

α -FeOOH 나노로드를 이용한 선명한 황색 안료 합성 연구

윤지연 · 유 리 · 김유진*
한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터

Synthesis and Characterization of Brilliant Yellow Color Pigments using α -FeOOH Nanorods

JiYeon Yun, Ri Yu, and YooJin Kim*

Engineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon 17303, Korea
(Received October 6, 2016; Revised December 5, 2016; Accepted December 7, 2016)

Abstract In this work, we synthesize brilliant yellow color α -FeOOH by controlling the rod length and core-shell structure. The characteristics of α -FeOOH nanorods are controlled by the reaction conditions. In particular, the length of the α -FeOOH rods depends on the concentration of the raw materials, such as the alkali solution. The length of the nanorods is adjusted from 68 nm to 1435 nm. Their yellowness gradually increases, with the highest b^* value of 57 based on the International Commission on Illumination (CIE) *Lab* system, by controlling the nanorod length. A high quality yellow color is obtained after formation of a silica coating on the α -FeOOH structure. The morphology and the coloration of the final products are investigated in detail by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, UV-vis spectroscopy, and the CIE *Lab* color parameter measurements.

Keywords: α -FeOOH, Pigment, Rod length, Yellow coloration, Core-shell structure

1. 서 론

철(Fe) 산화물은 주변 및 광물상에 존재하고 무독성, 환경 친화적인 특성을 가지고 있기에 세라믹 안료로 주목 받고 있으며 산화수와 색상에 따라 α -Fe₂O₃(적색), F₃O₄(흑색), α -FeOOH(황색), β -FeOOH(황적색), γ -FeOOH(갈색)으로 다양한 형태로 존재한다[1, 2]. 철 산화물 안료 색상은 크기와 형상의 영향을 받는다[1-4]. 색상을 제어하기 위한 연구로써, 적색안료의 경우 적색도를 높이기 위해 나노화와 모양 제어 연구가 이루어졌다[3, 4]. 황색 안료의 경우 대표적으로 α -FeOOH와 β -FeOOH 형태로 존재하며, α -FeOOH가 산업적으로 β -FeOOH보다 황색을 나타내지만[1], 약 300°C 온도에서 상전이 되면서 색상 변화 등 열적 불안정 문제가 존재한다[1-5]. α -FeOOH, β -FeOOH는 Fe와 OH간 상호 결합에 의해 형성된 일차원(1D) 터널 구조의 로드 형태의 성장을 제어하여 형상 및 크기가 조절된다[2, 6-8].

β -FeOOH 형상 및 크기는 Cl⁻ 농도 조절을 통해 로드 길이를 제어할 수 있으며, 황색도가 길이와 연관되어 있다 [7, 8]. α -FeOOH는 합성 온도, 염기 종류, 첨가제에 따라 입자 형상 및 크기 제어 연구가 진행되었다[9-14]. 염기 종류에 따른 형상 제어는 KOH, NaOH 강염기와 Urea, NH₄OH 등 약염기 종류와 함량조절을 통해 길이를 제어 하였으며 합성된 길이가 1 μ m 이하이다[10-12]. 1 μ m 이상의 α -FeOOH 로드 길이제어를 위해 다양한 조건에서 연구 되었지만, 합성 온도 110°C 이상의 고온/고압 조건에서는 α -Fe₂O₃ 생성이 우선시 된다[13-15]. α -FeOOH 색도를 제어하기 위해 로드 형상 조절 방법 외에 core-shell 구조의 코팅 기술을 도입하였다. 코팅 물질 실리카는 열적으로 안정하고 높은 굴절률 때문에 안료 색도에 영향을 줄 수 있다[5, 6]. 본 논문에서는 α -FeOOH의 높은 색도를 제어하기 위한 방법으로 형상 조절과 core-shell 코팅 기술 두 가지에서 접근하고자 한다. α -FeOOH 형상 제어는 염기

*Corresponding Author: YooJin Kim, TEL: +82-31-645-1427, FAX: +82-31-645-1420, E-mail: yjkim@kicet.re.kr

농도 조절과 온도, 압력 조절을 통해 로드 길이를 나노 크기에서 최대 서브마이크론까지 크기를 제어하고자 한다. 또한, α -FeOOH에 실리카를 코팅하여 색도를 높이고자 한다.

