

α -Fe₂O₃ 미분말 합성 및 제조 특성에 관한 연구

김병수*, 정용선, 오근호

*한양대학교 무기재료공학과
한양대학교 세라믹공정연구센터

요 약 : Ethanol을 용매로 사용한 iron(III) nitrate(Fe(NO₃)₃ · 9H₂O) 용액의 가수분해 반응에 의해 α -Fe₂O₃ 미분말을 합성하였다. 가수분해 정도를 알아보기 위해 pH 변화를 측정하였으며, 반응온도와 iron(III) nitrate의 농도를 변화시켜 각각 이 입자크기에 미치는 영향을 관찰하였다. 하소 후의 XRD pattern을 관찰하여 α -Fe₂O₃ 결정상의 생성을 확인하였으며, 미세구조 관찰 결과 얻어진 α -Fe₂O₃ 분말은 50nm 이하의 미세한 입자임이 확인되었다.

1. 서 론

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 octahedral coordination을 갖는 분말이 생성된다는 것이 지금까지 연구되어 왔다[1].

이와 같이 철을 함유하고 있는 염 용액(salt solution)으로부터 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[2-6].

2. 실험방법

철을 함유하고 있는 염 용액으로부터 침전반응에 의해 α -Fe₂O₃ 분말을 합성하였다. Iron(III) nitrate(Fe(NO₃)₃ · 9H₂O)와 ethanol(C₂H₅OH)의 용액을 hot plate 위에서 교반시킨 후 생성된 분말을 원심분리기에서 용액과 분리하였다. 실험조건으로는 반응 온도를 50°C, 70°C로 하였으며 iron nitrate의 농도를 0.2M, 0.5M, 0.8M로 달리하였다.

시간의 변화에 따른 Fe³⁺와 OH⁻의 결합속도를 살펴보기 위해 pH를 측정하였으며 건조한 분말에 대한 열분석(DSC, TGA)을 통하여 α -Fe₂O₃를 생성하는 최저

온도를 확립하였다.

열처리 온도에 따른 결합의 변화 양상을 알아보기 위해 60°C에서 12시간 동안 건조한 분말과 이를 다시 250°C, 350°C에서 1시간 동안 열처리한 분말에 대한 FT-IR 분석을 하였으며 생성된 분말의 결정성을 분석하기 위해 각각에 대한 XRD 분석을 하여 합성된 미분말의 상(phase)을 확인하였다. 이 때 분석조건은 30kV, 20mA이었으며 Cu target을 사용하였고, 측정범위는 2θ 로 20° ~ 70° 까지 측정하였다.

마지막으로 각각의 조건으로 합성된 분말의 크기 및 입도분포를 관찰하기 위하여 입도분석기(Particle size analyzer)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Iron(III) nitrate와 ethanol 용액의 시간에 따른 pH 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 반응시간이 경과함에 따라 pH가 감소하였으며 이는 Fe³⁺와 결합하고 있던 NO₃⁻가 용액중의 OH⁻와 치환함에 따라 용액중의 OH⁻ 감소에 기인한 것으로 보여진다. 또한 pH가 초기에 급격하게 감소하는 것은 Fe³⁺와 OH⁻가 결합하여 핵을 형성(nucleation)하기 때문이며 이후로는 입자의 성장(growth) 과정으로 pH 변화가 완만하게 일어나는 것으로 여겨진다.

건조한 분말에 대한 열분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. (a)의 DSC 분석결과를 살펴보면 170°C 부근의 발열 peak가 나타나는 것으로 보아 이 온도에서 결정화가 시작되어지는 것으로 보여지며 330°C 부근의 미약한 흡열 peak는 Fig. 3의 FT-IR 분석 결과 nitrate ion의 기화에 기인한 것으로 나타났다. (b)의 TGA 분석 결과로는 350°C 부근에서 중량감소가 종료된 것으로 보아 α -Fe₂O₃를 생성하는 반응이 완결된 것으로 생각된다.

