

## 투명산화철의 製造에 관한 研究

\*白武鉉 · 林鍾浩 · 金泰經 · 李承遠

충남대학교 금속공학과

## Studies on Preparation of Transparent Iron Oxide

\*Moo-Hyun Baek, Jong-Ho Lim, Tae-Kyung Kim and Seung-Won Lee

Dept. of Metallurgical Eng., Chungnam National University

### 요 약

FeSO<sub>4</sub> 용액에 NaOH를 첨가하여 FeOOH를 제조하였으며,  $R(=2NaOH/FeSO_4)$ , FeSO<sub>4</sub>의 농도, 반응온도 및 산화용 가스인 air의 유량 변화에 따른 제조변수를 통해 투명산화철의 제조 조건을 연구하였다. 수용액 중에 FeSO<sub>4</sub>의 농도가 증가할수록 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 석출하며 입자의 크기가 증가하였다. 생성된 FeOOH는 약 200°C에서 탈수반응을 일으켜 약 320°C부근에서 종료하였다. 반응온도가 낮을수록 Fe(OH)<sub>2</sub>의 입자의 길이가 짧아졌으며, 산화제인 air의 공급량이 클수록 용액 중에 용존산소의 양이 증가하여 Fe(OH)<sub>2</sub>의 입자길이가 감소하였다.

주제어 : 투명산화철, 게사이트, 황산제일철

### Abstract

The optimum conditions were studied for the preparation of transparent iron oxide with the air oxidation of FeOOH. The FeOOH obtained by mixing NaOH and FeSO<sub>4</sub> solution in various conditions such as  $R(=2NaOH/FeSO_4)$ , FeSO<sub>4</sub> concentration, reaction temperature and air flow rate. When the FeSO<sub>4</sub> increased gradually, the concentration of iron ion in the solution became high. So, particle size increased precipitating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Goethite dehydrate at about 200°C and ended the reaction at about 320°C forming hematite. The lower the reaction temperature was, the shorter the particle length of goethite and particle size decreased. When the flow rate of air as an oxidant increased, the amount of dissolved oxygen in the solution increased, which made oxidation rate increased. And then particle size of goethite decreased.

Key words: transparent iron oxide, Goethite, iron hydroxide sulfates

### 1. 서 론

최근 산업의 급속한 발전으로 고급안료의 수요와 사용범위가 빠른 증가 추세를 보이고 있으며 특히 기존의 산업폐기물로 간주되었던 철화합물을 이용한 고급 산화철 안료의 제조에 관한 많은 연구들이 이루어지고 있다.<sup>1-3)</sup> 산화철 미립자 분말들이 착색용 안료로서 폭 넓게 이용되는 이유는 착색력, 분산성 및 내구성이 우수하기 때

문이며 이러한 목적을 만족시키는 안료의 최적 입자경은 200~400 nm의 범위이다. 평균입경이 100 nm이하인 경우 은폐성이 급격히 저하하며 투명성이 나타나는데 이것은 입경이 빛의 파장의 1/2이하로 되어 산란과 회절현상이 일어나기 때문이라고 알려져 있다.<sup>4-5)</sup> 이러한 투명산화철은 도색용 재료로 뛰어난 투명성, 자외선의 차단, 자연적 명암발휘, 기존질감의 재현성이 뛰어나 목재용코팅, 캔 코팅, 자동차의 도색, 식품포장용 필름 등의 도색 등에 널리 사용되고 있으며, 일부에서는 도시 쓰레기 소각시 발생하는 다이옥신 억제용의 환경촉매로 써도 연구되고 있다.<sup>5-6)</sup>

\* 2004년 7월 28일 접수, 2004년 11월 19일 수리

\* E-mail: hin100@yahoo.com

투명산화철로서 요구되는 특성은 비표면적이 100~130 m<sup>2</sup>/g의 범위로 입자는 100 nm이하의 매우 작은 입자크기를 가져야 한다.<sup>7)</sup> 투명산화철의 제조는 FeSO<sub>4</sub> 또는 FeCl<sub>2</sub> 수용액으로부터 중화반응과 산화과정을 이용한 습식제조법이 널리 이용되고 있으며, 제조에 미치는 영향으로는 철수용액의 몰농도, 중화반응에 사용한 알칼리의 양, 산화반응에 요구되는 산소공급량 및 반응 온도 등이 알려져 있다.<sup>8-11)</sup> 그러나 투명산화철은 그 반응 영역이 좁고 반응 조건 또한 까다로워 제조에 많은 어려움이 있으며, 투명 산화철 제조에 관한 연구가 미미한 실정에 있다. 따라서 본 연구는 투명산화철의 제조 및 합성에 관한 기초 자료를 제공하고자 생성 반응 조건과 입자 크기의 상관 관계를 구명하고 air공급량, 알칼리의 첨가량, FeSO<sub>4</sub> 수용액의 몰농도 및 반응온도의 영향 등을 조사하였다.