2. 실험방법

2.1. α -FeOOH 합성

α -FeOOH를 합성하고 형상을 제어하기 위하여 출발원료 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 KOH를 사용하였다. α -FeOOH 합성은 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.4 mol(16.16 g)을 100 mL의 증류수를 바이알에 넣어 소닉레이션(Sonication)으로 분산시킨다. 동일한 방법으로 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 5개 준비한다. α -FeOOH 로드 형상 제어를 위해, 수용액 반응에서 KOH를 각 수용액에 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 2 mol(0.056 g~11.22 g) 첨가한다. 반응 조건은 오일 중탕기의 온도를 80°C로 높여 12시간씩 유지한다. 서브마이크로 크기로 로드 길이를 조절하기 위하여 수열반응을 이용하였다. 수열반응에 의한 α -FeOOH 합성 조건은 110°C 이상 고온/고압 조건에서는 α - Fe_2O_3 가 합성되기 때문에 온도 조절이 중요하다[13-15]. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.4 mol(16.16 g)과 KOH 0.01 mol(0.056 g)이 100 mL의 증류수에 혼합된 수용액을 테프론 용기에 옮겨 담아 autoclave에 넣어 100°C 오븐에서 6시간동안 유지하였다. 반응이 끝난 생성물은 상온까지 냉각시킨 후, 10,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 수득물과 용액을 분리 시킨다. 수차례 세척한 후, 50°C 오븐에서 24시간 동안 건조하여 분말을 수득한다.

수득된 합성물은 각각 G1~G6로 명명하였다. 세부적으로는 KOH 첨가량을 2, 0.5, 0.1, 0.05, 0.01 mol로 조절한 합성물은 각각 G1, G2, G3, G4, G5로 표기하고, 온도, 압력이 다른 수열반응 결과를 G6으로 표기하였다. 수득한 α -FeOOH는 주사전자현미경(SEM, Model JSM-6390, JEOL, Japan)과 XRD(Model D/Max 2500, Rigaku, Japan)으로 형상을 확인하였고, UV-vis으로 색도 CIE Lab를 평가하였다.

2.2. α -FeOOH nanorods 실리카(SiO_2) 코팅

우리는 α -FeOOH에 실리카 코팅을 하기 위해서, 합성된 α -FeOOH 분말 0.2 g을 증류수 50 ml와 ethanol 50 ml 혼합 용액에 첨가 후 소닉레이션으로 1분간 분산시킨다. 용매에 분산된 α -FeOOH를 10분간 교반 한 후 NH_4OH (28%) 0.7 mL와 TEOS 0.3 mL을 15분 간격으로 첨가 한다. 실리카 코팅층 형성을 위하여 상온에서 24시간 동안 교반 한다. 반응이 끝난 뒤 10,000 rpm에서 10분씩 증류수와 ethanol으로 수차례 세척하여 미반응 출발원료 불순물 등을 제거한다. 이후, 60°C 건조 오븐에서 24시간 동안 건조하여 실리카 코팅된 α -FeOOH(이하, α -FeOOH@ SiO_2) 분말을 수득

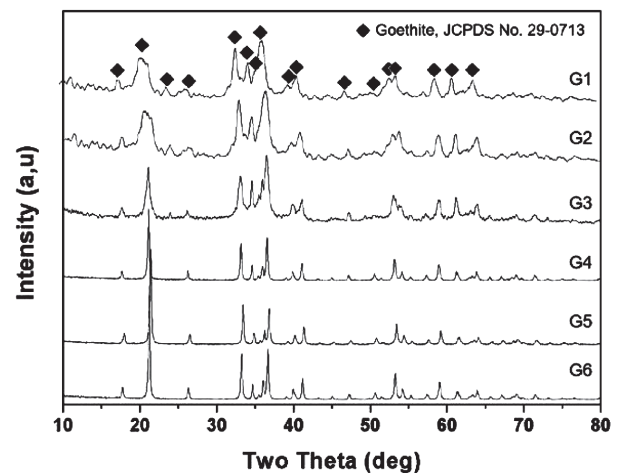


Fig. 1. XRD patterns of α -FeOOH by different synthesized condition. α -FeOOH; G1, G2, G3, G4, G5, G6.

