

철질산염을 이용한 α -Fe₂O₃ 미세 분말 제조

김병수, 정용선*, 오근호*

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

*한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

Preparation of α -Fe₂O₃ fine powders using iron(III) nitrate

Byung Soo Kim, Yong Sun Chung* and Keun Ho Auh*

Department of Inorganic Materials of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

**Ceramic Processing Research Center, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

요 약 에탄올을 용매로 사용한 철질산염(Fe(NO₃)₃ · 9H₂O) 용액의 가용매분해 및 중합반응을 거친 후 350°C의 온도로 열처리를 하여 0.5 μ m 이하의 크기를 갖는 α -Fe₂O₃ 미분말을 합성하였다. 반응시간에 따른 pH 변화와 적외선 분광 분석을 통해 용액내의 반응을 규명하였으며, 열분석(DSC), X-선 회절분석 및 적외선 분광(FT-IR) 분석을 통해 α -Fe₂O₃가 형성되는 분해과정에 대해 분석하였다. 또한 반응온도와 철질산염의 농도를 변화시켜 각각 α -Fe₂O₃ 분말의 입자크기에 미치는 영향을 조사하였다.

Abstract α -Fe₂O₃ fine powders with the sizes smaller than 0.5 μ m were prepared by the solvolysis and condensation reaction using iron(III) nitrate and ethanol as starting materials. The variation of pH and the change of FT-IR absorption peak were observed to study the reaction mechanism of iron(III) nitrate solution. In addition, the decomposition mechanism of the precipitated gel was investigated by differential scanning calorimeter, X-ray diffractometer and FT-IR spectrometer. Scanning electron microscope and BET method were performed to analyze the effects of Iron(III) nitrate concentration and reaction temperature on the particle size of α -Fe₂O₃ powders.

1. 서 론

산화철(iron oxide)에는 대표적인 것으로 corundum 형태의 결정구조를 갖는 α -Fe₂O₃ (hematite)가 있으며 이와 동질이상형인 γ -Fe₂O₃ (maghemite), Fe₃O₄ (magnetite) 등이 있다. 이들 산화철은 자기테이프, 자기디스크에 사용되며, 이러한 산화철을 주성분으로 하여 여기에 여러 가지 금속 산화물을 반응시킨 산화물계 자성재료인 ferrite로도 제조되어 스피커나 모터용 자석과 같은 hard ferrite 및 고주파 트랜스용 core, floppy disk용 head와 같은 soft ferrite의 기초 원료로 사용되고 있다[1].

또한 최근에는 SnO₂, ZnO, γ -Fe₂O₃와 더불어 가스 감지소자(gas sensor)의 기초 원료로서의 연구가 진행되고 있는데, 특히 α -Fe₂O₃는 구조적으로 산소 원자가 부족해 생기는 Vo(oxygen vacancy) 결함으로 인해 외부에서 열에너지가 가해지면 Vo의 전자가 전도대로 이동하는 n형 반도체로서 고온에서 화학적 안정성이 높고 열충격에 강하며 여러 종류의 가연성 가스 및 에탄올, NO_x를 감지할 수 있는 능력이 있는 것으로 나타났다[2-4].

출발원료인 iron(III) nitrate(Fe(NO₃)₃ · 9H₂O)는 Fe³⁺ 이온이 결정내에서 [Fe(OH₂)₆]³⁺의 octahedral complex를 이루고 있으며 용액중에서는 가수분해(hydrolysis)에 의하여 Fe³⁺, Fe(OH)²⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe₂(OH)₂⁴⁺의 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 이러한 분자량이 작은(low-molecular-weight) 이온들은 서로 결합하여 polymer를 형성하고 결합이 증가함에 따라 Fe-O가 6면체 배위를 갖는 산화물의 분말이 생성된다는 것이 지금까지 연구되어 왔다[5]. 이와 같이 철을 함유하고 있는 염 용액(salt solution)으로부

터 생성된 분말은 입도분포가 고른 미세한 입자이며, 실험 조건(Fe³⁺ 이온의 농도, pH, 온도, 시간, 음이온의 종류, 산 또는 염기의 첨가)에 따라서 크기와 형상이 다양하게 변화하는 것으로 알려져 있다[6-9].

