

산화철 합성에 미치는 침전제와 초음파의 영향

임종호 · 김태현 · 이승원[†]
충남대학교 나노공학부

Influence of the Precipitation Medium and Ultrasonic Wave on the Synthesis of Iron Oxide

Jong-Ho Lim, Tae-Hyun Kim and Seoung-Won Lee[†]
School of Nano Materials Eng., Chungnam National University

(2006년 8월 9일 받음, 2006년 11월 8일 최종수정본 받음)

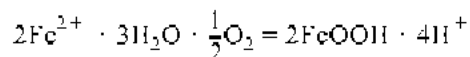
Abstract Synthesis of Iron oxides by air oxidation of FeSO_4 solutions in the presence of NaOH, Diethylenetriamine (DETA), Butylamine (BA) and influence of ultrasonic wave were investigated by XRD, SEM and particle size analyzer. As the DETA addition increased to 0.05 mol, Fe_3O_4 was formed with goethite($\alpha\text{-FeOOH}$) and Fe_3O_4 single phase was formed above 0.18 mol of DETA. As the BA addition increased, the XRD peak intensity of (020) face of lepidocrocite($\gamma\text{-FeOOH}$) was developed until the formation of Fe_3O_4 and reduced the size of the iron oxide particles formed. Ultrasonic wave reduced the size of the iron oxide particles but gave little effects on the iron oxide particles synthesized by amine.

Key words amine, ultrasonic wave, goethite, lepidocrocite, magnetite.

1. 서 론

산화철은 전자기 산업의 급속한 발전으로 그 활용도도 매우 넓어서 자기 기록용 재료뿐만 아니라 각종 모터와 축매, 흡착, 무기안료 등에도 광범위하게 이용되고 있고 사용량도 증가하여 제조방법에 대하여 많은 연구 결과가 발표되고 있다.^{1,2} 또한 철강의 부식 생성물로서 부식 환경에 따라 철 산화 생성물의 종류가 다르기 때문에 그 산화 기구를 규명하거나 방청 방법의 개발을 위한 연구 결과들도 발표되고 있다.^{3,4} 이와 같은 많은 연구 결과에도 불구하고 반응기구나 생성된 산화철 구조와 입자의 특성 등에 미치는 변수가 너무 많아 아직 연구되어야 할 과제가 많은 실정이다.

철 수용액에서 Fe^{2+} 이온의 산화는 다음 반응식에 의하여 진행된다.



이 때 Fe^{2+} 이온의 산화로 얻어지는 산화철 종류와 구조의 규칙성, 결정립 크기 등은 반응온도와 속도, 반응 pH, 침전제나 이온의 종류에 따라 어떤 조건하에서 결정화가 일어나느냐에 따라 매우 다양한 산화철이 생성된다. 음이

온으로서 F⁻이나 인산이온은 산화를 촉진하는 반면 Cl⁻, Br⁻ 혹은 질산 이온이나 황산 이온 등은 산화반응을 저하시키고 양이온으로서의 소량의 Cu, Mn, Co 등이 산화 속도를 촉진시키는 반면 유기 리간드들은 산화 반응을 방해하는 것으로 알려져 있다.^{5,6} 이와 같은 소량의 첨가물 질은 침이온을 결합시키거나, 입자 표면에 흡착하거나 또는 입자중으로 혼입되어 들어가기 쉬운 물질들로 분류되어 연구되고 있다. 아민류는 침이온에 대한 배위력이 약하므로 산화철 입자중으로 함유되지 않고 입자생성에 결정적 영향을 미치지 때문에 다양하게 연구의 대상이 되고 있다.

본 연구에서는, Diethylenetriamine (DETA)과 Butylamine (BA)을 사용하여 생성된 산화철 종류와 특성의 변화를 검토하였고, 산화물 침전 형성 시 초음파를 사용하여 생성된 산화철 입자의 균일성과 형상에 미치는 영향에 대하여 관찰하였다.