하였다. 수득한 α -FeOOH@ SiO_2 은 TEM(Model TEM-2010)으로 실리카 코팅층을 평가하였다. 또한, 실리카 코팅 전 후의 색도 변화는 UV-vis기기를 통해 반사율과 CIE Lab를 평가하였다.

3. 실험 결과

그림 1은 합성한 α -FeOOH 분말의 XRD 결정상 분석 결과이다. XRD 이미지에서 볼 수 있듯이 합성된 G1~G6의 α -FeOOH 입자는 orthorhombic 결정 구조를 갖는 goethite 상과 일치하였다(JCPDS No. 29-0713). α -FeOOH는 KOH 함량이 2~0.01 mol로 낮아짐에 따라 높은 결정상이 관찰됨을 확인할 수 있다. 또한, 수열반응 온도 100°C에서 합성한 G6은 부산물인 α - Fe_2O_3 없이 순수하게 α -FeOOH를 얻었다.

α -FeOOH 합성은 Fe 농도와 염기성 분위기에 의해 형상이 조절된다. FeO_6 팔면체가 상호작용하는 구조에서 KOH와 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 과 반응하여 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 가 생성된다. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 용액 내 NO_3^- 음이온의 영향을 받아 Fe^{2+} 가 산화되어 Fe^{3+} 로 변이되어 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 형태로 변하며, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 이 수용액 내 Fe^{3+} 및 OH와 반응하여 산화가 일어나 최종적으로 α -FeOOH가 생성 및 입자 성장이 일어나고 일차원(1D) 구조로 로드 형상이 된다[16].

그림 2는 합성된 α -FeOOH 분말의 미세 조직(SEM) 분석 결과이다. α -FeOOH는 로드 형상을 갖고 있으며 KOH 함량 감소에 따라 입자 길이가 증가됨이 관찰된다. Fe^{3+} 와 OH⁻ 결합으로 형성되는 α -FeOOH는 강염기 함량 증가로 pH가 높아지면 합성체 내 Fe^{3+} 와 OH⁻ 사이의 결합을 끊어 작은 크기의 입자가 형성된다[1, 15, 16]. 그림 2(a)를 통하여 α -FeOOH 입자가 KOH 첨가량이 높은 2 mol 합성 조

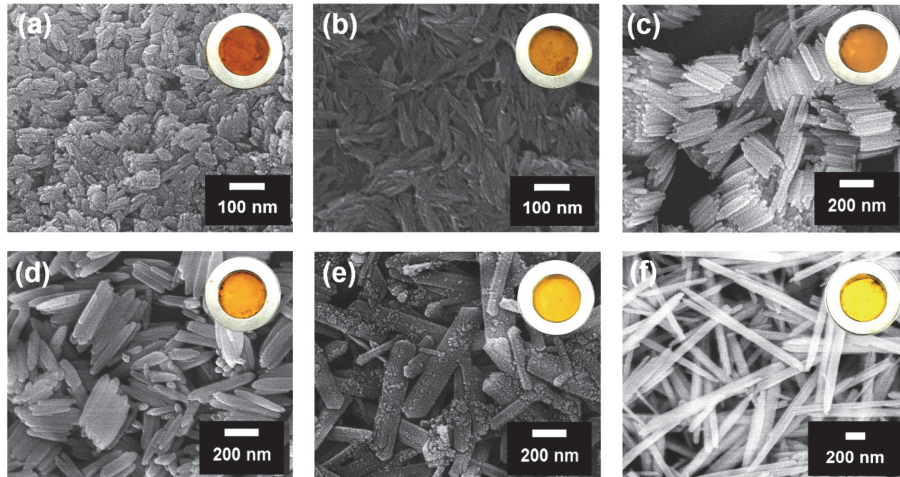


Fig. 2. α -FeOOH nanorod difference shape and length by KOH molar concentration. (a) G1, (b) G2, (c) G3, (d) G4, (e) G5, (f) G6.

