

수열합성법으로 제조한 흑색 자성안료의 Fe^{2+}/Fe^{3+} 몰비에 따른 특성

정명호, 장건익^a

충북대학교 재료공학과

Effect of Fe^{2+}/Fe^{3+} Molar Ratio on the Synthesized Magnetic Black Pigment by Hydrothermal Method

Myung-Ho Jung and Gun-Eik Jang^a

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea

(Received August 14, 2017; Accepted September 29, 2017)

Abstract: Fe_3O_4 was prepared on the TiO_2 -coated natural mica substrate. The natural mica has an average particle size of 22 μm . The substrate was coated on TiO_2 thin films using hydrothermal synthesis at pH 1.5-2.5 at 75°C. The Fe precursor solution was prepared by mixing $FeSO_4$ (for Fe^{2+} ion) and $FeCl_3$ (for Fe^{3+} ions) with different molar ratios such as 1/2, 1/1, 2/1, 3/0, and Fe_3O_4 only. X-ray diffraction analysis shows that the crystal structure depends on the $FeCl_3$ -to- $FeSO_4$ molar ratio. Fe_3O_4 crystal phase could be obtained at higher $FeSO_4$ contents.

Keywords: Hydrothermal process, Pearl pigment, $L^*a^*b^*$ chart, Mössbauer analysis

1. 서론

진주안료란 천연진주나 전복의 껍질 안쪽 등의 무지갯빛 광채를 띤 광택안료로, 자동차, 화장품, 도료, 인쇄잉크, 플라스틱 산업 등 광범위한 분야에서 사용되고 있다 [1]. 진주안료 소재 중 하나인 산화철(Fe_3O_4) 나노 입자는 우수한 전자기적 성질로 주목을 많이 받고 있는 자성재료 [2,3]로, 전자파 흡수 [4], 높은 전기 비저항 [5], 높은 투자율 [6] 등 자기기록매체, 물리화학적 특성을 이용한 다양한 분야에 적용되고 있다. 본 연구에서는 산화철(Fe_3O_4) 나노 입자와 진주안료의 특성을 접목시킨 기능성의 안정한 흑

색을 띠는 안료를 만들고자 하였다.

먼저 인체에 무해한 Fe_3O_4 를 사용하여 Fe^{2+}/Fe^{3+} 몰비에 따른 Fe 전구체를 제조한 후, 수열합성법을 이용하여 수 마이크로미터 크기의 진주안료 위에 Fe_3O_4 를 100°C 이하의 온도에서 합성 제조하였다. Fe^{2+}/Fe^{3+} 몰비는 1/2, 1/1, 2/1, 3/0 ($FeSO_4$ only) 각각 4가지 조건으로 몰비에 따른 흑색의 안정성, 자기력, 채도 및 색상, Fe_3O_4 의 균일한 코팅 및 물성을 상호 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1 수열합성법을 이용한 Fe_3O_4 합성

천연마이카를 기질로 사용하여 Fe^{2+}/Fe^{3+} 몰비에 따른 전구체 반응액을 사용하여 수열합성법으로 Fe_3O_4 를

a. Corresponding author; gejang@chungbuk.ac.kr

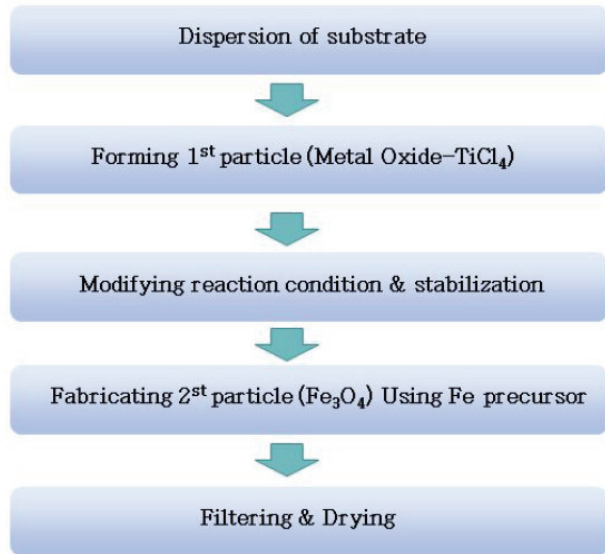


Fig. 1. Experimental procedure to fabricate using hydrothermal method.