2. 실험 방법

실험장치는 전보⁷⁾와 같으며 기열장치는 사용하지 않는 경우 초음파 발생장치로서 초음파 세척기(Branson, 3510)를 설치하여 이용하였다. 반응은 0.1 mol/l과 0.3 mol/l 농도의 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 500 ml 수용액에 침전제로 소정 농도의 NaOH 용액과 Diethylenetriamine (DETA) 및

[†]E-Mail : leeswon@cnu.ac.kr

Butylamine (BA) 용액을 각각 사용하였다. 모두 특급시약을 사용하였으며, 예비실험을 통하여 적절한 반응조건으로서 산화반응은 시판의 air를 4 l/min의 유량으로 주입하고 Goethite 생성은 35-40°C, Lepidocrocite 생성은 20-25°C 온도범위 내에서 60분 동안 산화시켰다. 초음파는 침전제를 혼합하기 직전에 조사하기 시작하여 10분에서 120분까지 조사하였다. 반응이 종료된 후 생성된 산화철은 Wheetman No.42 여과지를 사용하여 여과하면서 증류수로 충분히 세척한 다음 50°C의 진공건조기에서 24시간 이상 건조시켰다. 건조된 분말은 분쇄하여 X-선 회절분석(Rigaku International, D/MAX-2200 Ultima/PC, CuK α , 40 kv 40 mA)과 SEM(JEOL, JSM-5410) 및 입도분석기(Sympatec, Helos)를 이용하여 상분석과 입자의 형상 및 입도 분포등의 특성을 관찰 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결정상과 아민의 영향

Fig. 1은 0.3 mol/l FeSO $_4$ ·7H $_2$ O 500 ml 수용액에 R=0.1이 되도록 NaOH를 가하고 DETA를 0.05 mol에서 0.8 mol까지 첨가하면서 4 l/min의 유속으로 공기를 주입시켜 산화시킨 후 침전된 산화철 분말의 X-선 회절 분석한 결과를 나타낸 것이다. DETA 0.05 mol에서는 Goethite(α -FeOOH) 단일상이 얻어졌지만 DETA 0.09 mol 첨가한 경우에서부터 Fe $_3$ O $_4$ 가 혼재하기 시작하였으며 DETA 0.18 mol 이상 첨가한 이후에서부터는 완전히 Fe $_3$ O $_4$ 단일상만이 존재하고 있으며 DETA 0.18 mol 이상 첨가에 따라 pH가 5.2-5.7범위에서 10.6 이상으로 급격한 증가를 나타내었다. 문헌에 의하면¹⁰⁾ Fe $_3$ O $_4$ 는 pH범위가 약

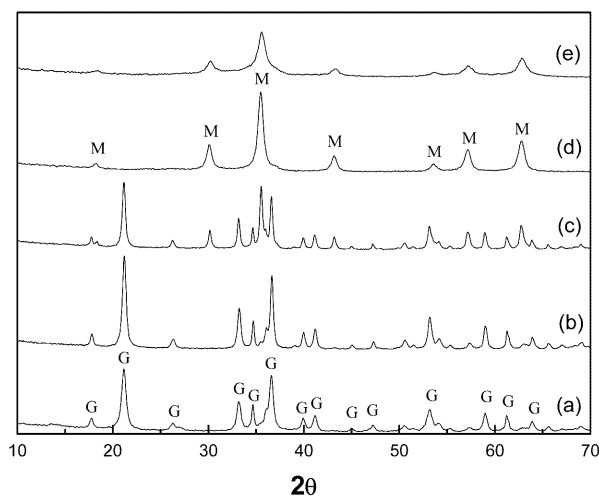


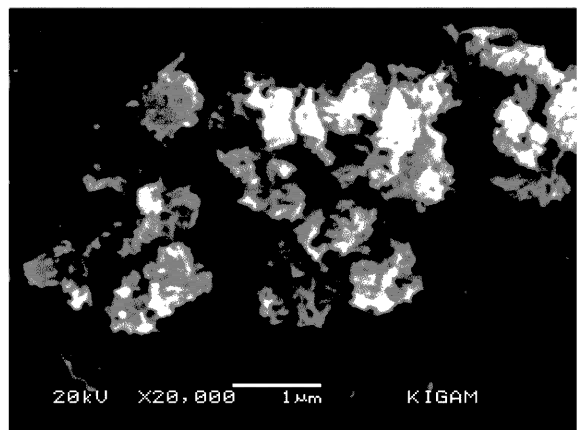
Fig. 1. XRD patterns of the iron oxide precipitates. (G: Goethite, M:): (a) DETA none(G), (b) DETA 0.05mol(G), (c) DETA 0.09mol(G+M), (d) DETA 0.18mol(M) and (e) DETA 0.28mol(M)