## 2. 실험방법

Fig. 1은 투명산화철 제조를 위한 실험장치를 개략적으로 나타낸 것으로 교반기, 온도계 및 Air 공급장치가 연결된 둥근 플라스크인 반응용기와 가열 및 온도 유지를 위한 heating mantle로 이루어져 있다. 본 실험에 이용한 FeSO<sub>4</sub> 및 NaOH는 특급시약을 사용하였으며, 산화용 가스로는 99.9% 순도의 시판 Air를 사용하였다. 목적한 농도로 조절된 500 ml의 FeSO<sub>4</sub>용액을 반응용기 내에서 교반중에 설정 온도로 승온시켰다. 이때 일정 농

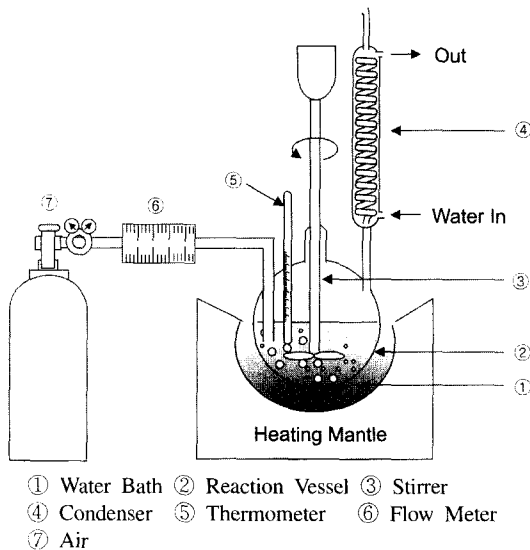
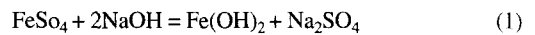


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

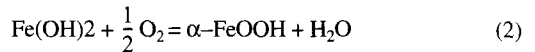
도로 조절된 NaOH용액과 혼합하여 백색의 Fe(OH)<sub>2</sub> 콜로이드 용액을 생성시켰다. 동시에 산화용 가스인 air를 공급하여 투명산화철(Goethite, α-FeOOH)을 제조하였다. 초기의 α-FeOOH는 푸른색의 block을 형성하게 되며 산화함에 따라 황색으로 변하게 되고 반응이 끝난 후 미 반응을 고려하여 30분간의 반응시간을 더 주었다. 반응이 완전히 종료된 후 goethite는 증류수를 이용하여 여과지로 여과하면서 충분히 수세 한 다음 85°C의 진공건조기에서 24시간 이상 건조하여 탈수 시켰다. 건조된 분말상의 α-FeOOH는 막사자발을 이용하여 해쇄하였으며 X-선 회절분석을 통해 상분석을 하였다. BET(Flowsorb II 2000, Micromeritics, U.S.A)을 이용하여 비표면적(SSA, Specific Surface Area)을 측정하였으며 제조된 투명산화철의 형상과 길이 및 침상비 등을 측정하기 위해 TEM(JEM-2010, JEOL)과 SEM(JSM-6335F, JEOL)을 이용하였다. 또한 DSC(DSC-50, Shimadzu)와 TG(TG-50, Shimadzu)를 이용하여 제조한 투명산화철의 탈수과정과 분해거동을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

일반적으로 투명산화철의 제조방법은 FeSO<sub>4</sub> 수용액에 알칼리성인 NaOH를 가해 생성한 Fe(OH)<sub>2</sub>를 산화시킨 후 침전된 미세 결정입자를 수세하여 α-FeOOH를 얻거나 이를 탈수하여 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 얻을 수 있다. 이것을 반응식으로 표시하면 (1)식과 같다.



이와 같이 생성된 Fe(OH)<sub>2</sub> 용액을 산화시킬 경우 (2)식과 같은 반응에 의해 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생성된다.