합성하였다. 그림 1은 수열합성법을 이용한 기질 위 Fe₃O₄의 대략적인 제조공정도이다. 그림 1에서 제시된 바와 같이 기질 위에 먼저 금속산화물(TiO₂) 전 처리를 코팅 후, Fe²⁺/Fe³⁺ 몰비에 따른 Fe 반응액 용액을 코팅하였다.

그림 2는 수열합성법을 이용한 기질 위 Fe₃O₄ 코팅 세부적인 제조공정 조건을 나타내는 개략적인 그림이다. 먼저 기질 물질로 천연 마이카(KAl₂(AlSi₃)O₁₀(F, OH)₂)를 사용하였으며, 마이카의 크기는 약 22 μm이었다. 이때 기판 위에 금속산화물로 전처리 공정을 거치지 않을 시, Fe₃O₄는 부착이 어려워, 금속산화물 전 처리 물질로 TiCl₄ 용액을 이용하였다. TiCl₄는 기질 100 g당 100 ml를 75°C, pH 1.5에서 적정하였으며, 수열합성법을 이용하여 기질에 안정한 TiO₂층을 형성하였다. TiCl₄ 용액의 적정 시 NaOH 용액을 사용하여 침전제 역할과 pH 조절을 하였다. 교반은 450 rpm에서 이루어졌으며, 금속산화물 전처리 후 물질의 안정을 위해 상온에서 30분 정도 유지하였다. 이후 Fe²⁺/Fe³⁺ 몰비에 따른 전구체 반응액을 사용하여 금속산화물로 코팅된 기질 위 Fe₃O₄ 코팅을 실시하였으며, NaOH 용액을 사용하여 침전제 역할과 pH 조절을 하였다. Fe 몰비에 따른 전구체 반응액을 80°C pH 9.0에서 1시간당 250 ml를 적정해 주었다. Fe 몰비에 따른 전구체 반응액 1/2, 1/1, 2/1, 3/0 (FeSO₄ only) 모두 동일한 방법으로 제조하였다. 이후, 염을 제거하기 위해 탈수, 수세 공정을 거쳤다. 탈수, 수세 공정은 약 40~50°C 물로 3회에 걸쳐 이루어

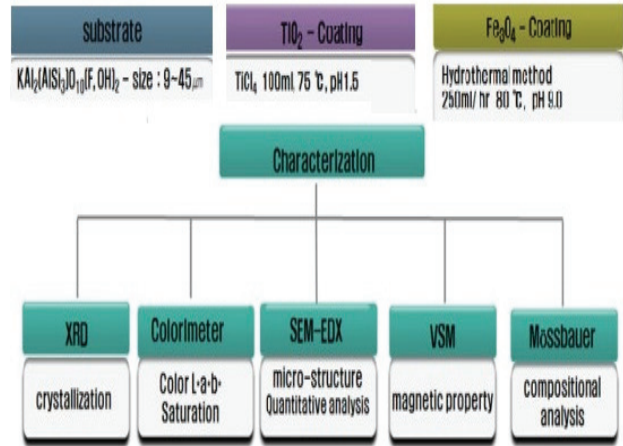


Fig. 2. Experimental procedure of Fe₃O₄ coating on substrate and characterizations techniques.

어졌으며, 건조 공정은 열적 안정성을 고려하여 60°C에서 진행하였다. Fe 몰비에 따른 1/2, 1/1, 2/1, 3/0 (FeSO₄ only) 4종류의 Fe 전구체를 사용한 Fe₃O₄ 코팅 분말을 제조하였다. TiO₂가 코팅된 천연마이카 위에 Fe²⁺/Fe³⁺ 몰비를 1/2을 사용하여 Fe₃O₄가 코팅된 분말을 분말(a)로, 몰비를 1/1로 사용하여 제조한 Fe₃O₄ 분말을 분말(b), 몰비를 2/1로 사용하여 제조한 Fe₃O₄ 분말을 분말(c), 몰비를 3/0로 사용하여 제조한 Fe₃O₄ 분말을 분말(d)로 명명하였다.