60°C에서 건조한 분말과 250°C, 350°C에서 1시간 동안 열처리한 분말에 대한 FT-IR 및 XRD pattern을 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3의 FT-IR 결과를 보면 60°C 분말의 경우 ethanol에 기인한 C-H 결합(690cm⁻¹)과 nitrate의 N=O 결합(1380cm⁻¹)이 남아있었다. 이중 C-H 결합은 250°C에서 열처리한 분말에서는 나타나지 않았고 N=O 결합은 미량 남아있다가 350°C에서 열처리한 분말에서는 완전히 사라졌다. 또한 250°C와 350°C 분말에서는 470cm⁻¹와 560cm⁻¹의 Fe-O 결합이 형성되었음이 나타났다. Fig. 4의 XRD pattern을 보면 60°C 분말은 아직 결정화가 일어나지 않은 비정질 상태의 곡선을 나타냈으며 250°C 분말은 회절강도는 약하지만 부분적으로 결정화가 일어났음을 알 수 있었다. 한편 350°C에서 열처리한 분말은 결정화가 완료되어 뚜렷한 α -Fe₂O₃의 peak를 형성하였다.

용액의 반응온도를 70°C로 하고 농도를 0.2M, 0.5M, 0.8M 변화시켜 합성한 분말에 대한 입도분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 각각의 평균입경은 0.2M일 경우에는 12nm, 0.5M일 때는 27nm, 0.8M에서는 30nm로 농도가 증가할수록 평균입경

이 증가하였다.

4. 결 론

Iron(III) nitrate를 출발원료로 사용하여 α -Fe₂O₃ 미분말을 합성하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) pH 변화 관찰 결과 반응이 진행됨에 따라 pH는 점차 감소하였으며 이는 Fe-OH 결합의 형성으로 인해 용액중의 OH⁻가 감소하였기 때문으로 보여진다. 또한 pH 변화가 급격히 감소하는 영역과 완만히 감소하는 영역으로 나누어졌는데 이는 핵 생성과정과 입자 성장과정의 구분에 의한 것으로 추정된다.

(2) DSC 결과 170°C에서 결정화가 시작되는 것으로 보여지며 TGA 결과로는 350°C 부근에서 중량감소가 완결되어 α -Fe₂O₃를 생성한 것으로 생각된다.

(3) FT-IR 분석 결과 건조 분말에서는 C-H와 N=O 결합이 존재하였으며 350°C에서 열처리한 분말에서 이들이 모두 사라지고 Fe-O 결합이 형성되었다. 또한 XRD 분석 결과 350°C에서 α -Fe₂O₃를 생성하였음을 확인할 수 있었다.

(4) 입도분석 결과 평균입경이 12~30nm의 미세한 분말이 형성되었음을 알 수 있었고 농도가 증가할수록 평균입경이 증가함을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] C. M. Flynn, Jr., *Chem. Rev.*, **84**, 31(1984)
- [2] E. Matijevic and P. Scheiner, *J. Colloid and Interface Sci.*, **63**, 509(1978)
- [3] E. Matijevic and S. Cimas, *Colloid & Polymer Sci.*, **265**, 155(1987)
- [4] J. Dousma and P. L. De Bruyn, *J. Colloid and Interface Sci.*, **72**, 314(1979)
- [5] S. Hamada and E. Matijevic, *J. Colloid and Interface Sci.*, **84**, 274(1981)
- [6] E. Matijevic, R. S. Sapiieszko, and J. B. Melville, *J. Colloid and Interface Sci.*, **50**, 567(1975)
- [7] P. J. Murphy, A. M. Posner, and J. P. Quirk, *J. Colloid and Interface Sci.*, **56**, 270(1976)
- [8] B. Weiser and W. O. Milligan, *J. Phys. Chem.*, **39**, 25(1935)
- [9] D. R. Dasgupta and A. L. Mackay, *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 932(1959)

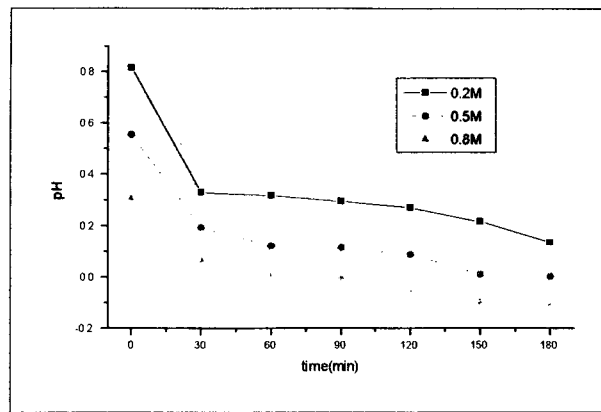
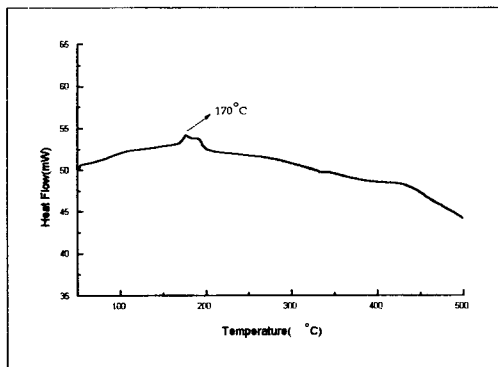
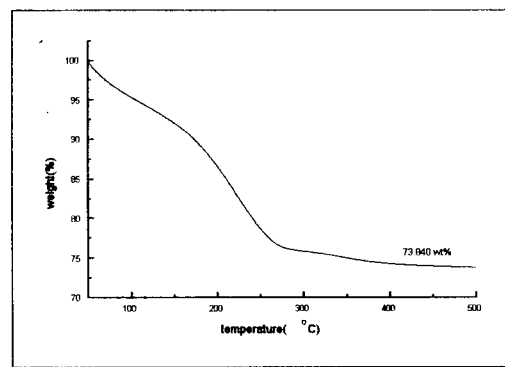