이때 goethite는 비교적 저온에서 생성되며, 산화온도 및 알칼리 첨가량이 변화함에 따라 화학조성과 결정구조가 다른데 알칼리 영역에서 침전시킨 α-FeOOH가 산성 영역의 경우보다 분산성이 우수하여 응집현상이 적고, 수지상으로 석출하는 것이 적어 형상이방성에 의한 보자력이 큰 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup>

### 3.1. 황산제이철의 농도가 입자 크기에 미치는 영향

Fig. 2는 FeSO<sub>4</sub> 몰농도에 따른 입자 비표면적을 측정 한 결과를 나타내었다. 이때 반응온도는 35°C, R=0.1, 공기유량은 3 l/min으로 고정하고 FeSO<sub>4</sub> 농도를

0.1~0.4 mol로 변화시켰다. Kiyama 등은<sup>12)</sup> goethite생성 반응에서  $Fe_3O_4$ 가 생성되는 것은 반응용액 중 pH가 불 균일한 부분이 존재하기 때문인 것으로 설명하면서 반응용액의 불 균일성 또는 pH가 반응생성물의 종류나 형태에 큰 영향을 미친다고 하였다. 본 실험 결과에서  $FeSO_4$ 의 농도가 증가함에 따라 비표면적은 직선적인 기울기를 보이면서 감소하고 있다.  $FeSO_4$ 의 농도가 증가함에 따라 비표면적이 감소하는 이유는 중화반응으로 생성된  $Fe(OH)_2$ 의 산화과정에서 제일철이온은 제이철이온으로 되고, 제이철이온은 가수분해를 일으켜  $\alpha$ - $FeOOH$ 의 석출 또는 착염이 되면서 용액의 점도가 증가하고 일부입자들은 공기와의 접촉이 어려워 산화속도가 감소하므로  $\alpha$ - $FeOOH$ 의 입자가 커지는 것으로 사료

된다. 즉,  $FeSO_4$ 의 몰농도가 증가하면 동일한 공기의 유입량에 대해 용액내에서 잔존하는 철분농도가 많아지기 때문에 초기 핵성장 이후 수산화철입자가 계속하여 성장반응을 할 수 있으므로 비표면적이 증가한다고 사료된다.  $FeSO_4$ 의 농도가 0.1 mol 및 0.2 mol 조건에서는 생성입자의 비표면적이  $100(m^2/g)$  이상으로 투명산화철의 생성이 예상되며, Fig. 3에 나타난 반응생성물의 XRD분석 결과 이들은 순수한 goethite로 나타났다. 반면 비표면적이  $100(m^2/g)$  미만인 0.3 mol 및 0.4 mol의 조건하에서는 goethite이외에  $Fe_3O_4$ 의 피크가 함께 검출되는 것으로 보아 투명산화철을 형성하지 못한 것으로 보인다. 이것은  $FeSO_4$ 의 농도가 증가함에 따라 식 (3)에 나타난 것처럼 용액 내에 다량으로 존재하는 Fe

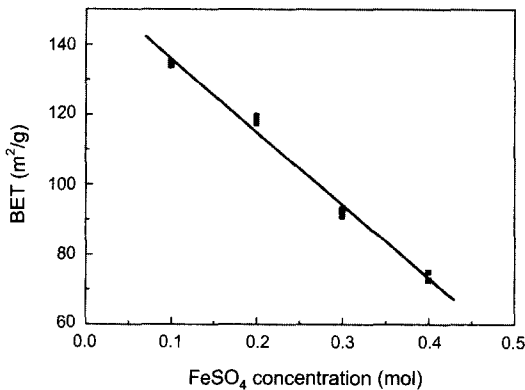


Fig. 2. Variation of the Specific Surface Area with  $FeSO_4$  concentration at  $35^\circ C$  under gas flow rate of 3 l/min and  $R=0.1$ .

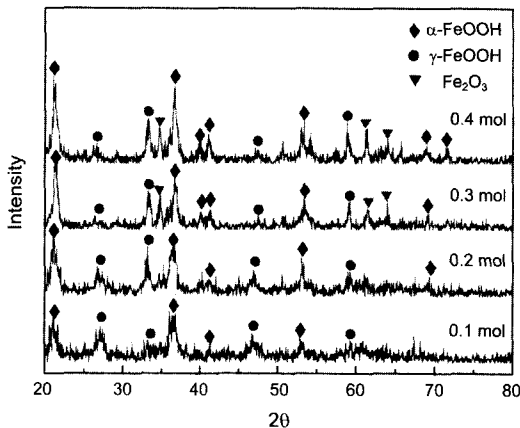


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the products with various  $FeSO_4$  concentration at  $35^\circ C$  under gas flow rate of 3 l/min and  $R=0.1$ .