2.2 Fe 전구체 제조공정

그림 3은 금속산화물 전처리를 코팅 후, Fe²⁺/Fe³⁺ 몰비에 따른 Fe 전구체 반응용액의 제조공정을 나타내는 도표이다. 표 1은 FeSO₄ /FeCl₃ 몰비에 따른 반응액 전구체 조성이다. 표 1에서 제시된 바와 같이 산화철 Fe 반응액의 조성은 Fe²⁺/Fe³⁺ 비율이 (a) 1/2, (b) 1/1, (c) 2/1, (d) 3/0 (FeSO₄ only) 몰비에 따라 제조하였다. (a), (b), (c) 용액의 경우 출발 물질은 Fe²⁺/Fe³⁺ 두 가지 이온으로, (d)의 경우 출발 물질은 Fe²⁺ 이온만을 사용하여 반응액을 제조하였다.

Fe²⁺ 이온의 전구체 물질로는 FeSO₄, Fe³⁺ 이온의 전구체 물질로 FeCl₃를 각각 사용하였다. 그림 3에서 제시된 바와 같이 순수 1,194 g에 98% 황산(H₂SO₄) 52.25 g을 준비하고 Fe²⁺/Fe³⁺ 몰비에 따른 전구체 혼합물을 부어 주었다. 이후 50°C에서 2시간 정도 교반 후, 상온에서 서서히 냉각하였으며 다시 안정화를 위해 혼합물을 4시간 정도 교반하였다.

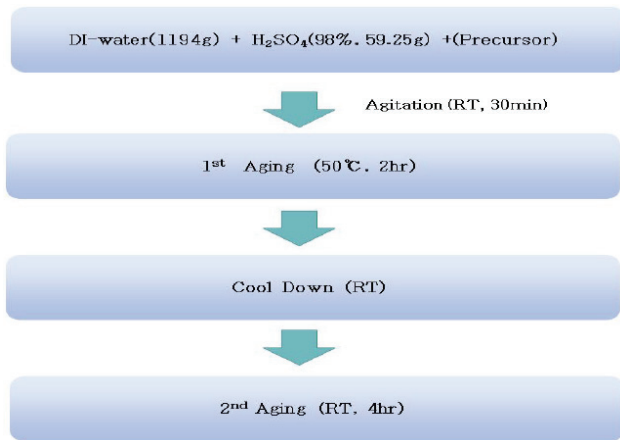


Fig. 3. Experimental procedure to fabricate using Fe precursor.

Table 1. Precursor composition of mixture with different $\text{FeSO}_4/\text{FeCl}_3$ molar ratio of (a) 1/2, (b) 1/1, (c) 2/1, and (d) 3/0 (FeSO_4 only).

	Precursor	Molar ratio	Wdight (g)
(a)	$\text{FeSO}_4/\text{FeCl}_3$	1/2	166.8/324.4
(b)	$\text{FeSO}_4/\text{FeCl}_3$	1/1	250.2/243.3
(c)	$\text{FeSO}_4/\text{FeCl}_3$	2/1	333.6/162.2
(d)	$\text{FeSO}_4/\text{FeCl}_3$	3/0	500.5/ 0

2.3 특성 분석 및 측정

미세구조는 Tescan사의 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)을, 코팅된 산화철의 결정성과 결정방향은 Rigaku사의 X-ray diffraction (XRD)를 이용하여 분석하였다. 또한 흑색 자성안료의 색상을 분석하기 위해 Konica minolta sensing사의 spectrophotometer (CM-512m3)를 사용하여 45° , 색 $L^*a^*b^*$ 값과 채도를 측정하였다.

흑색 자성안료의 자기력을 측정하기 위해 Lake shore사의 VSM (vibrating sample magnetometer)을 이용, 이력곡선을 통한 보자력, 잔류자기, 포화자기력 값을 측정하였다. 또한 산화철의 순도는 Mössbauer cryostat system (SHI-850-5)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 4는 $\text{FeSO}_4/\text{FeCl}_3$ 몰비에 따른 XRD 분석 결과이다. XRD 분석 결과 분말(a), 분말(b), 분말(c), 분