따라서, 본 연구에서는 기존의 연구들의 결과를 기초로 하여 철질산염과 에탄올 혼합 용액의 용액 내 구조적인 변화를 예측하고 이 결과를 통해 최종생성물인 α -Fe₂O₃ 입자 크기에 영향을 미치는 변수들(반응온도, 철질산염의 농도)의 효과에 대해 고찰하였다.

2. 실험

출발원료로는 철질산염(Fe(NO₃)₃ · 9H₂O)과 에탄올(C₂H₅OH, Hayman Limited : 99.9%)을 사용하였고, 철질산염을 0.2 M, 0.5 M, 0.8 M의 농도로 변화시켜 각각 반응온도 30°C, 50°C, 70°C에서 rotary evaporator (Yamato, RE-51)를 사용하여 90분 동안 100 rpm의 속도로 교반시키면서 침전물을 생성시켰다. 이때 생성된 침전물을 원심분리기(VISION, VS-25SMT)에서 15,000 rpm으로 10분간 작동하여 분리한 후 60°C 건조로에서 10시간 동안 건조하였고 350°C에서 열처리하여 α -Fe₂O₃ 미분말을 제조하였다.

출발원료인 철질산염의 에탄올 용매 내에서의 가수분해 속도를 알아보기 위해 반응온도 50°C에서 각 농도별(0.2 M, 0.5 M, 0.8 M)로 180분 동안 pH 변화(METTLER TOLEDO, Delta 350)를 측정하였으며, 용액 내의 반응을 규명하기 위해 50°C에서 0.5M의 농도로 반응시킨 용액을 15분 마다 채취한 후, 적외선 분광기(Nicolet, MAGNA-IR550)를 이용해 분석하였다.

건조시킨 침전물의 열분해 과정을 살펴보

기 위해 10°C/min의 조건으로 50°C부터 500°C까지 열분석(differential scanning caloiometer, Dupont 910)을 행하였으며, α -Fe₂O₃의 결정화 시작 온도를 예측하고, 침전물 내 유기물의 열분해 과정을 살펴보기 위해 건조시킨 침전물을 200°C부터 450°C까지 50°C 간격으로 1시간 동안 열처리한 후 30 kV, 20 mA, 20°~70°의 조건으로 XRD 분석(Rigaku, D/max-C)을 하였으며 적외선 분광 분석을 행하였다.

각 조건으로 제조된 α -Fe₂O₃ 분말의 비표면적 변화를 BET법(NOVA 1000)으로 측정하였으며, 입자크기 및 형상을 전자현미경(SEM, TOPCON sm-300)을 통해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

반응온도 50°C에서 철질산염의 농도를 0.2 M, 0.5 M, 0.8 M로 달리하여 180분 동안 측정한 pH의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 시간이 경과함에 따라 pH가 감소하였으며 이는 철질산염의 가용매분해에 의해 용액중에서 NO₃⁻와 OH⁻가 치환되어 Fe-OH 결합(Fe(OH)²⁺, Fe(OH)²⁺, Fe₂(OH)₂⁴⁺)이 증가

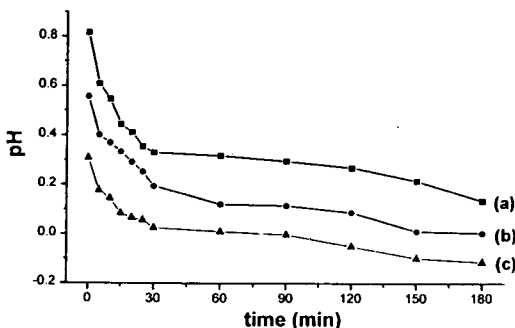


Fig. 1. Variation of pH values with a reaction time. (a) 0.2M, (b) 0.5, and (c) 0.8 M.

함에 기인한 것으로 보여진다[5]. 또한 pH가 반응초기에 급격히 감소하다가 이후로는 완만하게 감소하는 것은 반응초기에 활발하게 가용매분해가 일어나고 이후로는 가용매분해로 인해 생성된 이온들(Fe(OH)²⁺, Fe(OH)²⁺, Fe₂(OH)₂⁴⁺)이 서로 중합반응을 일으키는 과정으로 생각된다.