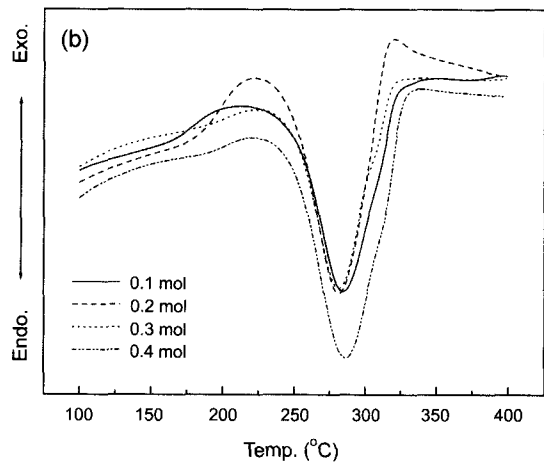
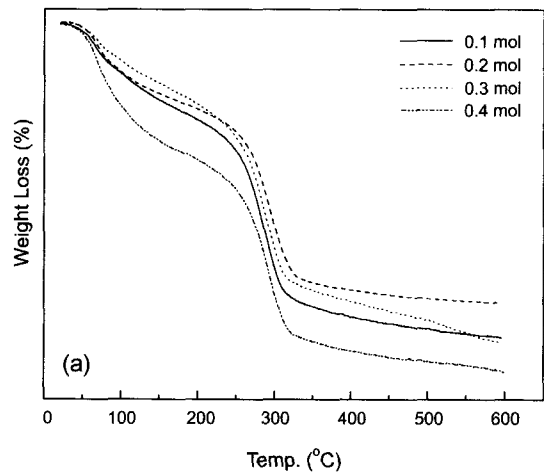


Fig. 4. TGA(a) and DSC(b) analysis results of the products with various  $FeSO_4$  concentration at  $35^\circ C$  under gas flow rate of 3 l/min and  $R=0.1$ .

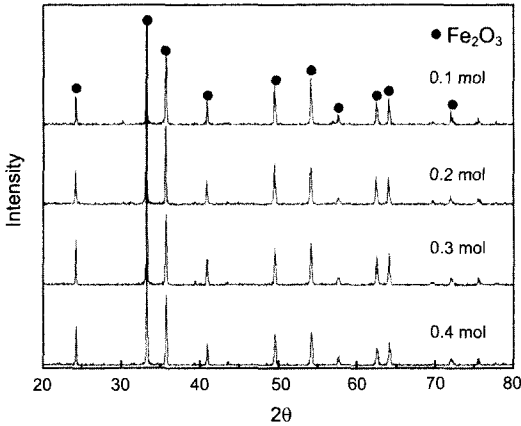


Fig. 5. XRD patterns of products after DSC analysis shown in Fig. 4(b).

이온들의 산화 및 성장에 의해 생성된 것으로 판단된다.

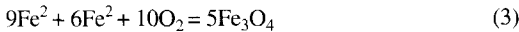
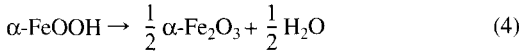


Fig. 4에는 상기의 조건에서 생성된 반응생성물의 TG 및 DSC 분석 결과를 나타내었다. TG 곡선으로부터 200°C 부근에서 급격한 무게감소를 보이며 약 320°C 부근에서 반응이 종료되는데 이것은 다음의 식(4)와 같은 탈수반응에서 기인된 것으로 판단된다.



DSC 곡선상에서 200°C 부근에서 탈수에 따른 변화가 일어나고 있으며, 비표면적이 작은 조건 즉, 입자의 사이즈가 큰 조건에서 흡열피크의 면적이 넓게 나타나고 있다. Fig. 5에는 열분석 이후 생성된 산화물의 XRD 분석결과를 나타내었는데 모든 조건에서 단상의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상을 보이고 있다. 따라서 Fig. 3의 결과에서 FeSO<sub>4</sub>의 농도의 증가에 따라 goethite와 함께 형성된 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 가열과 산화의 조건에서 산화되어 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 생성하는 것으로 생각된다.