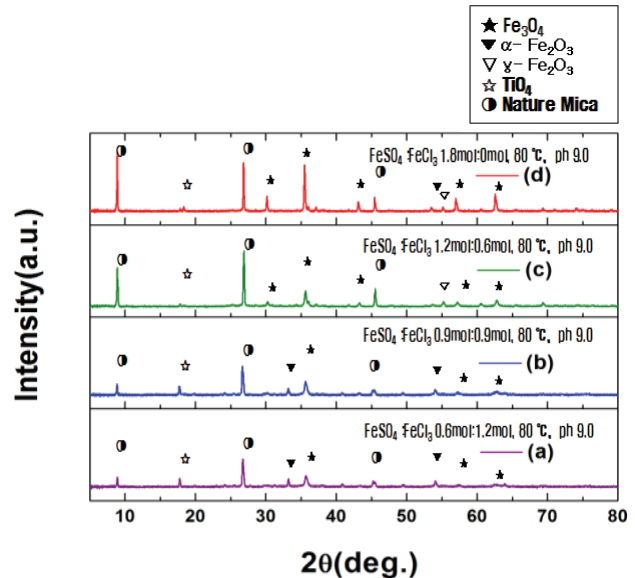


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of magnetic sample with different $\text{FeSO}_4/\text{FeCl}_3$ molar ratio. (a) 1 : 2, (b) 1 : 1, (c) 2 : 1, and (d) 3 : 0 (FeSO_4 only).

말(d) 모두 천연 마이카 기질 위에 Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상을 확인할 수 있었으며, 모든 분말에서 동일하게 TiO_2 와 천연마이카의 피크가 검출되었다.

분말(a), (b) 시편의 경우 XRD 분석을 통해 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 결정상들이 분말(c), (d)에 비해 상대적으로 많이 존재하는 것을 알 수 있었다. 또한 분말(c)의 경우 타 조성의 분말들에 비해 상대적으로 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상이 많이 나타났으며, 분말(d)의 경우 앞선 분말(a), (b), (c)와 달리 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상의 비율보다는 Fe_3O_4 상의 비율이 높다는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 단일 상을 가지는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우 적색을 나타내며, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우에는 고동색을 나타내 시편 분말(a), (b), (c)는 분말(d)에 비해 흑색도가 떨어질 것이 예측되었다.

각 분말의 정확한 색차 값을 알기 위해 색차계를 사용하여 분석하였다. 그림 5는 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 몰비로 제조한 분말(a), (b), (c), (d)를 색차계를 사용, 그림 5에 L^* , a^* , b^* 값을 좌표로 나타냈다. 분말(a)의 경우 L^* 은 11.39, a^* 는 7.30, b^* 는 6.05 값을 나타냈으며, 분말(b)의 경우 L^* 은 19.32, a^* 는 5.35, b^* 는 9.68 값을, 분말(c)의 경우 L^* 은 13.47, a^* 는 3.09, b^* 는 0.59 값을 각각 나타냈다. 앞선 XRD의 결정상의 분석과 분말 이미지를 통해 흑색을 나타낸 분말 (d)의 경우에는 L^* 은 10.8, a^* 는 1.19, b^* 는 -0.64 값을 나타내었다.

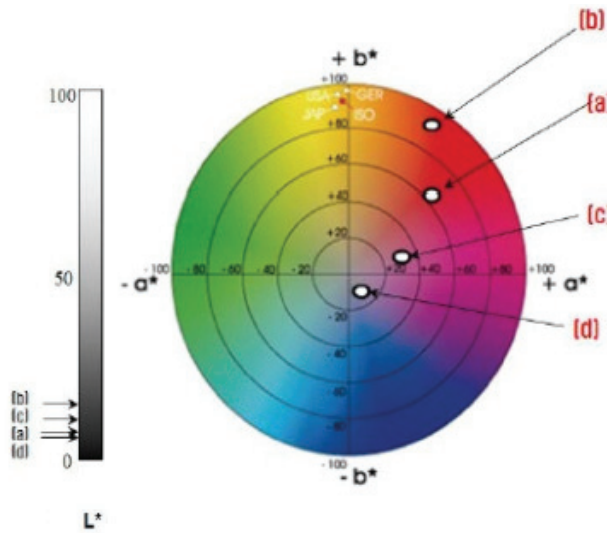


Fig. 5. The spectrophotometer data of synthesized $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeSO}_4/\text{FeCl}_3$ molar ratio; (a) 1/2, (b) 1/1, (c) 2/1, and (d) 3/0 (FeSO_4 only).

L 값은 명도를 나타내며 값이 클수록 빛을 반사하는 성질을 가지고 있으며, 값이 낮을수록 빛을 흡수하는 성질을 가지고 있다. 따라서 색차계 분석 결과 분말 (d)>(a)>(c)>(b)의 순으로 빛을 흡수한다는 결과를 나타내었다. 또한 a^* , b^* 값은 채도를 나타내며 a^* , b^* 값이 낮을수록 채도가 좋은 흑색을 나타낸다. 구체적으로 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 몰비에 따른 시편의 색차계 측정값을 좌표에 나타내면 분말(d)의 경우 흑색을 나타내는 좌표에 위치한 것을 알 수 있으며 분말(a), (b)의 경우 적색계통의 좌표에 위치하며, 분말(c)의 경우는 고동색 계통의 좌표에 위치하는 것을 알 수 있었다.