건에서 평균 68 nm 작은 로드가 합성되는 것을 확인할 수 있다. 그림 2(b)~(e)를 통하여 KOH 함량이 감소할수록 로드 길이가 1055 nm까지 증가하는 결과를 관찰할 수 있다. 특히, 서브마이크론 크기로 합성하기 위한 수열반응 결과 온도와 압력 조건을 통해 로드 길이가 1435 nm로 향상됨을 확인할 수 있다(그림 2(f)). 즉, KOH 첨가량 2~0.01 mol (G1~G6) 조절과 합성조건 조절을 통해 로드 길이를 68~1435 nm로 제어할 수 있다.

표 1은 합성된 α -FeOOH 실험 조건과 길이와 aspect ratio 비교 결과이다. 입자 길이와 aspect ratio는 SEM 이미지에서 50개를 길이와 두께를 실측해 평균을 구한 값이다. 분석 결과, 염기(KOH) 몰 농도가 감소할수록 입자 길이가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 특히, 100°C 수열반응에서 합성된 입자 길이가 최대 1435 nm임을 확인하였다. 합성된 α -FeOOH 입자 길이에 따른 aspect ratio를 계산하였을 때, 수용액 반응으로 합성된 입자는 평균 6.6이며, 수열 반응으로 합성된 α -FeOOH는 5.1로 -1 이상 차이남을 확인할 수 있다. 즉, 온도와 압력이 다른 수열반응 조건에서 로드 길이가 증가함과 동시에 두께가 증가함을 관찰할

Table 1. The particle size and aspect ratio of α -FeOOH samples by synthesized condition

Sample	KOH (mol/100 ml)	Method	Temperature (°C)	size (nm)	Aspect ratio
G1	2	수용액반응	80	68	6.2
G2	0.5	수용액반응	80	130	6.8
G3	0.1	수용액반응	80	306	6.6
G4	0.05	수용액반응	80	493	6.6
G5	0.01	수용액반응	80	1055	6.6
G6	0.01	수열반응	100	1435	5.1

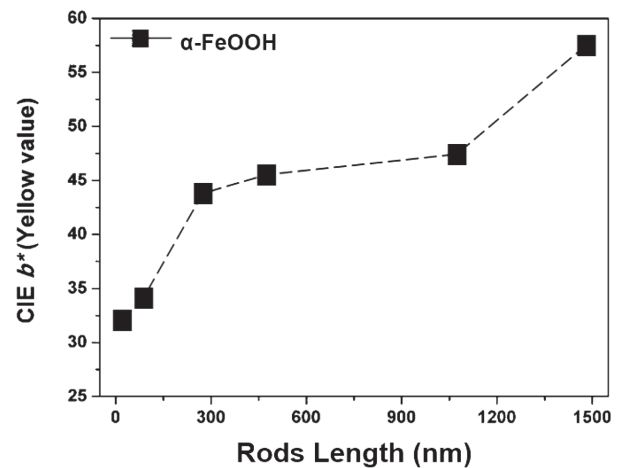


Fig. 3. The CIE b^* values of the α -FeOOH nanorods in the comparison with various rod size.

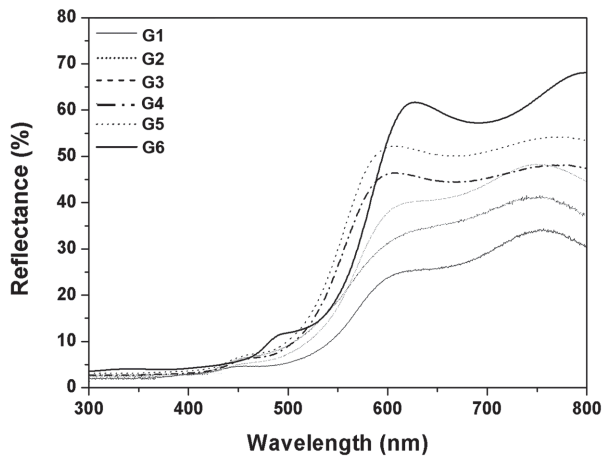
수 있다(그림 2(f), 표 1. G6). α -FeOOH 로드 합성 방법과 조건에 따른 α -FeOOH 로드 길이 및 두께 차이에 대한 물성 비교 연구를 진행하고 있다.