7에서 12내에서 생성된다는 보고와 같이 아민의 첨가로 OH $^-$ 이온이 공급됨으로 인해 pH가 증가하여 Fe $_3$ O $_4$ 의 생성을 촉진한 것으로 판단된다.

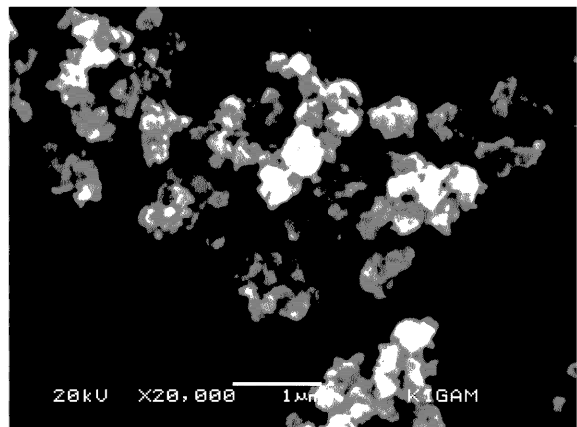
또한 DETA의 농도가 증가할수록 산화철의 입도가 매우 미세하여졌음을 확인할 수 있었으며, triethanolamine의 경우 β -FeOOH 입자의 형상을 변화시키지 않고 크기만을 감소시키는 효과¹¹⁾와 동일하게 Fe $_3$ O $_4$ 의 형상 변화없이 입자의 크기를 감소시키는 결과를 얻었다. 또 DETA의 첨가량이 0.8 mol까지 증가하였으나 석출상은 아민을 함유하지 않았다. DETA의 첨가는 용액의 pH를 변화시켜 석출 산화철상의 결정뿐만 아니라 산화철 입도 조절에도 효과적임을 알 수 있다.

Fig. 2는 Fig. 1에서 시료(a)의 Goethite와 DETA 0.83 mol을 첨가하여 얻은 단일상의 SEM 사진으로 미세한 입도의 결정상을 확인할 수 있으며 Goethite는 부분적으로 침상을 보이고 있는데 이것은 반응 온도가 낮아 성장이 지체되었거나 아민의 표면 흡착으로 성장이 지체되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 3은 0.1 mol/l FeSO $_4$ ·7H $_2$ O 500 ml 수용액에 R=



(a) Goethite(DETA none)



(b) Magnetite(DETA 0.83mol)

Fig. 2. SEM micrographs of Goethite and Magnetite.

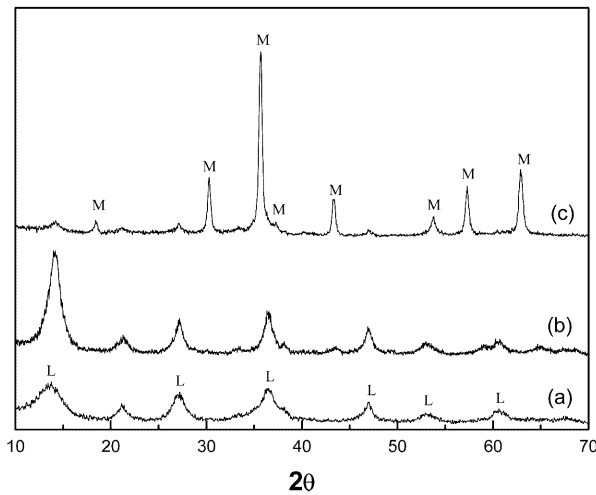


Fig. 3. XRD patterns of synthesized iron oxides. (L: Lepidocrocite, M:) (a) R=0.1, pH=5.4, BA 0.01mol(L), (b) pH=5.7, BA 0.04mol(L) and (c) pH=9.8, BA 0.1mol(M)

