⁾. 즉, 25 ml 0.4 M $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 수용액에 25 ml 1 M N_2H_3COOH 의 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 용액을 혼합하여 교반 후 방치하였다. 약 이틀 정도

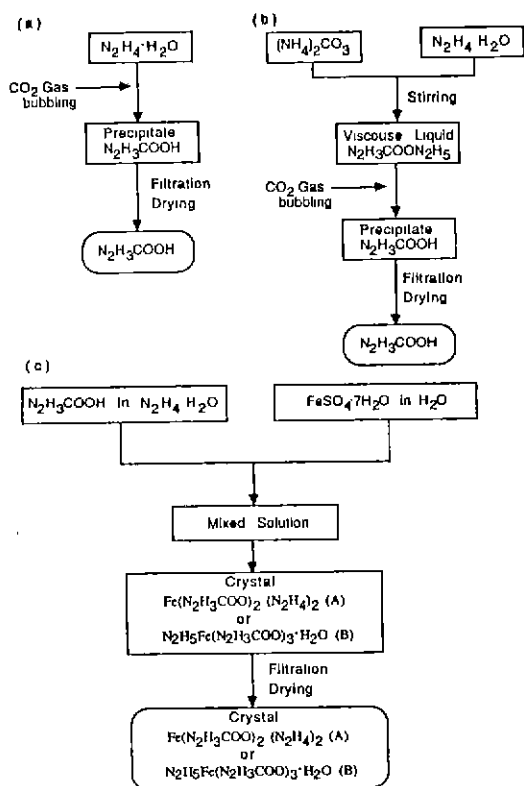


Fig. 1. Schematic diagram of synthetic route for (a), (b) N_2H_3COOH , (c) A and B.

지나면 깨끗한 청색의 결정으로 A 착물을 얻을 수 있다. 생성된 착물은 유기용매에 용해되지 않고, 대기중에서 쉽게 산화가 일어나는 특성을 갖고 있으며 착물이 산화되면 청색에서 연노란색으로 색이 변하였다. 따라서 착물을 hydrazine monohydrate 용액으로 세척한 다음 진공 건조기에서 건조 후 데시케이터에 보관하였다. A 착물의 합성은 정량분석과 적외선 분광기로 확인하였다.

2.3.3. $N_2H_5Fe(N_2H_3COO)_3 \cdot H_2O$ (B)의 합성

A 착물의 합성과 유사한 방법으로 합성하였다. 25 ml/

0.4 M $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 수용액에 25 ml 14 M N_2H_3COOH 의 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 용액을 섞고 교반한 후에 실온에서 대기중에 방치하였다. 약 일주일 정도 지나서 암록색의 결정으로 B 착물을 얻을 수 있다. 착물은 hydrazine monohydrate 용액으로 세척한 다음 진공 건조기에서 건조 후 데시케이터에 보관하였으며, 착물 합성은 정량분석과 적외선 분광기로 확인하였다.

2.3.4. Fe_2O_3 분말의 제조

Fe_2O_3 분말은 위에서 합성한 두가지 착물 A와 B를 200°C 와 600°C 에서 열분해하여 얻을 수 있다. 열분해하여 얻은 Fe_2O_3 분말의 결정상은 X-선 회절 분석기로 확인하였으며, 모양은 투과전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 리간드 및 착물 특성

리간드인 N_2H_3COOH 와 중간체인 $N_2H_5COON_2H_3$ 및 착물 A, B의 정량분석 결과는 Table 1과 같고, 실험결과와 계산값으로부터 리간드 및 착물이 합성된 것을 확인할 수 있다.