그림 3과 표 2는 합성된 α -FeOOH의 색도 CIE Lab value 분석결과이다. 색도 CIE Lab은 각각 명암 (L^*), 적/녹색 (a^*), 황/청색 (b^*)을 의미하는 지표로써, a^* 값과 b^* 값이 양(+)의 값을 가질 경우 각각 적색과 황색 정도를 파악할 수 있다[1, 2].

합성된 α -FeOOH CIE Lab를 분석하였을 때, 로드 길이가 68 nm에서 1435 nm로 증가됨에 따라 색도 지표 값이 증가하는 경향을 확인하였다. α -FeOOH 로드와 β -FeOOH 로드의 색도를 비교하였을 때, β -FeOOH 로드 1000 nm 길이에서 약 $b^* = +41.98$ 값을 가진다[8]. 반면에, 합성된 α -

Table 2. The CIE Lab values of α -FeOOH samples

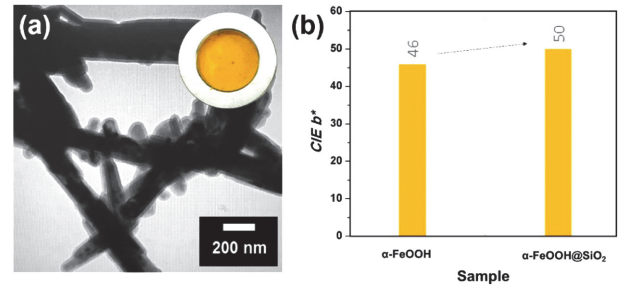
Sample	CIE Lab		
	L^*	a^*	b^*
G1	43.46	15.3	29.85
G2	43.59	20.63	32.08
G3	57.98	17.86	42.47
G4	59.42	13.08	44.27
G5	55.51	18.97	46.27
G6	64.19	16.28	57.1

Fig. 4. UV-vis analysis of α -FeOOH samples; G1, G2, G3, G4, G5, G6.

FeOOH 로드는 300 nm(표 2. G3)에서 $b^* = +42.47$ 로 β -FeOOH[8]와 유사한 색도를 나타낸다. α -FeOOH 로드 길이를 1000 nm 이상으로 제어할 경우, 평균 $b^* = +44.27$ 에 해당하는 값을 갖는다. 특히, 수열반응으로 합성된 길이가 1435 nm인 α -FeOOH는 대표적인 황색 안료 BiVO_4 의 $b^* = +50$ [1, 17]보다 높은 $b^* = +57$ 이 분석되었다.

그림 4는 α -FeOOH 로드 길이에 따른 UV-vis 반사와 색도 데이터이다. α -FeOOH UV-vis peak는 550~750 nm 부근에서 높은 반사율을 가진다[1, 2, 18]. 물질의 색상은 특정한 가시광 영역에서 반사를 통하여 색상을 나타낸다[1, 2, 18]. 특히, 가시광 영역 570~780 nm 파장에서 황색-적색을 나타낸다[1, 2, 18]. 합성된 α -FeOOH 로드는 585 nm 파장에서부터 650 nm까지 반사율 피크를 확인할 수 있으며 길이 차이에 의해 반사율이 변화한다. α -FeOOH 로드 길이 1435 nm인 G6에서 황색 파장 범위 606 nm 위치에서 반사율을 53%로 가장 높은 값이 분석됨을 확인할 수 있다.

그림 5는 실리카 코팅된 α -FeOOH 입자 미세구조분석(TEM)과 코팅 전 후에 따른 CIE Lab value 지표 b^* 데이터이다. α -FeOOH 로드의 실리카 코팅층 두께는 약 10~20 nm 정도로 형성됨을 그림 5(a)에서 확인할 수 있다. 이

Fig. 5. TEM images of (a) α -FeOOH@SiO₂ at 1000 nm. and, (b) the b^* values of the α -FeOOH@SiO₂ pigments in the comparison with α -FeOOH.