0.1이 되도록 NaOH를 첨가하고 BA 첨가량을 0.01 mol에서 0.1 mol까지 변화시키면서 합성한 산화철의 X-선 분석 결과를 나타낸 것이다. BA 첨가량이 0.02 mol까지의 경우 모두 Lepidocrocite(γ -FeOOH)가 생성되었고 BA의 첨가량이 0.04 mol 이상으로 증가함에 따라 Lepidocrocite에서 (020) 결정면의 XRD peak 강도가 발달한 것을 확인할 수 있었다. BA의 첨가량이 증가하여 0.1 mol의 경우에는 공기를 유입시키면 심한 거품이 발생하기 때문에 공기의 유입이 없이 BA 첨가만으로 반응을 완료시킨 결과 Fe₃O₄ 단일상이 나타났다. T. Ishikawa¹²⁾는 pK_a값이 각기 다른 여러 종류의 아민을 사용하여 pK_a 변화에 대한 생성 입자의 상분석 결과 pK_a값이 적은 아민류는 α -와 γ -FeOOH가 혼재하였고 pK_a값이 8보다 큰 아민의 경우 γ -FeOOH만 생성되었으며, pK_a>10.53인 아민을 사용한 경우 (020)면의 발달로 인하여 침상에서 얇은 판상의 γ -FeOOH가 생성되었음을 보고한 바 있다. 본 연구에서 사용한 BA의 경우 pK_a가 10.60으로 매우 크고 판상의 γ -FeOOH가 보이는 것을 확인 하였다. 그러나 BA의 첨가량이 증가함에 따라 γ -FeOOH에서 Fe₃O₄ 단

일상으로 되는 것은 아민의 첨가량의 증가로 OH⁻ 이온의 농도가 높아짐에 따라 Fe²⁺이온의 산화속도를 증가시킨 것으로 생각된다. BA 0.1 mol이 첨가된 경우 pH가 9.8로 급격히 증가하여 강알칼리 영역으로 되었으며, 그 이하의 BA 첨가량에서는 pH가 5.4 부근이었다. 이 결과는 γ -FeOOH가 25°C, pH>7.3, 그리고 산소가 없는 조건하에서 Fe²⁺ 이온과 반응하여 Fe₃O₄를 생성한다는 Tamura¹³⁾의 연구와도 잘 일치하고 있으나 그러한 반응이 α -FeOOH에서는 일어나지 않는다는 그의 결과는 본 실험과 다른 결과를 나타내고 있다. 이와같이 아민의 첨가는 산화철 입자의 크기와 내부 구조 조절을 위하여 아주 유용한 첨가물이 될 수 있으며 특히 Cl⁻ 이온이 함유된 환경하에서 생성된 부식 산화물은 Fe₃O₄가 많고 γ -FeOOH가 적은 특성이 있는 것으로 알려져 있으나 그 이유는 아직 밝혀지지 않고 있는 상태이다.

Fig. 4는 Fig. 3의 각 시료에 대한 SEM 사진으로서 각각 Lepidocrocite, (020)면이 발달한 Lepidocrocite, Fe₃O₄상으로 BA의 첨가량이 증가함에 따라 생성된 상이 변화하고 있으며 사진상만으로 입자의 크기를 명확히 말할 수 없지만 입도 분석 결과 입자의 크기가 감소함을 확인할 수 있고, 결정의 형태가 각형에서 구형으로 변화하고 있다.