적외선 흡수 스펙트럼은 Fig. 2와 같으며, 스펙트럼의 특성 흡수대를 Table 2에 정리하였다. Hydrazine 유도체를 리간드로 갖는 착물의 적외선 흡수 스펙트럼에서 N-N 신축 진동 피크는 구조에 따라서 질소에 있는 고립 전자쌍의 반발력이 변화하면 N-N 결합력이 변화하여 특정 진동수에서 그 피크를 나타낸다¹⁶⁾. 즉, 질소와 산소 원자가 금속에 배위되어 5각 고리를 형성하면서 bidentate 리간드로 작용하는 $N_2H_3COO^-$ 는 986~1,013 cm^{-1} 사이에서, $N_2H_5^+$ 양이온은 958~965 cm^{-1} 영역에서, 또한 착물에서 monodentate 리간드로 작용하는 N_2H_4 는 931~980 cm^{-1} 영역에서 흡수대를 나타낸다. 그리고 monodentate 리간드로 작용하는 N_2H_4 의 N-N 신축 진동에서 N_2H_4 가 unidentate 리간드로 작용할 때는 931~936 cm^{-1} 에서 흡수를 나타내며, unidentate 리간드에 비하여 질소 고립 전자쌍에 대한 금속 양이온의

Table 1. Analytical Data of N_2H_3COOH , $N_2H_5COON_2H_3$, $Fe(N_2H_3COO)_2(N_2H_4)_2$ (A), and $N_2H_5Fe(N_2H_3COO)_3 \cdot H_2O$ (B)

Compound	Colour	Wt% of Fe		Wt% of N_2H_4	
		obs.	cal.	obs.	cal.
N_2H_3COOH	White			42.01	42.13
$N_2H_5COON_2H_3$				58.48	58.74
A	Bluish green	20.57	20.68	48.12	47.47
B	Pale bottle green	16.32	16.82	39.94	38.60

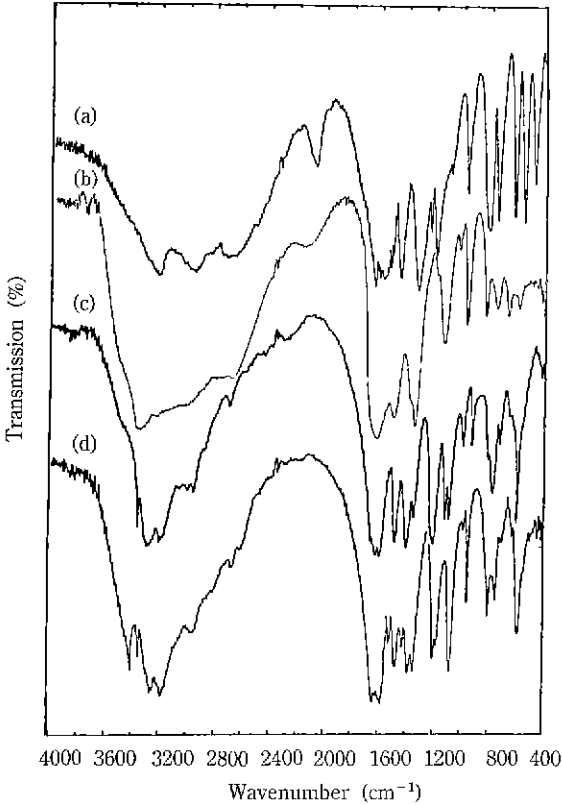


Fig. 2. Infrared spectra of (a) N₂H₃COOH, (b) N₂H₃COON₂H₅, (c) Fe(N₂H₃COO)₂(N₂H₄)₂ (A), and (d) N₂H₅Fe(N₂H₃COO)₃·H₂O (B).

field effect가 증가된 bridging 리간드로 작용할 때는 948~980 cm⁻¹에서 흡수를 나타낸다.

따라서 N₂H₃COOH는 994 cm⁻¹에서 N₂H₃COO⁻의 N-N 신축 진동으로부터, N₂H₅COON₂H₅는 1,022 cm⁻¹에서 N₂H₃COO⁻ 및 955 cm⁻¹에서 N₂H₅⁺의 N-N 신축 진동 피이크로부터 합성을 확인할 수 있다.

