SiO₂가 코팅된 α -FeOOH와 β -FeOOH의 상전이를 통한 SiO₂가 코팅된 α -Fe₂O₃의 색상 연구

유 리 · 최 군 · 피재환 · 김유진*
한국세라믹기술원, 엔지니어링 세라믹 센터

Color Evolution and Phase Transformation of α -FeOOH@SiO₂ and β -FeOOH@SiO₂ pigments

Ri Yu, Kyoong Choi, Jae-Hwan Pee, and YooJin Kim*

Engineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon 467-843, Korea
(Received May 9, 2013; Accepted June 5, 2013)

Abstract This manuscript reports on compared color evolution about phase transformation of α -FeOOH@SiO₂ and β -FeOOH@SiO₂ pigments. Prepared α -FeOOH and β -FeOOH were coated with silica for enhancing thermal properties and coloration of both samples. To study phase and color of α -FeOOH and β -FeOOH, we prepared nano sized iron oxide hydroxide pigments which were coated with SiO₂ using tetraethylorthosilicate and cetyltrimethyl-ammonium bromide as a surface modifier. The silica-coated both samples were calcined at high temperatures (300, 700 and 1000°C) and characterized by scanning electron microscopy, CIE $L^*a^*b^*$ color parameter measurements, transmission electron microscopy and UV-vis spectroscopy. The yellow α -FeOOH and β -FeOOH was transformed to α -Fe₂O₃ with red, brown at 300, 700°C, respectively.

Keywords: α -FeOOH, β -FeOOH, Pigment, Phase transformation, Silica coating

1. 서 론

수산화철과 산화철은 물리적, 화학적, 광학적 그리고 전기적인 특성 때문에 안료, 촉매, 가스센서, 자기기록매체 등의 다양한 분야에 응용되고 있다[1-3]. 특히, 색상이 선명한 세라믹 안료를 얻기 위해서는 안료의 형태, 크기 등의 조절이 가능한 나노 안료를 합성하는 것이 중요하다[1] 수산화철의 경우 rod 형상부터 spindle 형상까지 다양한 형태로 조절이 가능하며 형태에 따라 α -FeOOH (goethite), β -FeOOH (akaganeite), γ -FeOOH (lepidocrocite) 으로 구분된다[4]. α -FeOOH상과 β -FeOOH상은 특정 온도에서 α -Fe₂O₃상으로 상전이하기 때문에 황색 안료와 적색 안료로써 사용이 유용하다[5-6]. 그러나, 적색 안료인 α -Fe₂O₃의 경우 나노 크기 일 때 선명한 적색을 발현하나, 높은 온도에서는 마이크로 크기로 응집되어 본연의

적색을 손실하고 짙은 암갈색 내지 흑색으로 색상이 변화한다. 이와 같이 열처리 과정 중에 본래의 색을 잃어버리는 문제를 해결하기 위해서는 세라믹 분말 코팅기술이 중요하다[7]. 특히, 세라믹 코팅 재료 중 실리카는 열적으로 매우 안정하며 투명하여 주체의 색에 영향을 미치지 않는 등의 여러 장점을 가지고 있다. 이미 저자는 실리카 코팅시스템을 통해 열적 안정성 효과를 확인하고 스펀들 타입의 α -Fe₂O₃와 β -FeOOH를 실리카 코팅 후 열처리 과정을 통해 실리카가 응집과 산화를 최소화함을 확인하였다[7, 8].

본 연구에서는 실리카 코팅 시스템을 α -FeOOH에 도입하여 실리카 코팅된 β -FeOOH와 고온에서 α -Fe₂O₃상으로 변할때의 형상과 색상을 연구하였다. 상전이 현상은 UV-vis기기와 powder X-ray diffraction(XRD) 분석을 통해 확인하고, 형상 및 색도 변화는 scanning electron microscopy

*Corresponding Author : YooJin Kim, TEL: +82-31-645-1427, FAX: +82-31-645-1485, E-mail: yjkim@kicet.re.kr

(SEM), transmission electron microscopy(TEM), CIE Lab 기기로 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. α-FeOOH와 β-FeOOH합성

출발원료 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 12 mmol을 증류수 30 ml에 분산한 후 교반하면서 48 mmol의 KOH 용액을 천천히 첨가한다[9]. 혼합된 용액은 50 mL 용량의 테프론 수열합성기에 옮겨 담아 100°C의 건조오븐에서 6시간동안 수열반응 처리한다. 이때, 혼합용액은 수열합성기 용량의 최대 80%를 넘지 않도록 한다. 수열반응 끝난 후 상온까지로 냉시켜 원심분리를 이용하여 분말을 얻은 후, 에탄올과 증류수를 번갈아 가며 수차례 세척하여 침전물을 건조 후 수득한다.