3.2 초음파의 영향

초음파 조사가 입도분포 변화와 결정상에 미치는 영향을 조사하기 위하여 초음파 조사를 10 min, 60 min 및 120 min 실시한 후 입도분석과 X-선 회절 분석을 하였다. 생성입자들의 형상이 불규칙하여 SEM 사진만으로 평균 입도를 구하기가 어려워 입도분석기를 이용한 입도의 분포 상태와 50% 및 90% 범위내 분율(X₅₀과 X₉₀)에서의 평균 입도를 비교하였다. 0.1 mol/l FeSO₄·7H₂O 수용액에 침전제로 NaOH를 사용하고 아민을 첨가하지 않은 경우 당량비, R값의 변화에 대한 입도 변화와 초음파 조사를 10 min, 60 min 한 경우의 입도 분포 곡선을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)와 Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이 당량비가 증가하면 X₉₀=17.57 μ m에서 X₉₀=

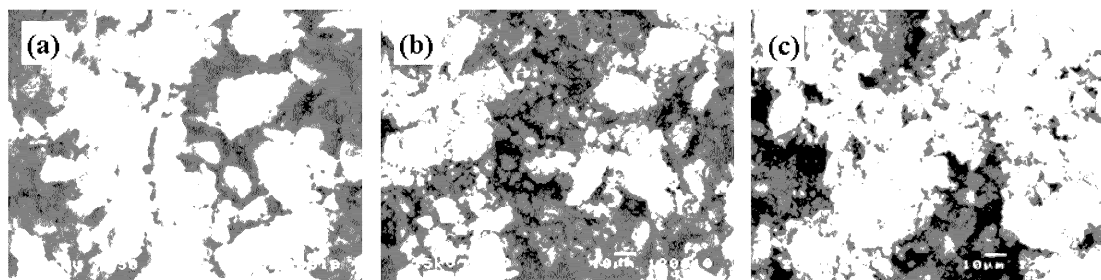
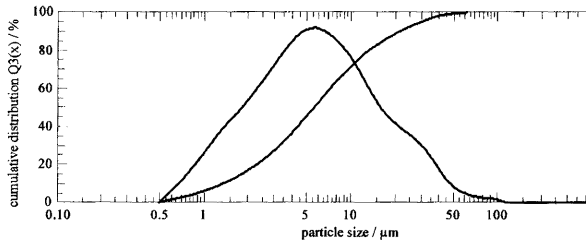
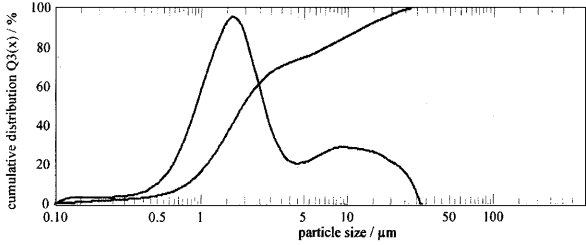


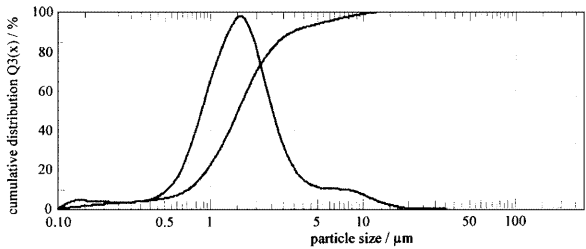
Fig. 4. SEM micrographs of iron oxide particles with BA. (a) Lepidocrocite (R=0.1, pH=5.4, BA 0.01mol), (b) Lepidocrocite (pH=5.7, BA 0.04mol) and (c) Magnetite (pH=9.8, BA 0.1mol)



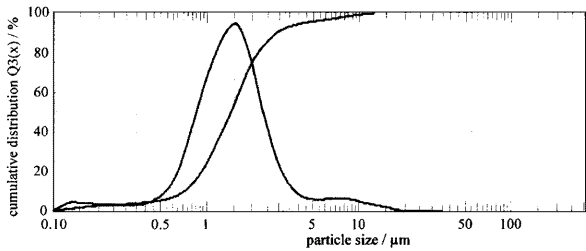
(a) NaOH, R=0.1



(b) NaOH, R=0.3



(c) NaOH, R=0.3, Ultrasonic 10 min.



(d) NaOH, R=0.3, Ultrasonic 60 min.