그림 6은 VSM을 통해 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 몰 비율에 따른 다양한 분말들의 자기력에 따른 측정 비교 결과이다. 외부에서 자기장 인가 시 분말(a)의 보자력 측정값은 173.49 Oe, 분말(b)는 190.44 Oe, 분말(c)는 196.19 Oe, 분말(d)는 163.24 Oe를 각각 나타내었다. 자기장 제거 후 잔류자화 및 포화자기력의 값은 분말(a)의 경우 잔류자화 5.08 emu/g, 포화자기 13.91 emu/g의 값을 나타냈으며, 분말(b)의 경우 8.35 emu/g, 19.57 emu/g, 분말(c)의 경우 7.44 emu/g, 25.61 emu/g 값을 가지며, 분말(d)의 경우 12.96 emu/g, 포화자기 45.12 emu/g 값을 나타냈다.

보자력 및 포화자기 역시 Fe_3O_4 만 사용한 분말(d)의 값이 가장 높았으며, Fe^{2+} 몰 비율이 높고 Fe^{3+} 몰 비율이 낮을수록 높은 값을 보였다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우 자

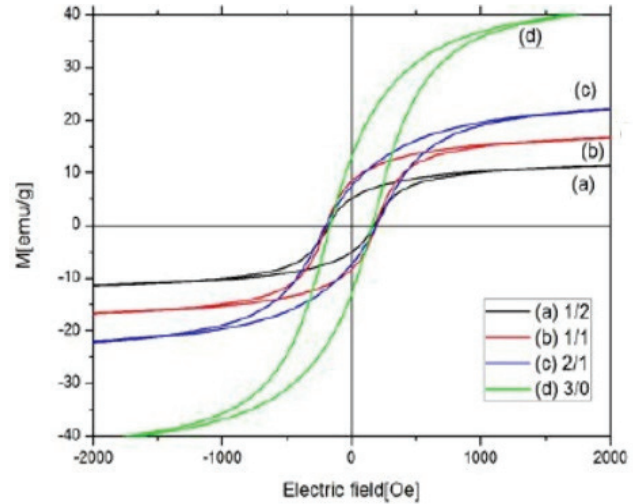
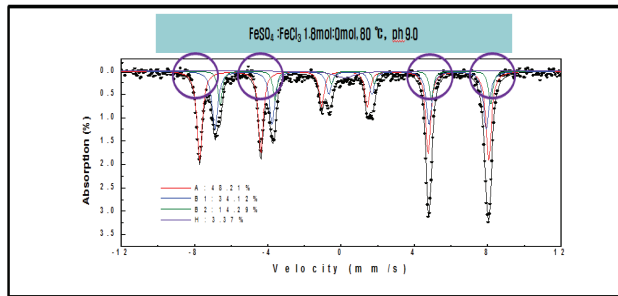


Fig. 6. Magnetic hysteresis loops of magnetic pigment with different $\text{FeSO}_4/\text{FeCl}_3$ molar ratio. (a) 1/2, (b) 1/1, (c) 2/1, and (d) 3/0 (FeSO_4 only).

성을 띠지 않기 때문에 XRD 패턴 분석결과처럼 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 상이 상대적으로 많이 발견된 분말(a), (b)에서의 잔류자화와 포화 자기력 값은 상대적으로 낮게 나타났다.

흑색 자성안료의 Fe_3O_4 의 비율을 확인하기 위해 Mössbauer 분석을 실시하였다. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 몰 비율에 따른 분말(a), (b), (c), (d)를 각각 비교 분석한 결과 분말(d)의 경우가 이미지, 색차계, 미세구조, 정성분석, 자기력 측정을 통해 가장 Fe_3O_4 함량이 높다고 판단되었다.