Fe(N₂H₃COO)₂(N₂H₄)₂ (A) 착물은 986 cm⁻¹에서 N₂H₃COO⁻ 및 925 cm⁻¹에서 N₂H₄의 N-N 신축 진동 흡수띠와 420 cm⁻¹에서 Fe-N 신축 진동 흡수띠, 3,334 cm⁻¹에서 N-H...O 신축 진동 흡수띠로부터 A 착물 합성을 확인할 수 있으며, N₂H₄의 N-N 신축 진동 흡수띠가 925 cm⁻¹에서 나타남으로 A 착물에서 N₂H₄가 unidentate 리간드로 작용함을 알 수 있다. 따라서 A 착물은 bidentate 리간드로 작용하는 두개의 N₂H₃COO⁻와 unidentate 리간드로 작용하는 두개의 N₂H₄가 중심금속에 배위된 Zn(N₂H₃COO)₂(N₂H₄)₂ 착물과 동일한 구조로 이루어졌다고 생각할 수 있다¹⁷.

N₂H₅Fe(N₂H₃COO)₃·H₂O (B) 착물은 적외선 스펙트럼의 980 cm⁻¹에서 N₂H₃COO⁻, 955 cm⁻¹에서 이온성 N₂H₅⁺의 N-N 신축 진동 흡수띠와 436 cm⁻¹에서 Fe-N 신축 진동 흡수띠, 3,349 cm⁻¹에서 N-H...O 신축 진동 흡수띠 그리고 3,409 cm⁻¹에서 H₂O의 O-H 신축 진동 흡수띠가 나타남으로부터 B 착물 합성을 확인할 수 있다. 따라서 B 착물은 bidentate 리간드로 작용하는 세개의 N₂H₃COO⁻가 중심금속에 배위되고, hydrazinium ion과

Table 2. Infrared Absorption Frequencies and Band Assignment of N₂H₃COOH, N₂H₃COON₂H₅, Fe(N₂H₃COO)₂(N₂H₄)₂ (A), and N₂H₅Fe(N₂H₃COO)₃·H₂O (B)

Assignment	Infrared Absorption Frequencies (cm ⁻¹)			
	N ₂ H ₃ COOH	N ₂ H ₃ COON ₂ H ₅	A	B
ν O-H				3409
ν N-H...O			3334	3349
ν N-H (weak H-bond)	3240	3175	3264	3264
ν N-H (strong H-bond)	2970	2990	2980	2970
ν O-H	2737			
ν _{asym} COO ⁻	1663		1656	1643
ν _{sym} COO ⁻	1478	1473	1478	1475
ν C-N	1110	1113	1084	1084
ν N-N(N ₂ H ₃ COO)	994	1022	986	980
ν N-H(N ₂ H ₅)		955		955
ν N-N(N ₂ H ₄)			925	
ν O-C-O	832	816	800	806
	775	737	770	755
ν Fe-N			420	436

물 분자는 중심금속에 직접 배위되지 않은 팔면체 착물 $N_2H_3Ni(N_2H_3COO)_3 \cdot H_2O$ 과 동일한 구조로 이루어졌다고 예측할 수 있다¹⁷⁾.

3.2. 착물의 열분해

리간드 및 착물의 열분해 과정을 DTA-TG로 살펴보고 있으며, Table 3에 그 결과를 정리하였다.