Fig. 2는 철질산염의 농도를 0.5 M로 하여 50°C에서 반응시킨 용액을 15분 간격으로 적외선 분광기를 통해 분석한 결과로서 가용매분해에 의해 생성된 Fe³⁺와 OH⁻의 결합에 의해 흡수 밴드가 500 cm⁻¹ 부근에 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 시간이 경과함에 따라 1050 cm⁻¹와 1100 cm⁻¹의 C-O 결합이 계속 존재하는 것으로 보아 에탄올의 OH기는 분리되지 않음이 확인되었고, 결국 용액내에서 Fe³⁺와 결합하는 OH⁻는 철질산염에 함유되어 있는 결정수가 해리되면서 생

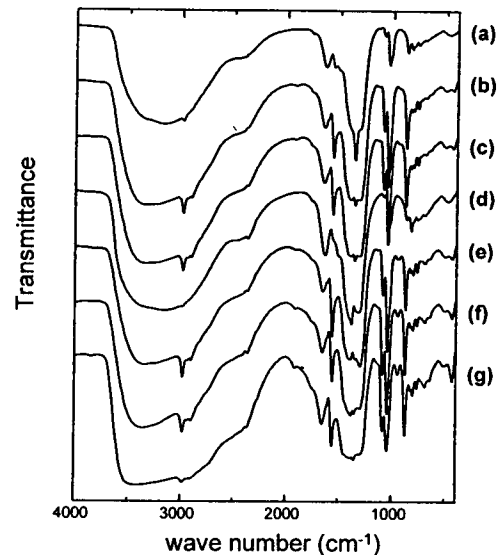


Fig. 2. FT-IR spectra of iron nitrate solution with the reaction time ; (a) 0, (b) 15, (c) 30, (d) 45, (e) 60, (f) 75 and (g) 90 min.

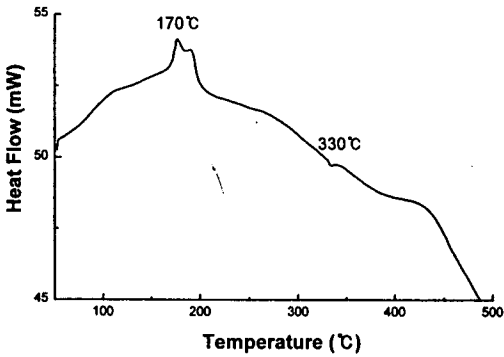


Fig. 3. DSC curve of dried powder precipitated at 50°C with 0.5 M concentration of iron nitrate.

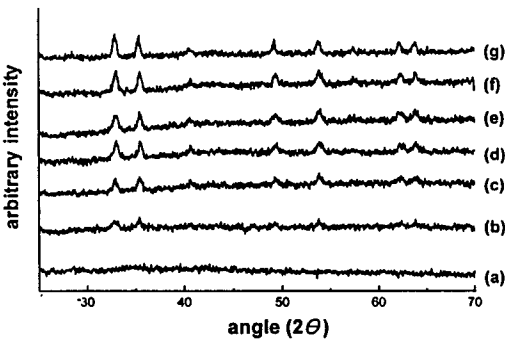


Fig. 4. XRD patterns of powders dried at (a) 60°C and calcined at (b) 200, (c) 250, (d) 300, (e) 350, (f) 400 and (g) 450°C.

긴 것으로써, 에탄올은 침전을 생성하는 반응에 직접적으로 관여하지 않고 단지 균질한 용액을 형성하기 위한 용매로서만 작용하는 것을 확인할 수 있었다.

건조된 분말의 DSC 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 170°C 부근의 발열 peak는 Fig. 4의 X선 회절 분석 결과 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 결정화에 기인한 것이 확인되었고, 330°C 부근의 흡열 peak는 Fig. 5의 적외선 분광 분석 결과 NO_3^- 이온의 기화에 의한 것임을 알 수 있

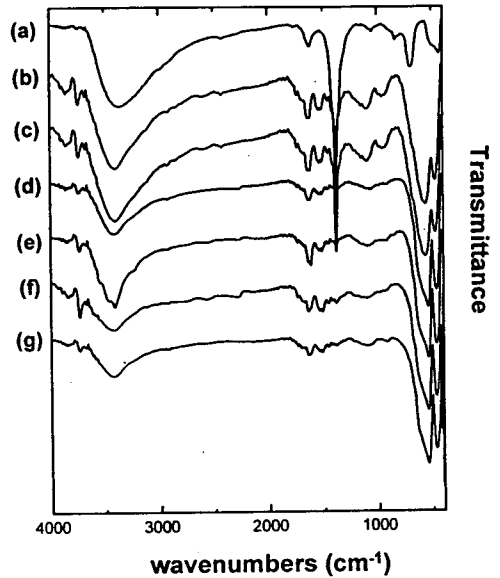


Fig. 5. FT-IR spectra of powders dried at (a) 60°C and calcined at (b) 200, (c) 250, (d) 300, (e) 350, (f) 400 and (g) 450°C.