Fig. 5. Particle size distribution of synthesized powders.

13.24 μm 로 전체적인 입자가 감소하는 것처럼 보이지만 큰 입자의 비율이 증가하는 경향을 보였고, 초음파를 조사하였을 경우 조사 시간에 거의 무관하게 입도가 균일하고 분포범위가 좁아지고 입도가 현저하게 작아진 것을 확인할 수 있다. 초음파를 조사하기전 평균 입도가 $X_{90}=17.5\text{-}22.1 \mu\text{m}$ 에서 조사 후 $X_{90}=2.9\text{-}3.5 \mu\text{m}$ 로 입도가 감소하였다. 초음파 조사로 생성상의 변화를 XRD 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. R=0.1에서 초음파를 조사하지 않은 경우 Lepidocrocite상이 생성되었음을 알 수 있으며 R=0.3에서 120 min 조사한 경우에도 상변화없이 Lepidocrocite상을 그대로 유지한 채 (020)면이 발달함을 확인하였다. 초음파를 조사한 경우도 모두 Lepidocrocite

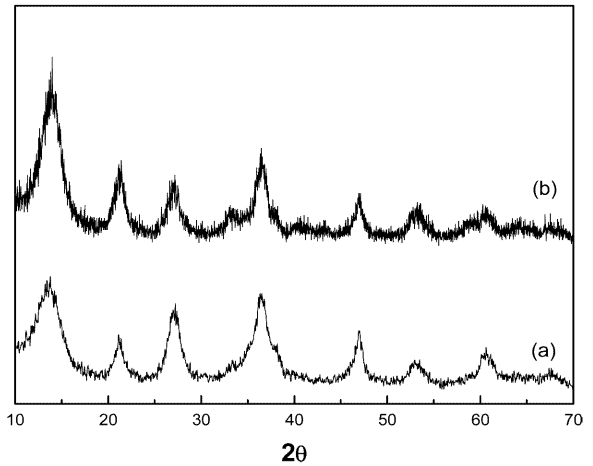
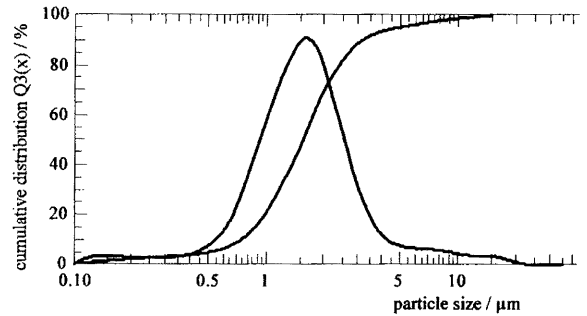
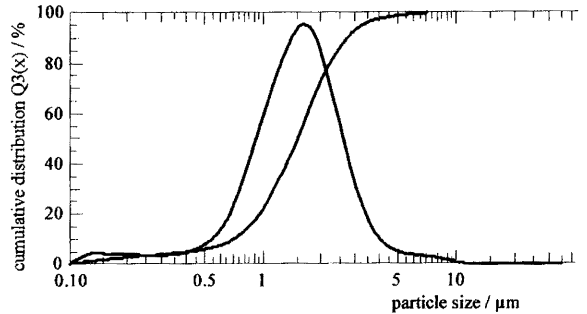


Fig. 6. XRD patterns of synthesized iron oxides(Lepidocrocite). (a) R=0.1, without ultrasonic and (b) R=0.3, ultrasonic 120 min.



(a) Ultrasonic none



(b) Ultrasonic 60min.

Fig. 7. Size distribution of synthesized iron oxide particles with 0.02 mol of BA.

가 생성되었으며 R=0.2 이하의 당량비에 대하여 초음파를 조사하지 않은 경우 모두 Lepidocrocite가 생성되었고 초음파의 조사로 Lepidocrocite에서 (020)면이 발달하는 변화가 일어남을 확인하였으나 초음파의 조사시간에 대해서는 그러한 변화는 없는 것으로 보아 초음파가 산화속도에 영향을 미치지 않는 것으로 추측된다.