리간드 N_2H_3COOH 의 열분해는 TG 결과로 두단계 분해 과정과 DTA 결과로 세단계 흡열반응으로 이루어짐을 알 수 있다. N_2H_3COOH 의 DTA 결과에 나타나는 세단계 흡열반응에 대응하는 열분해 메커니즘은 TG의 무게감량과 dehydration, decarboxylation, sublimation 과정으로 이루어진 organic acid의 공통적인 열분해 단계¹⁸⁾ 및 열분해 중간체 확인으로부터 알 수 있다. TG의 첫번째 무게감량 단계(43~91°C)에서 DTA에서는 67°C에서 흡열 피이크를 보여주며, 이때의 무게감량 11.1%는 2 mol의 N_2H_3COOH 가 dehydration되면서 1 mol의 $N_2H_3COON_2H_3$ 를 생성할 때의 무게감량 계산값 11.8%와 일치함을 알 수 있다. 그러나 중간체 $N_2H_3COON_2H_3$ 의 생성을 확인할 수 없었다. TG의 두번째 단계는 무게감량이 100%로 열분해 중간체가 완전히 기화되어 열분해 잔유물을 남기지 않음을 확인할 수 있으며, 이 온도 영역에서 DTA는 두개의 흡열 피이크를 108°C와 129°C에서 보여준다. DTA의 108°C에서 나타나는 흡열 피이크에 대응하는 TG의 무게감량은 13.9%로서 $N_2H_3COON_2H_3$ 를 생성할 때의 무게감량 17.8%와 일치하고, 열분해 중간체의 적외선 흡수 스펙트럼으로부터 $N_2H_3COON_2H_3$ 가 생성됨을 확인하였다. 129°C의 흡열 피이크에 대응하는 TG의 무게감량은 100%로 $N_2H_3COON_2H_3$ 가 기화되는 과정이다.

착물 A, B의 열분해 과정은 TG의 결과로 한단계 분해

과정이며, DTA 결과로부터 두단계의 발열 반응임을 알 수 있다. TG의 결과로부터 A, B 착물은 저온(78~114°C)에서 매우 큰 발열 과정을 거치면서 급격하게 열분해됨을 알 수 있으며, B 착물이 A 착물보다 다소 저온에서 열분해되었다. 착물의 열분해는 리간드로 존재하는 hydrazine 유도체가 열분해 과정에서 열분해 연료로 작용하는 autocatalytic 반응에 의하여 큰 발열을 갖고서 급격하게

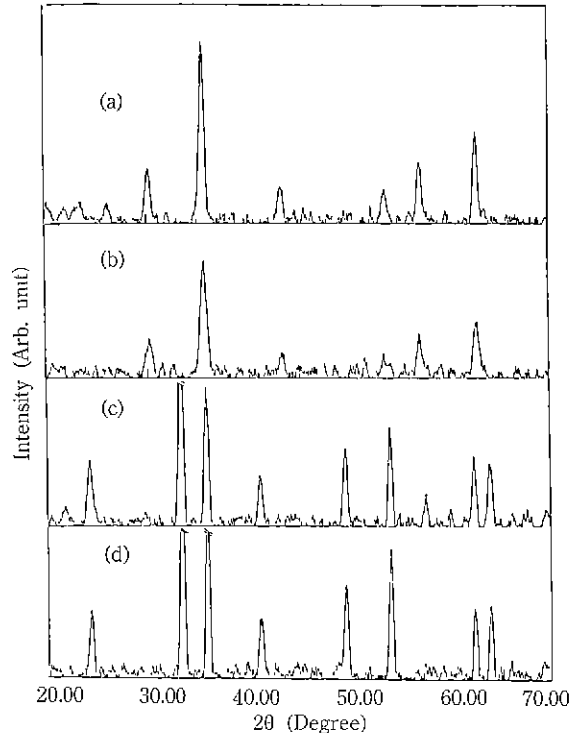


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtained from (a) A, (b) B and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtained from (c) A, (d) B

Table 3. Thermal Data of N_2H_3COOH , $Fe(N_2H_3COO)_2(N_2H_4)_2$ (A), and $N_2H_3Fe(N_2H_3COO)_3 \cdot H_2O$ (B)