3.2. 반응온도의 영향

Fig. 6에는 FeSO<sub>4</sub>의 농도는 0.4 mol, R=0.1, air의 공급량은 3 l/min으로 고정하고 반응용액의 온도를 40~70°C 까지 변화시킨 경우의 반응온도에 따른 입자표면적을 나타내었다. 변태분 등은<sup>13)</sup> 황산제일철 용액의 pH가 13인 goethite 합성 실험에서 온도 증가에 따라 입자길이가 증가하는 이유를 온도증가에 따라 용액내에 존재하는 용존산소량의 감소로 산화속도가 늦어지

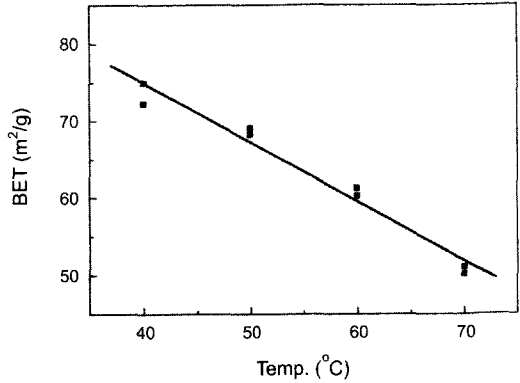


Fig. 6. Variation of the Specific Surface Area with reaction temperature under 0.4 mol FeSO<sub>4</sub>, 3 l/min and R=0.1.

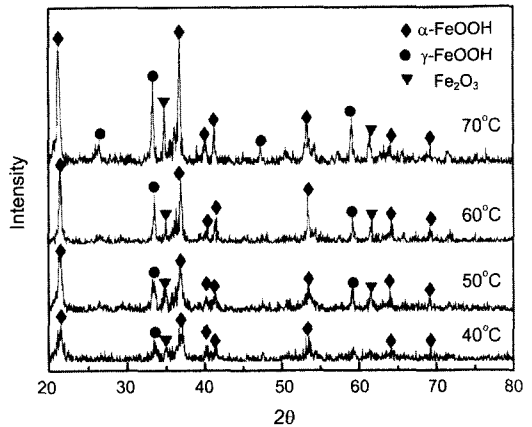


Fig. 7. XRD patterns of the products with various reaction temperature under 0.4 mol FeSO<sub>4</sub>, 3 l/min and R=0.1.

기 때문으로 설명하고 있다. 본 실험 결과에서도 반응온도가 증가함에 따라 비표면적이 감소하는 결과를 보이는데 용액내 용존산소의 양, 즉 산화속도는 입자의 크기에 밀접한 관계를 갖는다고 할 수 있다. Fig. 7에는 상기의 조건에서 생성된 반응생성물의 XRD 분석결과를 나타내었다. 상기의 조건에서는 순수한 goethite를 생성하지 못하고, goethite 이외에 마그네타이트가 함께 검출되며 온도가 증가함에 따라 마그네타이트의 회절강도가 증가함을 알 수 있다. 이것은 용액의 온도 증가는 용존산소의 감소로 인한 산화속도의 지연과 철이온의 성장으로 마그네타이트의 석출에 유리한 조건으로 작용할 것으로 생각된다.