β-FeOOH는 기존 논문을 변형하여 FeCl₃의 가수분해를 통해 합성할 수 있다[8]. FeCl₃ · 6H₂O 20 mmol을 증류수 100 ml에 교반을 통해 용해한 후 80°C에서 12시간 동안 교반한다. 반응이 끝난 생성물을 8,000 rpm에서 10분간 원심분리를 이용하여 수차례 세척 후 60°C 건조기에서 24 시간 동안 건조하여 수득한다.

수득한 생성물은 형상 및 구조는 SEM(Model JSM-6390, JEOL, Japan)과 XRD(Model D/Max 2500, Rigaku, Japan)로 확인하였고, 열처리온도에 따른 색도 변화는 CIE Lab 기기로 평가하였다.

2.2. α-FeOOH와 β-FeOOH 실리카 코팅

수득한 α-FeOOH 분말 0.23 g을 증류수 9 ml와 ethanol 12 ml 혼합용액에 첨가 후 sonication을 이용하여 5분간 초음파 분산시킨다. 분산된 α-FeOOH 용액에 CTAB (cetyltrimethyl-ammonium bromide) 15 mg을 첨가시켜 30 분간 교반 한 후 NH₄OH (28%) 300 μl와 TEOS 150 μl을 10분 간격으로 첨가 한다[7]. 상온에서 24시간 동안 교반시켜 실리카 코팅층을 형성한 후 10,000 rpm에서 10분씩 증류수와 ethanol으로 수차례 세척하여 미반응 출발원료 불순물등을 제거 후 60°C 건조 오븐에서 24시간 동안 건조하여 실리카 코팅된 α-FeOOH(이하, α-FeOOH@SiO₂) 분말을 수득하였다[10]. β-FeOOH 분말 또한 동일한 방법

으로 실리카 코팅 후 실리카 코팅된 β-FeOOH(이하, β-FeOOH@SiO₂) 분말을 수득한다.

수득한 생성물은 형상 및 구조는 SEM, XRD, TEM (Model TEM-2010)으로 평가하였다. 또한, 실리카 코팅 전후의 상전이 현상은 UV-vis기기와 XRD 분석을 통해 확인하고, 열처리온도에 따른 색도 변화는 CIE Lab 기기로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. α-FeOOH@SiO₂와 β-FeOOH@SiO₂ 합성

그림 1은 합성한 α-FeOOH와 β-FeOOH 분말과 실리카 코팅된 α-FeOOH, β-FeOOH 분말의 미세조직 사진과 결정상 분석 결과이다. 그림 2(a)의 SEM 이미지에서 볼 수 있듯이 수열 반응을 통해 합성된 α-FeOOH 입자는 약 400~700 nm의 입도 분포를 가진 rod 형상임을 확인하였다. 실리카 코팅된 α-FeOOH 입자는 약 20 nm 균일한 두께의 SiO₂ 층으로 둘러싸여 있음을 TEM으로 확인하였다(그림 2(b)). 그림 2(c)의 XRD 분석결과를 확인하면, α-FeOOH@SiO₂ 분말은 orthorhombic 결정 구조를 갖는 goethite 상과 일치하였다(JCPDS No. 029-0713). β-FeOOH 입자의 경우엔 spindle 형상으로 약 300 nm의 평균 입도 분포를 가지며(그림 2(d)), 실리카 코팅된 β-FeOOH는 입자는 약 20 nm의 SiO₂ 층이 둘러싸고 있음을 TEM으로 확인하였다(그림 2(e)). 실리카 코팅된 β-FeOOH, tetragonal 결정 구조의 akaganeite 결정상에 일치함을 그림 2(f)의 XRD데이터로 확인 하였다(JCPDS No. 05-0480). 코팅층인 SiO₂는 비정질상으로써, β-FeOOH@SiO₂의 경우에는 가수분해와 축합 반응을 통해 형성된 SiO₂ 피크가 22° 부근에서 broad하게 존재함을 확인 할 수 있지만, α-FeOOH@SiO₂의 경우에는 상대적으로 goethite상의 intensity가 높아 비정질상인 SiO₂ 층이 드러나지 않는 것으로 판단되었다.

3.2. α-FeOOH@SiO₂와 β-FeOOH@SiO₂의 상전이 현상 비교

그림 3는 α-FeOOH@SiO₂와 β-FeOOH@SiO₂의 UV 데이터와 XRD 분석 결과이다. 일반적으로 상전이 현상을 XRD 분석으로 확인 가능하지만, UV 분석을 통해서도 확

Fig. 1. Schematic diagram of the color evolution and phase transformation of silica-coated α-FeOOH and silica-coated β-FeOOH.