Compound	TG	DTA	Weight loss (Wt%)		Products
	temp. range (°C)	peak temp. (°C)	obs.	cal.	
N_2H_3COOH	43~91	67 (endo)	11.1	11.8	$\begin{matrix} O & O \\ & \\ N_2H_3C & OC & N_2H_3 \\ N_2H_3COON_2H_3 \end{matrix}$
	91~147	108 (endo)	13.9	17.8	
		129 (endo)	100	100	
A	105~114	102 (exo)	66.0	70.4	Fe_2O_3
B	78~92	92 (exo)	73.4	76.0	Fe_2O_3
		120 (exo)			

Table 4. Magnetic Properties of γ -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ Powder Obtained from Fe(N₂H₃COO)₂(N₂H₄)₂ (A) and N₂H₅Fe(N₂H₃COO)₃·H₂O (B)

Magnetic properties	γ -Fe ₂ O ₃		α -Fe ₂ O ₃	
	A	B	A	B
Ms (emu/gr)	64.26	47.27	0.4862	0.4854
Mr (emu/gr)	23.59	3.118	0.1832	0.1856
Hc (Oe)	234	24.1	1,494	1,276
SR	0.3671	0.0615	0.3769	0.3823

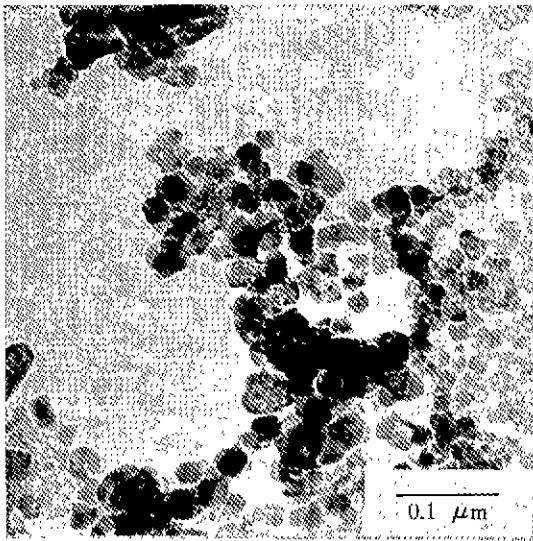


Fig. 4. TEM image of γ -Fe₂O₃ obtained from Fe(N₂H₃COO)₂(N₂H₄)₂.

진행되었으며, 급격한 열분해로 인해서 열분해 중간체를 명확하게 확인할 수 없었다. 그러나 A, B 착물의 열분해시 무게감량(각각 66.0%와 73.4%)이 착물에서 Fe₂O₃ 분말 생성시의 무게감량 계산값(70.4%, 76.0%)에 일치하고, Fig. 3의 열분해 잔유물 X-선 회절 패턴으로부터 Fe₂O₃가 생성됨을 확인할 수 있다. DTA 결과에 나타나는 두개의 발열 피이크에 대응하는 열분해 메카니즘은 정확하게 정의할 수 없지만 TG의 무게감량과 착물구조로부터 예측 가능하다. A 착물의 102°C 에 나타난 큰 발열 피이크에 대응하는 무게감량은 66.0%로서 bidentate 리간드로 배워된 hydrzinocarboxylate에 비하여 약하게 배워되어 있는 hydrazine이 먼저 분해되면서 autocatalytic 반응이 일어나서 거의 동시에 hydrzinocarboxylate가 분해되는 과정이고, 134°C 에서 나타난 작은 발열 피이크는 미분해된 리간드의 분해 과정이라 예측된다. B 착

물에서는 92°C 에 나타난 큰 발열 피이크에 대응하는 무게감량이 73.4%로서 중심 금속에 직접 배워되지 않은 hydrazinium 이온이 열분해되면서 autocatalytic 반응이 일어나서 거의 동시에 hydrzinocarboxylate가 분해되는 과정이고, 120°C 에서 나타난 작은 발열 피이크는 미분해된 리간드의 분해 과정이라 예측된다.