Fig. 8에는 온도에 따른 반응생성물의 형상을 보인

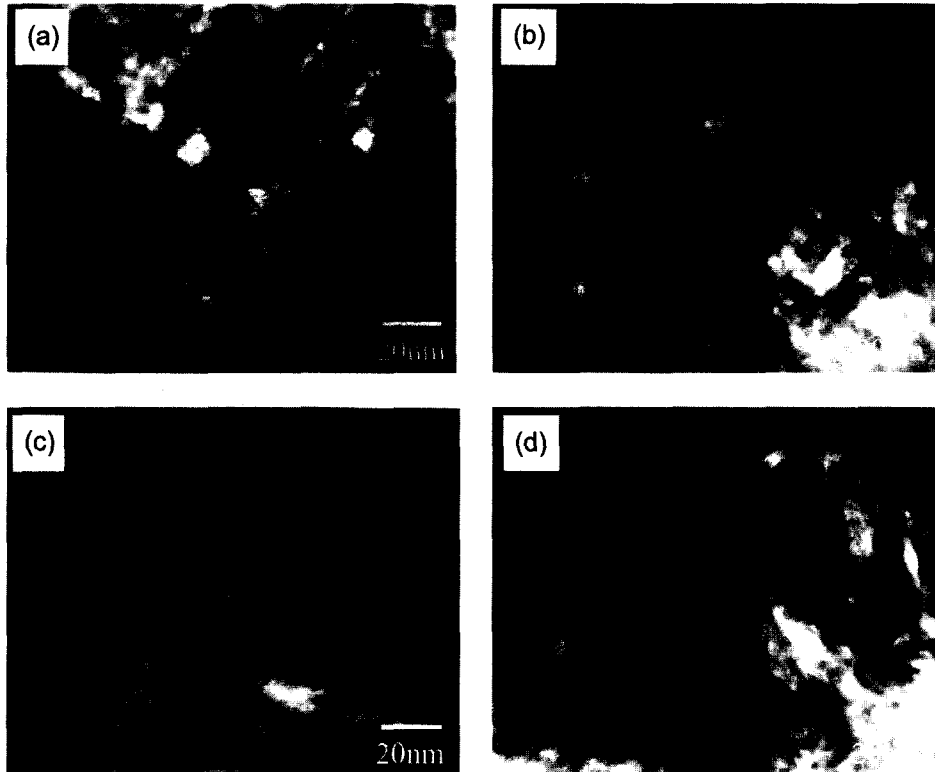


Fig. 8. TEM images of particles with the temperature under 0.4 mol  $\text{FeSO}_4$ , 3 l/min and  $R=0.1$ .  
((a) at 40°C, (b) 50°C, (c) 60°C, (d) 70°C)

투과전자현미경의 사진을 나타내었다. Kiyama는<sup>12)</sup> 당량비가  $2\text{NaOH}/\text{FeSO}_4$ 인 조건에서  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 산화에 따른 반응생성물과 온도와의 관계를 연구하여 40~50°C이하의 산성 또는 알칼리성 영역에서는  $\alpha\text{-FeOOH}$  및  $\gamma\text{-FeOOH}$ 가 생성되며 그 형상은 침상형이라고 보고한 바 있다. 또한 40~50°C이하의 중성영역 부근과 50°C이상의 전 영역에서는  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$  및  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 혼합상 또는 단상의  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 형성되어 각 당량비와 온도에 따라 생성물의 종류가 달라짐을 확인하였는데,  $\alpha\text{-FeOOH}$  및  $\gamma\text{-FeOOH}$ 는 침상을 나타내고,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 는 입방상을 나타낸다고 보고한 바 있다. 본 연구 결과에서도 반응온도가 낮을수록 입자의 사이즈가 감소하며, 대부분의 경우에서 미세한 입자의 응집현상이 관찰되며 대부분의 입자는 침상형을 나타내고 있다. 또한 반응온도의 증가에 따라 입자의 침상비가 증가하는 것을 볼 수 있다.

### 3.3. Air 공급량의 영향

Fig. 9에는  $\text{FeSO}_4$  수용액에 알칼리성인 NaOH를 가

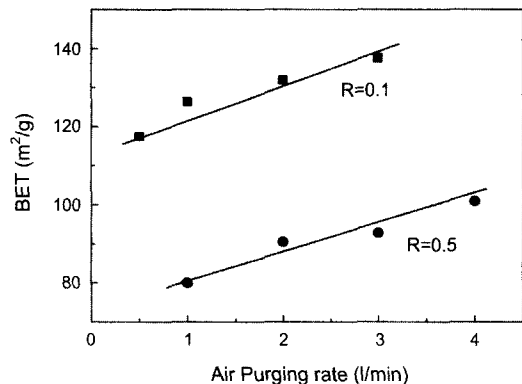


Fig. 9. Variation of the Specific Surface Area with the air purging rate at 35°C of 0.1 mol  $\text{FeSO}_4$  solution.

해 생성된  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 를 산화시키고자 가해진 air의 유량에 따른 입자 비표면적을 측정된 결과를 나타내었다. 이때 반응온도는 35°C, 초기  $\text{FeSO}_4$ 의 농도 0.1 mol, 당량비  $R=0.1$  및 0.5의 조건에서 air의 유량을 0.5~5 //