Fig. 2. Microstructures and XRD patterns of α -FeOOH@SiO₂ and β -FeOOH@SiO₂. SEM images of (a) α -FeOOH, (d) β -FeOOH and TEM images of (b) α -FeOOH@SiO₂, (e) β -FeOOH@SiO₂ and XRD patterns of (c) α -FeOOH@SiO₂, (f) β -FeOOH@SiO₂.

Fig. 3. Compared phase transformation of α -FeOOH@SiO₂ and β -FeOOH@SiO₂. (a) UV-visible spectra of α -FeOOH@SiO₂ at room temperature and 300°C, (b) XRD data of β -FeOOH@SiO₂ at room temperature and 700°C.

인할 수 있었는데, α -FeOOH의 경우에는 UV분석으로 상전이 연구를 하였다. 그림 3(a)를 보면 황색의 α -FeOOH@SiO₂ 분말이 적색의 α -Fe₂O₃@SiO₂로 상전이됨을 UV 분석으로 확인하였다. 상온에서 측정된 α -FeOOH@SiO₂의 UV곡선은 580 nm와 750 nm 영역에서 curve가 관찰되었다. 실리카 코팅하지 않은 α -FeOOH 분말 역시 실리카 코팅된 α -FeOOH 분말과 동일한 파장대에서 curve를 관찰하였지만, 실리카 코팅된 α -FeOOH 분말의 경우 SiO₂ 코팅 층으로 인해 반사율이 더 높았으며 이것은 CIE Lab의 높은 L* 값과 연관된다. 상전이 온도인 300°C에서 1시간 동안 열처리 후 측정된 α -FeOOH@SiO₂ 분말의 반사율은 상온에서 측정된 반사율과 달리 약 560 nm에서 curve가 관찰되었는데 이것은 goethite 결정상일 때는 580, 750 nm인 두 지점에서 관찰되던 curve가 hematite 결정상으로 상전이하면서 750 nm에서는 사라지고 560 nm에서만 존재하는 것을 볼 수 있었다. 즉, 실리카 코팅된 α -FeOOH는 300°C에서 적색의 α -Fe₂O₃@SiO₂로 전이됨을 확인하였다. 실리카

코팅된 β -FeOOH는 이미 이전 연구에서 상전이 되는 온도를 확인한 바 있다[8]. 적황색의 β -FeOOH는 500°C에서 α -Fe₂O₃ 상전이되며, 암적색을 띤다. 반면에 실리카 코팅한 β -FeOOH는 500°C에서 본래의 결정구조를 유지하고 전이 온도가 200°C 높은 700°C에서 α -Fe₂O₃ 상전이되었다(그림 3(b)). 실리카 코팅은 응집과 산화를 방지함으로써 상전이 온도에 영향을 끼쳤으며[8], α -FeOOH@SiO₂와 달리 β -FeOOH@SiO₂는 실리카 코팅을 통해 열안정성을 확인할 수 있었다.

3.3. 색도 비교

그림 4은 황색 안료인 α -FeOOH와 적황색 안료인 β -FeOOH의 실리카 코팅 전후의 상전이 온도에 따른 색상 변화를 관찰한 CIE Lab value 분석 그래프이다. CIE Lab는 각각 L*: 밝기, a*: 적색, b*: 황색을 의미하는 지표로서, α -FeOOH는 b* 지표 값이 43.5로 황색 안료임을 확인할 수 있었다. 이전 연구결과에서 적색안료인 α -Fe₂O₃의

Fig. 4. The a^* and b^* values of the α -FeOOH@SiO₂, β -FeOOH@SiO₂ pigments in the comparison with various temperature. (a) The a^* and b^* values of the α -FeOOH@SiO₂ (RT, 300 °C, 1000 °C) and (b) The a^* and b^* values of the β -FeOOH@SiO₂ (RT, 700°C, 1000°C).

경우 a^* 값이 20 이상, b^* 값이 12 부근인 것을 토대로 보면[7], 상전이 온도인 300°C에서의 b^* 값은 감소하고 적색 지표 값인 a^* 가 23.7로 증가함으로 적색을 갖는 α -Fe₂O₃으로 바뀐 것을 알 수 있었다. 실리카 코팅된 α -FeOOH의 경우, Lab 값 중에서 b^* 값이 37.8로 가장 높았다. 300°C에서 역시 코팅 전과 비슷한 양상으로 a^* 값이 증가하고 b^* 값이 감소하는 양상을 보이며 적색 안료로 바뀌었다. β -FeOOH는 실리카 코팅의 열적 안정성을 통해 상전이 온도를 상승시킨 것에 반해 α -FeOOH는 상전이 온도의 변화를 확인 할 수 없었다[8]. 따라서 1000°C에서 α -FeOOH의 실리카 코팅 전후의 색상 변화를 확인하였다. 그림 4(a)에서 볼 수 있듯이, α -FeOOH는 Lab 값은 상전이 온도에서 측정된 Lab값과 비교하여 많이 감소되어 적색을 유지하지 못하는 것을 확인 할 수 있었다. 반면에 실리카 코팅된 α -FeOOH는 $a^* = 30.1$, $b^* = 20.9$ 로써 오히려 300°C 일 때의 값보다 a^* 값이 증가하고 적색을 유지하였다. 즉, 실리카 코팅을 통해 전이 온도 상승의 효과를 볼 수 없었지만, 1000°C에서 적색의 α -Fe₂O₃을 얻음으로써 코팅을 통해 고온에서의 안정성을 확인 할 수 있었다.