그림 7은 Mössbauer 분석 결과로, Fe_3O_4 와 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상의 비율 및 값을 토대로 작성된 그래프이다. Fe_3O_4 1개의 A-site와 2개의 B-site, 단일 상을 가지는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 흡수된 뫼스bauer 스펙트럼의 상대적인 양을 토대로 각 화합물의 분율을 분석해 보았다. Fe_3O_4 로 구성된 A-site는 스피넬 구조상 Fe^{3+} 이온만 존재하게 되며, B-site는 Fe^{2+} , Fe^{3+} 이온 모두 존재하고 있다. 따라서 상대적으로 스펙트럼을 통한 상대적 분율은 A-site는 48.21%, B-site는 48.41%를 나타냈다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite)는 보라색 원에서 보이는 바와 같이 분광 결과 검은 점과 거의 일치하지 않았으며, 약 3.38% 정도 측정되었다. 따라서 결과는 그림 7에서와 같이 Fe_3O_4 (A-site + B-site) : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 비율은 97.62% : 3.38% 분율 비율을 나타냈다. 이를 통해서 FeSO_4 만 사용된 분말(d)는 정상적인 분율의 Fe_3O_4 성분으로 합성된 것을 알 수 있었다.



Site	Magnetic hyperfine field H_{eff} (kOe)	Isomer shift δ (mm/s)	Relative absorption area ratio (%)	Relative absorption area ratio (%)
A-site (Fe^{3+})	491	0.16	48.21	97.62
B-site (Fe^{3+})	460	0.50	34.12	
B-site (Fe^{2+})	459	0.71	14.29	
Hematite (Fe^{3+})	-	0.19	3.37	3.38

Fig. 7. Mössbauer spectra and parameters of (a) A-site (Fe^{3+}), (b) B-site (Fe^{3+}), (c) B-site (Fe^{2+}), and (d) hematite (Fe^{3+}).

4. 결론

본 연구에서는 안료 응용에 적합한 mica 기판 위에 Fe_3O_4 막을 수열합성법으로 코팅하였다. 먼저 TiO_2 를 75°C , pH 1.5~2.5 조건에서 전처리한 후 수열합성법에 의해 80°C , pH 9.0 반응 조건하에서 FeSO_4 와 FeCl_3 의 전구체 비율을 달리하며 Fe_3O_4 를 피복하였다. 본 실험을 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) FeSO_4 만 사용한 경우 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 비율이 약 1 : 2가 되어 흑색을 나타내었으며 FeCl_3 를 몰비에 따라 사용한 경우 Fe^{3+} 로 인한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 비율이 증가하여 적색, 갈색 혹은 고동색의 코팅층을 나타냈다.
- 2) XRD 분석 결과 FeSO_4 몰비가 높을수록 Fe_3O_4 상이 다량으로 존재하였으며, Fe^{3+} 이온으로 사용

된 FeCl_3 의 몰비는 높을수록 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상이 상대적으로 많이 존재하였다.

- 3) 색차계 측정결과 FeCl_3 의 몰비가 높을수록 적색, 고동색을 나타냈으며 모두 $a^* > 1$, $b^* > 1$ 이었으며, 반면 FeSO_4 만 사용한 경우에는 흑색 색상을 보였고 색차계는 L^* 은 10.8, a^* 는 1.19, b^* 는 -0.64 값을 나타냈다.
- 4) VSM 측정 결과 $\text{FeSO}_4/\text{FeCl}_3$ 몰 비율이 1/2의 경우 13.91 emu/g, 1/1인 경우 19.57 emu/g, 2/1인 경우 25.61 emu/g 값을 나타냈다. 또한 FeSO_4 만 사용한 경우 포화 자기력이 45.12 emu/g으로 가장 높은 결과를 나타냈다.
- 5) FeSO_4 만 사용한 경우의 Mössbauer 분석 결과 $\text{Fe}_3\text{O}_4 : \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 비율이 약 97 : 3로 순도가 높고 짙을 흑색을 가진 자성안료로 확인할 수 있었다.

REFERENCES

- [1] S. Wang, J. Wu, and C. Zhou, *Dyes. Pigm.*, **29**, 161 (1995).
- [2] W. Pei, H. Kumada, T. Natusme, H. Saito, and S. Ishio, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**, 2375 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.837>]
- [3] W. L. Wang, J. Y. Park, and H. B. Gu, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **15**, 338 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.4313/TEEM.2014.15.6.338>]
- [4] J. R. Liu, M. Itoh, and K. Machida, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4017 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1623934>]
- [5] A. Vermaa, T. C. Goel, R. G. Mendiratta, and R. G. Gupta, *J. Magn. Magn. Mater.*, **192**, 271 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00592-7](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00592-7)]
- [6] T. Nakamura, *J. Appl. Phys.*, **88**, 348 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.373666>]