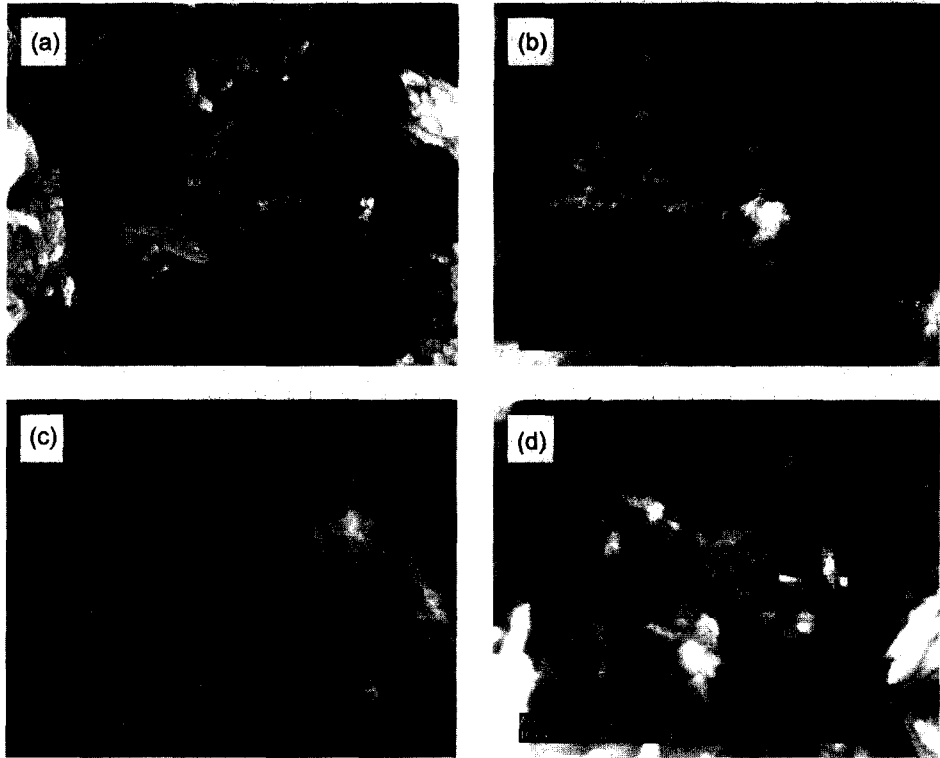


Fig. 10. SEM images of the particles with the air flow rate at 35°C of 0.1 mol  $\text{FeSO}_4$  and  $R=0.5$ .  
((a) 1 l/min, (a) 2 l/min, (c) 3 l/min, (d) 4 l/min)

min으로 변화시켰다. 당량비  $R$ 값에 관계없이 air의 유입량이 증가함에 따라 비표면적이 증가함으로 입자가 작아짐을 알 수 있다. 이것은 air의 유량 증가에 따라 용액내 용존산소의 양을 증가시킴과 동시에 용액의 교반을 용이하게 하여 핵생성을 돕고, 산화량을 크게 하기 때문이다. 따라서 공기유량이 적으면 초기 핵생성한 입자가 공기량이 많을 때 보다 철이온을 공급받아 성장하여 비표면적이 작아지며, 입자가 다소 커진다고 생각된다.  $R=0.1$  조건에서 0.5 l/min의 적은 air의 유량에도 산화반응이 빨리 진행되어 투명산화철이 얻어지며, 초기 핵생성 이후 입자성장반응에 참가하는 철이온들은 몰농도가 0.1 mol/l로 낮고 첨가 알칼리의 당량비의 10%( $R=0.1$ )로 철이온들이 부족하기 때문에 입자성장이 이루어지지 않았다고 판단된다.  $R=0.5$ 의 조건에서 공기 유입량이 4 l/min 일 경우에서 비표면적이  $100.85(\text{m}^2/\text{g})$ 으로 투명산화철이 생성되는데 이는 같은 air의 유량에 대하여  $R$ 값이 증가하게 되면 중화반응에 의해 생성되는  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  양이 증가하게 되어 동일한 air의 양에 대

하여 초기 goethite의 핵 성장 후 성장반응에 참가할 수 있는 철 이온들이 상대적으로 많기 때문이라고 생각된다. Fig. 10에는 상기의 조건에서 순수한 투명산화철의 제조조건인  $R=0.1$ 의 조건에서 air의 유량에 따른 goethite의 형상을 나타내었다. 입자들이 미세해 짐에 따라 goethite는 반데르발스의 힘에 의해 서로 뭉침(영집) 현상이 나타나는데 향후 투명산화철의 특성을 구현하기 위해서는 후처리로 각종 mill과 분산제로 분산을 시켜주는 것이 중요할 것이다. 모든 조건에서 입자의 형태는 약 1:10의 침상비를 보이는데 air의 유량 증가에 따라 입자의 크기가 비례적으로 감소함을 확인하였다.