었다.

반응이 끝난 용액을 원심분리하여 얻은 침전물을 60°C에서 10시간 동안 건조한 후 이를 200°C부터 450°C까지 50°C 간격으로 1시간 동안 열처리하여 얻은 분말에 대한 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 건조 후의 분말은 특정한 peak가 나타나지 않는 전형적인 비결정질 상태의 곡선을 나타내었으며 200°C 이후에는 결정화가 이루어져 결정상의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 형성함이 확인되었다.

건조 및 열처리한 분말의 적외선 분광 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 400 cm^{-1} ~600 cm^{-1} 의 흡수 밴드는 Fe-O의 결합에 의한 것이고, 1380 cm^{-1} 의 흡수 밴드는 NO_3^- 이온에 의한 것으로 300°C까지 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 결합하고 있다가 300°C 이상의 온도에서 NO_x 가스 형태로 방출되는데 기인하여 흡수

밴드가 사라지는 것으로 생각된다. NO₃⁻는 금속과 결합할 때 3가지의 구조를 이루며 이는 각각 다른 흡수 밴드를 나타내는 것으로 알려져 있다(Fig. 6)[10]. 이들 중 1380 cm⁻¹의 흡수 밴드는 Fig. 6의 (b)에 해당하는 것으로 NO₃⁻는 α-Fe₂O₃ 내에서 개략적으로 Fig. 7과 같은 구조를 형성하고 있을 것으로 생각된다.

결국 Fig. 4의 X-선 회절 분석과 Fig. 5의 적외선 분광 분석 결과 비결정질의 침전물이 순수한 결정질의 α-Fe₂O₃를 이루는 가장 적합한 열처리 온도는 350℃임을 알 수 있었다.

Fig. 8은 반응 온도와 농도를 달리하여 제조한 α-Fe₂O₃의 비표면적을 측정된 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 농도가 증가할수록 비표면적의 값은 19 m²/g에서 43 m²/g까지 증가하였다. 기공율이 일정할 때 비표면적의 크기는 입자 크기와 반비례하는 관계

를 고려하면 철질산염의 농도가 증가할수록 입자 크기가 작아졌음을 간접적으로 확인할 수 있었고 반응온도의 영향은 그다지 크지 않음이 확인되었다.

또한 위의 결과를 주사전자현미경(SEM)을 통해 직접적으로 확인한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 나타났듯이 철질산염의 농도가 0.2 M일 때는 약 0.5 μm 정도의 구형입자가 형성되었으며 농도가 증가하여 0.8 M일 때는 입자크기가 약 0.2 μm 정도로 감소함을 알 수 있었다. 이처럼 입자크기가 감소하는 이유는 철질산염의 농도가 증가할수록 용액내에서 다수의 결정핵이 생성되고, 또한 결정수의 증가 및 용매로 사용된 에탄올의 감소로 인해 용액의 유전상수가 증가하여 입자간 응집을 방해하는 에너지 장벽이 커져서 입자성장이 제대로 이루어지지 않기 때문으로 사료된다[11-12].

$$V_b = -\frac{AKa}{12} + 2\pi\epsilon a\psi^2 \quad (1)$$

V_b는 두 입자간의 응집을 방해하는 에너지장벽, A는 Hamaker 상수, K는 Debye-Hucker parameter, a는 입자크기, ε는 용액

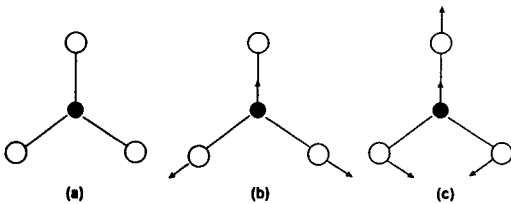


Fig. 6. Various binding forms of NO₃⁻; (a) ν₂ mode(800~850 cm⁻¹), (b) ν₃ mode (1280~1520 cm⁻¹) and (c) ν₄ mode(715~770 cm⁻¹).