진 연구를 통해 실리카 코팅을 통해 적-황색 색상 향상 효과를 확인한 바가 있으며[5, 6], 그림 5(b) CIE Lab 분석을 통해 α -FeOOH 실리카 코팅 전, 후 색상을 비교하였다. 길이가 1055 nm α -FeOOH 로드는 코팅 전 $b^* = +46$ 에서 실리카 코팅된 후(α -FeOOH@SiO₂) $b^* = +50$ 으로 색도 값이 4 이상 향상을 관찰할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 밝고 선명한 황색 α -FeOOH를 얻기 위해 KOH 농도를 2~0.01 mol로 조절하여 최소 나노 크기에서 최대 서브마이크론까지 크기를 제어하고, α -FeOOH에 실리카 코팅을 진행하였다. 합성된 α -FeOOH 길이는 KOH 농도에 따라 최소 68 nm ~ 최대 1435 nm 제어가 가능하였다. 입자 길이에 따라 적갈색부터 황색까지 색상 제어의 경향성과 연관성을 확인 할 수 있었다. 특히, 로드 길이가 1435 nm 일 때 최고값인 $b^* = +57$ 을 얻었으며, 실리카 코팅을 통해서 b^* 값을 +3이상 증가시켜 황색도 향상 효과를 확인하였다. 따라서, 본 연구를 통하여 안료의 길이 제어 및 실리카 코팅을 통해 앞으로의 황색 안료 분야에 응용 및 세라믹 안료의 색상 향상 연구에 이용될 수 있을 것이라 여겨진다.

감사의 글

This work was supported by Industry Technology Innovation Program (10052730) fund by the Ministry of Trade, Industry and Energy (MOTIE), Republic of Korea.

References

- [1] G. Buxbaum: Industrial Inorganic Pigment, Wiley-VCH, German (1998) 99.

- [2] U. Schewertmann: Iron oxides in the Laboratory, Wiley-VCH, Weinheim (1991) 67.
- [3] H. Katsuki and S. Komarneni: J. Am. Ceram. Soc., **86** (2003) 183.
- [4] H. Katsuki and S. Komarneni: J. Am. Ceram. Soc., **84** (2001) 2313.
- [5] R. Yu, K. Choi, J. H. Pee and Y. J. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **20** (2013) 210.
- [6] R. Yu, Y. J. Kim, J. H. Pee, K. J. Kim and W. Kim: J. Nanosci. Nanotechnol., **11** (2011) 6283.
- [7] J. Yue, X. C. Jiang and A. Tu: J. Nanopart. Res., **13** (2000) 3961.
- [8] J. Yun, R. Yu and Y. Kim: J. Nanosci. Nanotechnol., **16** (2016) 11080.
- [9] C. Domingo, R. R. Clemente and M.A. Blesa: Solid State Ion., **59** (1993) 187.
- [10] S. Krehula, S. Popovic and S. Music: Mater. Lett., **54** (2002) 108.
- [11] K. Parida and J. Das: J. Colloid Interface Sci., **178** (1996) 586.
- [12] C. Domingo-Pascual, R. Rodriguez-Clemente and M.A. Blesa: Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., **79** (1993) 177.
- [13] F. Geng, Z. Zhao, J. Geng, H. Cong and H. M. Cheng: Mater. Lett., **61** (2007) 4794.
- [14] M. Muller, H. C. Villalba, F. Q. Mariani, M. Dalpasquale, M. Z. Lemos, M. F. G. Huila and F. J. Auaisi: Dyes Pigm., **120** (2015) 271.
- [15] M. Zhang, K. Chen, X. Chen, X. Peng, X. Sun and D. Xue: CrystEngComm, **17** (2015) 1917.
- [16] J. Yue, X. Jiang and A. Yu: Solid State Sci., **13** (2011) 263.
- [17] S. Sameera, P. Prabhakar Rao, S. Divya and Athira K. V. Raj: ACS Sustain. Chem. Eng., **3** (2015) 1227.
- [18] R. Yu, J. H. Pee and Y. Kim: J. Nanosci. Nanotechnol., **14** (2014) 2667.