그림 4(b)은 β -FeOOH의 온도 변화에 따른 CIE Lab 값

을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다. β -FeOOH는 $a^* = 11.5$, $b^* = 8.8$ 이고, 실리카 코팅된 β -FeOOH는 $a^* = 15.7$, $b^* = 17.1$ 으로 붉은색을 계열의 황색 안료임을 확인하였다. β -FeOOH는 α -FeOOH와 달리 실리카 코팅으로 인해 Lab 값이 증가하였다. 실리카 코팅 후의 상전이 온도인 700°C에서의 Lab 값을 보면 β -FeOOH는 a^* 값은 증가하고 b^* 값은 감소하며 적색 계열로 바뀌었지만, 실리카 코팅 전에는 a^* 값이 0에 가까운($a^* = 2.6$) 흑색을 나타내었다. 동일 온도인 1000°C에서 측정한 Lab값을 비교해보면 실리카 코팅된 α -FeOOH와 β -FeOOH의 차이를 한눈에 확인할 수 있었다. 실리카 코팅된 α -FeOOH의 적색 지표인 a^* 값이 33.5까지 증가하여 선명한 적색 안료임을 확인할 수 있는 반면에 β -FeOOH는 a^* 값이 9.5로 감소하여 암적색 안료에 해당함을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 α -FeOOH@SiO₂와 β -FeOOH@SiO₂의 온도 변화에 따른 상전이와 색상 변화를 연구하였다. 균일한 크기를 갖는 황색의 α -FeOOH와 β -FeOOH는 각각 수열 반응과 가수분해 반응을 통해 rod 형상과 spindle 형상

으로 합성되며 실리카 코팅은 TEOS의 가수분해를 이용하여 합성하였다. 실리카 코팅된 α -FeOOH는 상전이되는 300°C에서는 코팅 전 샘플과 비슷한 *Lab*값을 가졌지만, 1000°C에서는 실리카 코팅층을 통한 열적 안정성으로 인해, 적색을 갖는 α -Fe₂O₃상이 되었다. β -FeOOH의 경우 비록 전이온도를 상승시키지는 못했지만 실리카 코팅을 통해 1000°C에서 적색의 α -Fe₂O₃를 얻을 수 있었다. β -FeOOH는 500°C에서 α -Fe₂O₃으로 상전이되었지만, 실리카 코팅을 통해 전이 온도가 700°C로 200°C 이상 상승되었다. 결론적으로 황색 안료인 α -FeOOH와 β -FeOOH가 실리카 코팅을 통해 열처리 후에도 형상을 유지하는 적색의 α -Fe₂O₃상으로써 앞으로의 적색 안료 분야에 응용이 유용할 것이라 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원에서 지원하는 정책 연구 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] H. Katsuki and S. Komarneni: J. Am. Ceram. Soc., **86** (2003) 183.
- [2] H. Katsuki and S. Komarneni: J. Am. Ceram. Soc., **84** (2001) 2313.
- [3] S. B. Rawal, A. K. Chakraborty and W. I. Lee: Bull. Korean Chem. Soc., **30** (2009) 2613.
- [4] M. Charles and JR. Flynn: Chem. Rev., **84** (1984) 31.
- [5] Z. C. Tan, L. X. Sun, S. H. Meng, L. Li and J. B. Zhang: J. Chem. Thermodyn., **34** (2009) 1417.
- [6] Z. Nan, C. Wei, Q. Yang and Z. C. Tan: J. Chem. Eng. Data, **54** (2009) 1367.
- [7] Y. J. Kim, J. H. Pee, J. H. Chang, K. Choi, K. J. Kim and D. Y. Jung: Chem. Lett., **38** (2009) 842.
- [8] R. Yu, Y. J. Kim, J. H. Pee, K. J. Kim and W. Kim: J. Nanosci. Nanotechnol., **11** (2011) 6283.
- [9] S. Krehula, S. Popovic and S. Music: Mater. Lett., **54** (2002) 108.
- [10] F. Bondioli, T. Manfredini and C. Siligardi: J. Am. Ceram. Soc., **88** (2005) 1070.