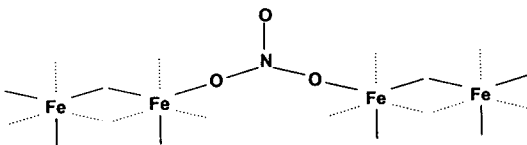


Fig. 7. Imaginary binding model between iron hydroxide and nitrate ions.

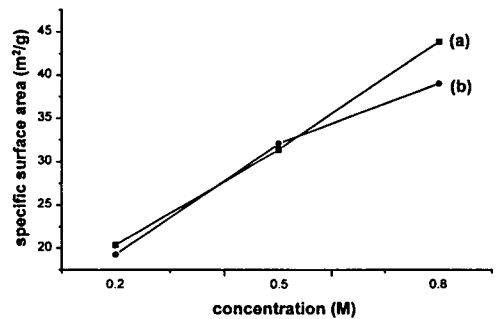


Fig. 8. Effect of the concentration of iron nitrate and reaction temperature on the surface area of α-Fe₂O₃ powders ; (a) 50℃ and (b) 70℃.



Fig. 9. SEM micrographs of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powders calcined at 350°C with the concentration of iron nitrate ; (a) 0.2 M, (b) 0.5 M and (c) 0.8 M.

의 유전상수, ϕ 는 표면전하이다. 20°C 에서 물과 에탄올의 유전상수는 각각 80과 25이다.

4. 결 론

철질산염과 에탄올을 출발원료로 사용하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 미분말을 합성하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

철질산염과 에탄올 용액의 가수분해는 철질산염에 함유되어 있는 결정수에 의해 이루어지며 반응초기에 가수분해가 급격히 일어나고 이후로는 Fe-O가 주된결합을 이루는 중합반응이 일어남을 확인할 수 있었다.

철질산염과 에탄올 용액으로부터 얻어진 침전물은 건조 후에는 유기물이 함유되어 있는 비결정질을 나타냈으며 약 170°C 에서 결정화가 시작되고 330°C 에서 NO_3^- 이온이 기화되는 사실로부터 순수한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 얻을 수 있는 가장 적합한 온도는 350°C 임을 알 수 있었다.

철질산염의 농도를 달리하여 제조한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 미세구조를 관찰한 결과 약 $0.2\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ 의 미세한 구형의 입자가 형성되었음을 확인하였다.

철질산염의 농도가 증가할수록 입자크기가 감소한 이유는 용액내에서 다수의 핵이 생성되고, 철질산염에 함유된 결정수의 증가로 인한 용액의 유전상수 증가로 입자 성장을 방해하는 에너지 장벽이 높아졌기 때문으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 한국과학재단 특정기초연구과제 연구비 지원(96-0300-07-01-3)으로 수행된 연구 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 坂野久夫, *New Ceramics* (1990) 131.
- [2] B. Yan, J. Peng and C. Chai, *Thin Solid Films* 245 (1994) 225.
- [3] Y. Nakatani and M. Matsuoka, *J. Applied Phy. Japan* 21(12) (1982) L758.
- [4] W.Y. Chung and D.D. Lee, *Thin Solid Films* 200 (1991) 329.
- [5] C.M. Flynn, Jr., *Chem. Rev.* 31 (1984) 84.
- [6] E. Matijevic and P. Scheiner, *J. Colloid and Interface Sci.* 509 (1978) 63.
- [7] E. Matijevic and S. Cimas, *Colloid & Polymer Sci.* 155 (1987) 265.
- [8] J. Dousma and P.L. De Bruyn, *J. Colloid and Interface Sci.* 314 (1979) 72.
- [9] S. Hamada and E. Matijevic, *J. Colloid and Interface Sci.* 274 (1981) 84.
- [10] R.A. Nyquist, C.I. Putzig and M.A. Lengers, *Handbook of Infrared and Raman Spectr of Inorganic Compounds and Organic Salts* (1997) 6.
- [11] Y.T. Moon, H.K. Park, D.K. Kim and C.H. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* 78(10) (1995) 2690.
- [12] H.K. Park, D.K. Kim and C.H. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* 80(3) (1997) 743.