3.3. 열분해 생성물 특성

열처리 온도가 생성물에 미치는 영향을 살펴보기 위해서 착물을 대기중에서 200°C 와 600°C 에서 1시간 30분간 열처리하였다. 생성물은 X-선 회절 분석기 및 투과전자현미경으로 살펴보았으며, 그 자기적 특성을 VSM으로 살펴보았다.

생성물의 X-선 회절 패턴은 Fig. 3과 같고, X-선 회절 패턴으로부터 착물 A, B를 200°C 에서 열분해한 생성물의 결정상은 γ -Fe₂O₃이고 600°C 에서 열분해한 생성물의 결정상은 α -Fe₂O₃임을 확인하였다. X-선 회절 패턴 결과로 확인할 수 있는 착물 열분해시 열처리 온도의 결정상에 대한 영향은 γ -Fe₂O₃를 열처리하면 상이 α -Fe₂O₃로 선이 된다는 사실과 일치하며, 이 결과로 착물 열분해시 초기에 γ -Fe₂O₃가 형성된 후 γ -Fe₂O₃가 α -Fe₂O₃로 전이됨을 확인할 수 있다.

투과전자현미경으로 살펴본 분말의 모양은 Fig. 4와 같은데, 착물 A, B로부터 제조된 분말의 형태는 모두 구형에 가까운 모양을 갖고 있으며 분말의 크기가 0.1 μ m 이하의 초미립 분말이었다.

생성된 산화철 분말의 자기적 특성을 Table 4에 정리하였다. 착물 A, B로부터 제조된 α -Fe₂O₃ 분말의 자기적 특성중 보자력은 1,494 Oe와 1,276 Oe로 γ -Fe₂O₃에 비하여 매우 큰 값을 갖고 있지만, 잔류 자화값과 포화 자화값은 작은 값을 갖고 있다. 착물 A, B로부터 제조된 α -Fe₂O₃ 분말의 자기적 특성은 유사하였지만, γ -Fe₂O₃에서는 A로부터 제조한 분말의 보자력 및 각형비는 각각 234 Oe와 0.3671로 B로부터 제조한 분말(각각 24.1 Oe,

0.0615)에 비하여 큰 값을 갖고 있다. 제조된 산화철 분말의 M-H 곡선으로부터 hysteresis loop를 확인할 수 있고, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말의 hysteresis loop 모양으로부터 분말의 자기적 성질이 강자성임을 알 수 있다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말의 자기적 특성의 원인은 현재 알 수 없으며, 이에 관한 연구는 앞으로 진행할 예정이다.

4. 결 론

본 연구에서는 ferrous hydrazinocarboxylate 착물의 유도체 중에서 $\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ (A)와 $\text{N}_2\text{H}_5\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B) 착물을 합성하였고, A와 B 착물을 저온 (75~115°C)에서 한단계로 열분해하여 구형에 가까운 모양을 갖는 0.1 μm 이하의 초미립 Fe_2O_3 분말을 제조하였다. 초미립 Fe_2O_3 분말의 결정상은 착물을 200°C에서 열분해하여 제조하였을 때는 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상을 생성하며, 600°C에서는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상을 생성하였다.

리간드 $\text{N}_2\text{H}_3\text{COOH}$ 의 열분해는 첫단계에서 dehydration 과정으로 $\text{N}_2\text{H}_3\text{COCON}_2\text{H}_3$ 를 생성하고, 둘째 단계에서 $\text{N}_2\text{H}_3\text{COON}_2\text{H}_3$ 가 생성되며, 셋째 단계에서 $\text{N}_2\text{H}_3\text{COON}_2\text{H}_3$ 가 기화되는 과정으로 이루어져 있다.

제조된 초미립 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말은 강자성을 나타내었고, A 착물로 제조한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 보자력은 234 Oe이고 각형비는 0.3671이었으며, B 착물로 제조한 분말은 각각 24와 0.0615이었다. 또한 A 착물로 제조한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 보자력은 1,494 Oe이고 각형비는 0.3769이었으며, B 착물로 제조한 분말은 1,276 Oe와 0.3823이었다.