Fig. 7은 BA를 침전제로 사용하여 얻어진 산화물에 초

음파를 조사하지 않은 경우 경우와 초음파를 조사한 경우의 입도분포를 분석한 결과로서 초음파를 조사한 경우이며, 조사하지 않은 경우의 입도분포를 나타내고 있다.

입도 분포상태가 평균 입자 크기의 변화가 거의 없는 것으로 비추어 보아 아민을 첨가하면 초음파를 조사하더라도 생성 산화철의 핵 생성시 핵의 크기를 감소시키거나 성장을 방해하는 등의 영향을 미치지 않는 것으로 추측되고 용집된 입자에 약간의 해체 효과가 있는 것으로 보인다.

4. 결 론

황산제일철 용액($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)에 침전제로 NaOH , $\text{Diethylenetriamine}$ (DETA) 및 Butylamine (BA)를 가하여 생성된 산화철의 종류와 형상을 조사하였고, 초음파를 조사한 경우 입도 분포 형태와 입자 형상에 대한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Goethite 합성 조건에서 $\text{Diethylenetriamine}$ (DETA)의 농도가 0.05 mol 이상 첨가되면 Goethite 와 함께 Fe_3O_4 가 정출되기 시작하고 0.18 mol 이상에서는 Fe_3O_4 단상이 얻어졌다.

2. Butylamine 을 사용하였을 경우 첨가량이 0.02 mol 이하의 경우 Lepidocrocite 를 안정적으로 얻을 수 있었으며 그 이상으로 첨가량이 증가하면 Lepidocrocite 가 (020)면이 발달하였으나 0.1 mol 이상인 경우 Magnetite 가 얻어졌다.

3. 아민을 첨가하지 않은 경우 산화철은 초음파에 의해 $X_{90}=17.5\text{-}22.1 \mu\text{m}$ 에서 $X_{90}=2.9\text{-}3.5 \mu\text{m}$ 로 결정립의 미세화가 현저히 일어났으며, 초음파 조사 시간에는 큰 영향이 없었다.

4. 침전제로 아민을 사용하고 초음파를 조사한 경우 $X_{90}=1.53 \mu\text{m}$ 이며, 조사하지 않은 경우 $X_{90}=1.57 \mu\text{m}$ 의 입

도분포를 나타내며 거의 입도 변화가 없었다.

감사의 글

이 연구는 충남대학교 2004년도 학술연구지원비에 의해 이루어진 것으로 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Kiyama, Bull. Chem. Soc. Jap., 47, 1646 (1974).
2. E. Tsuruta, J. of the Jap. Soc of colour Mat., 71, 375 (1998).
3. J. H. Oh, S. H. Lee, N. K. Kang and M. Kim, J. Kor. Inst. Met. & Mater., 31, 1345 (1993).
4. K. Kandori, A. Yasukawa and T. Ishikawa, J. Colloid & Interface Sci., 180, 446 (1996).
5. S. J. Kim, K. S. Song, T. H. Eom and D. S. Suh, Korean Journal of Materials Research, 15, 760 (2005).
6. T. Ishikawa, T. Ueno, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama and T. Tsubota, Corrosion Science, 45, 1037 (2003).
7. K. Stahl, K. Nielsen, J. Jiang, B. Lebeck, J. Hanson, P. Norby and J. Lanschot, Corrosion Science, 45, 2563 (2003).
8. R. M. Cornell and U. Schwertmann, The Iron Oxides, p340, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Federal Republic of Germany), (1996).
9. M. H. Baek, J. H. Lim, T. K. Kim and S. W. Lee, J. Korean Inst. of Resources Recycling, 13, 9 (2004).
10. S. Hamada and K. Kuma, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 3695 (1976).
11. T. Ishikawa, T. Takeda and K. Kandori, J. Mater. Sci., 27, 4531 (1992).
12. T. Ishikawa, H. Nishimori, A. Yasukawa and K. Kandori, J. Mater. Sci. Lett., 12, 1359 (1993).
13. Misawa, T., Corrosion Sci., 13, 659 (1973).