Fig. 1 Change of pH values with reaction time.



(a)



(b)

Fig. 2 Thermal analysis of dried powders (a) DSC and (b) TGA.

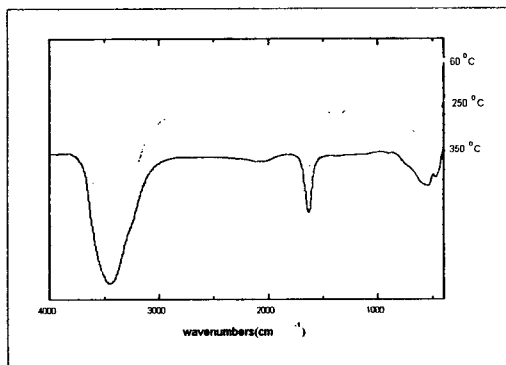


Fig. 3 FT-IR analysis of the dried powders at 60°C and the calcined powders at 250°C and 350°C.

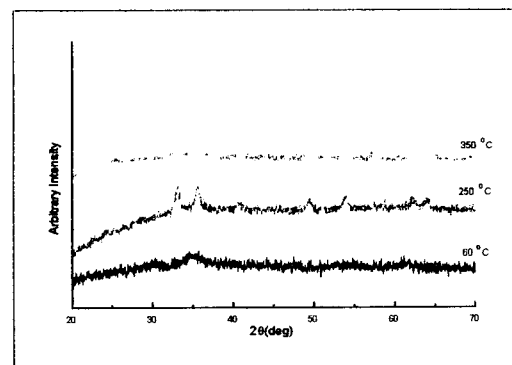
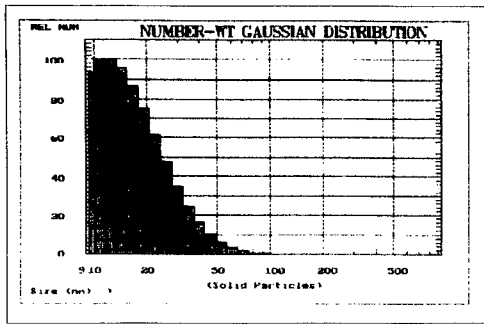
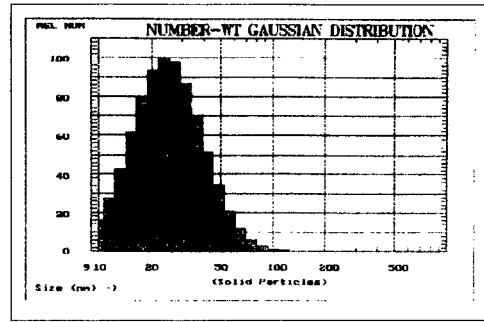


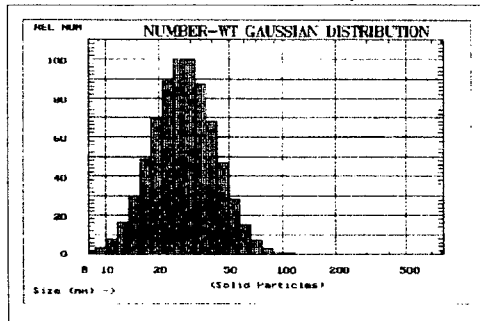
Fig. 4 XRD patterns of the dried powders at 60°C and the calcined powders at 250°C and 350°C.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5 Particle size analysis of the powders synthesized at 0.2M, 0.5M and 0.8M.