REFERENCES

1. G. Bate, "The Present and Future of Magnetic Recording Media," Ferrites Proceedings of the ICF3, Ed. by H. Watanabe, S. Iida and M. Sugimoto, pp. 509-515, University Park, Tokyo, 1980.
2. Y. Nakatani and M. Matsuoka, "Some Electrical Properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Ceramics," *Japn. J Appl Phys.*, **22** (2), 233-239 (1983).
3. 김명철, 산화철 자성재료의 기술동향과 전망, pp. 9-101, 산업연구원, 서울, 1985.
4. A. Venkataraman and A.J. Mukhedkar, "Some Magnetic Properties of Synthesized from Ferrous Fumarate Half-Hydrate." *J. Mater. Sci.*, **23**, 3505-3508 (1988).
5. J.J. Bergmeister, J.D. Rancourt, and L.T. Taylor, "Synthesis and Characterization of Magnetic Iron-Modified Polyimide Films," *Chem Mater.*, **2**, 640-641 (1990).
6. B.K. Das, "Preparation and Characterization of Materials," Ed. J.M. Honig and C.N.R. Rao, pp. 75-100, Academic Press, New York, 1981.
7. T. Yogo, S. Naka, and S. Hirano, "Synthesis and Properties of Magnetic-dispersed Carbon by Pressure Pyrolysis of Organoiron Copolymer," Proc. of World Congress III of Chem. Eng., I, 254-257 (1986).
8. L. Markov, V. Blaskov, D. Klissurski, and S. Nikolov, "The Thermal Decomposition Mechanism of Iron (III) Hydroxide Carbonate to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$," *J. Mater. Sci.*, **25**, 3096-3100 (1990).
9. R.C. Mehrotra, "Sol-Gel Science and Technology," Ed. by M.A. Aegerter, M. Jafericci Jr., D.F. Souza, and E.D. Zanotto, pp. 1-16, World Scientific, Farrer Road, 1989.
10. D. Gajafathy and K.C. Patil, "Mixed Metal Oxalate Hydrates as Compound Precursors to Spinel Ferrites," *Mater. Chem Phys.*, **9**, 423-438 (1983).
11. J. Macek, A. Rahten, and J. Slivnik, "Thermal Properties of Hydrazinocarboxylates," Proc. Eur. Symp. Therm. Anal., 1st, 161-163 (1976).
12. P. Ravindranathan and K.C. Patil, "Preparation, Characterization, and Thermal Analysis of Metal Hydrazinocarboxylate Derivatives," *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.*, **95**(4), 345-356 (1985).
13. J.M. Hentz and J.C. Bernier, *J de Physique*, **47**, Suppl n02. C1 25-29 (1986).
14. Vogel, Arthur I., "A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis," Ed. by J. Bassett, R.C. Denney, G.H. Jeffery, and J. Mendham, pp. 389-390, Longman Inc., New York, 1979.
15. R. Stolle and K. Hoffmann, *Ber.*, **37**, 4523-4524 (1904).
16. A. Braibanti, F. Dallavalli, M.A. Pellinghelli, and E. Leporati, "The Nitrogen-Nitrogen Stretching Band in Hydrazine Derivatives and Complexes," *Inorg. Chem.*, **7**(7), 1430-1433 (1968).
17. A. Braibanti, G. Bighardi, A.M. Manotti Lanfredi, and A. Tiripicchio, "Transition-metal Chelates of Hydrazinocarboxylic Acid," *Nature*, **211**, 1174-1175 (1966).
18. W.W. Wendlandt and J.A. Hoiberg, "Differential Thermal Analysis Study of Some Organic Acids," *Anal. Chim. Acta.*, **28**, 506-511 (1963).