#### 4. 결 론

황산제이철용액( $\text{FeSO}_4$ )에 NaOH를 가하여 생성된 투명산화철의 형상에 영향을 미치는 산화용 air의 양, 황산제이철 몰농도, 산화반응 온도 등의 관계를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 초기  $\text{FeSO}_4$  용액의 농도가 증가 할 수록 용액내 철 이온의 농도가 높아져 goethite의 초기 핵생성 이후 성장반응에 의해  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 를 석출하면서 비표면적은 감소하였다.
2. 반응온도가 감소할수록 goethite의 입자길이는 감소하였고, 비표면적은 증가하였다.
3. 산화용 가스인 air의 유량이 증가함에 따라 용액의 용존산소량을 증가시켜 산화량을 크게 하여 goethite의 입자크기는 감소하였다.
4. 생성된 투명산화철은 침상비가 약 1 : 10으로 R값의 증가에 따라 비표면적이 감소하였다.

### 참고문헌

1. 손진균, 김대영, 이재영, 이훈하, 2002: 산화철 안료의 색상개선 연구, 자원리사이클링학회지, **11**(5), pp. 24-29.
2. 성주경, 실수덕, 황용길, 1975: 황산제일철로부터 함수산화철생성에 관한 연구, 대한화학회지, **19**(2), pp. 142-146.
3. Tsuruta, E., 1998: *Industrial Heritage of the Wakasa Iron Oxide*, J. of the Jap. Soc of colour Mat., **71**(6) pp.375-382
4. Nishio, A., 1998: Fine Powder of Mixed Metal Oxide Pigments, J. of the Jap. Soc of colour Mat., **71**(6) pp.398-404.
5. 손진균, 변태봉, 이재영, 김대영, 1996: 철강산업발생 폐산세액 재활용을 위한 불순물 제거 연구, 한국자원리사이클링학회지, **5**(2), pp. 57-62
6. Yogo, T., Nakamura, T., Sakamoto, W., Hirano. S., 2000: *Synthesis of Transparent Magnetic Particle/Organic Hybrid film using Iron-Organics*, J. of Mater. Res., **15**(10) pp. 2114-2121
7. Peter Wright., 2002: *Transparent Iron Oxide Pigments for Wood-Coating Application*, Intertech Conf. 20-22 March. Raleigh North Carolina, Printed in U.S.A.
8. 오재현, 김주호, 염남기, 김문수, 1987: 자황철광의 이용에 관한 연구-자황철광의 침출액으로부터  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 합성, 한국자원공학회지, **24**(2) pp. 135-144.
9. 오재현, 이시형, 강남기, 김만, 1993: 습식법에 의한 자기 기록용 자성분말의 제조 및 특성에 관한 연구(수용액중에서 계사이트의 합성 및 물성에 관하여), 대한금속재료학회지, **31**(10) pp. 1345-1354.
10. 조성걸, 1985: *Influences of Transition Metal Iron on the Shape and Magnetic Property of Acicular Magnetic Iron Oxide*, 서울대학교대학원 석사학위 논문, 서울, 한국.
11. 황용길, 성주경, 김재호, 1974: 피롤링 폐황산으로부터 안료의 제조, 한국금속학회지, **12**(2) pp. 122-126.
12. Kiyama, M., 1974: *Conditions for the Formation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  by the Air Oxidation of  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  Suspension*, Bull. Chem. Soc. Jap., **47**(7) pp. 1646-1650.
13. 변태봉, 이재영, 김대영, 손진균, 권순주, 1991: 산세폐액을 이용한 Maghemite의 제조, 한국세라믹학회지, **28**(12) pp. 996-1004.

### 白 武 鉉



- 1997년 충남대학교 금속공학과(학사)
- 1997년 충남대학교 금속공학과(학사)
- 2004년 충남대학교 금속공학과(석사)
- 1997년~현재 : (주)EG

### 林 鍾 浩



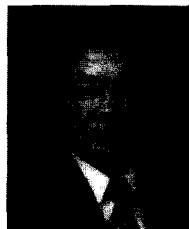
- 1996년 충남대학교 금속공학과(학사)
- 1998년 충남대학교 금속공학과(석사)
- 2003년 충남대학교 금속공학과(박사)

### 金 泰 經



- 1996년 충남대학교 금속공학과(학사)
- 1998년 충남대학교 금속공학과(석사)
- 2001년 충남대학교 금속공학과(박사)
- 현 재 : (재)단양석회석신소재재단 대외협력실장

### 李 承 遺



- 충남대학교 금속공학과 교수