

NH₄OH를 이용한 적황색 β-FeOOH 나노로드 길이에 따른 색상제어 연구

유 리^{af} · 김일주^{b†} · 윤지연^a · 최은영^b · 피재환^c · 김유진^{a*}

^a한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터, ^b카이스트 부설 한국과학영재학교 화학생물학부
^c한국세라믹기술원 도자세라믹센터

Coloration Study of Red/Yellow β-FeOOH Nanorod using NH₄OH Solution

Ri Yu^{af}, IlJoo Kim^{b†}, JiYeon Yun^a, Eun-Young Choi^b, Jae-Hwan Pee^c, and YooJin Kim^{a*}

^aEngineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea

^bDepartment of Chemistry and Biology, Korea Science Academy of KAIST, Busan 47462, Korea

^cCeramic Ware Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea

(Received July 21, 2016; Revised August 5, 2016; Accepted August 11, 2016)

Abstract Fe-based pigments have attracted much interest owing to their eco-friendliness. In particular, the color of nanosized pigments can be tuned by controlling their size and morphology. This study reports on the effect of length on the coloration of β-FeOOH pigments prepared using an NH₄OH solution. First, rod-type β-FeOOH is prepared by the hydrolysis of FeCl₃·6H₂O and NH₄OH. When the amount of NH₄OH is increased, the length of the rods decreases. Thus, the length of the nanorods can be adjusted from 10 nm to 300 nm. The color of β-FeOOH changes from orange-red to yellow depending on the length of β-FeOOH. The color and phase structure of β-FeOOH is characterized by UV-vis spectroscopy, CIE Lab color parameter measurements, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), and powder X-ray diffraction (XRD).

Keywords: β-FeOOH, NH₄OH, pigment, length, red/yellow coloration

1. 서 론

β-FeOOH는 자연적으로 존재하는 Cl이 함유된 Fe기반 광물의 녹에서 쉽게 발견되어 왔으며, 비독성, 화학적 안정성, 저비용, 환경친화적 물질의 특성을 활용하여 잉크, 페인트, 무기 염료, 안료 등에 각광받고있다[1-3]. Fe기반의 안료 색상은 입자의 형상과 크기에 영향을 받는다[4]. 특히, β-FeOOH는 로드 길이에 의해 색도를 조절 할 수 있는데, 우리는 이전 연구에서 Cl 음이온의 농도를 변화시켜 최소 30 nm에서 최대 1000 nm까지 로드 길이를 제어하였다[5]. β-FeOOH는 FeCl₂와 NH₄OH 혼합물의 산화(oxidation)와 가수분해(hydrolysis) 보다는 효율적이고 반응이 빠른 FeCl₃의 가수분해반응에 의해 합성된다[6-7]. 로드 형

태의 β-FeOOH의 길이를 제어할 때는 FeCl₃에 HCl, urea 등을 첨가하여 pH를 제어하거나 전구체인 FeCl₃의 농도를 조절한다[5-9]. 일반적으로 로드형 β-FeOOH은 터널형 구조로 Cl 음이온이 [001]면에 흡착하여 [001] 방향으로 성장하게 되는데[5-9], Fe octahedral 내에서 산화물의 extra protonation(여분 양성자)의 균형을 맞추기 위해선 다수의 외부결조 음이온이 구조내 필요하기 때문에 주로 산성용액에서 합성된다[10-12]. 반면에, 염기성 분위기에서는 FeCl₃ 수용액 내에서 가수분해 반응후 바로 탈수 반응이 일어나기때문에 β-FeOOH 보다는 α-Fe₂O₃가 합성된다[10,13]. 따라서, 이번 연구에서는 약염기성 용매인 암모니아를 이용하여 β-FeOOH만 단독으로 생성되는 임계점을 파악하고, 그에 따른 색상 변화를 알아보고자 한다(그림 1).

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

†These authors contributed equally to this work.

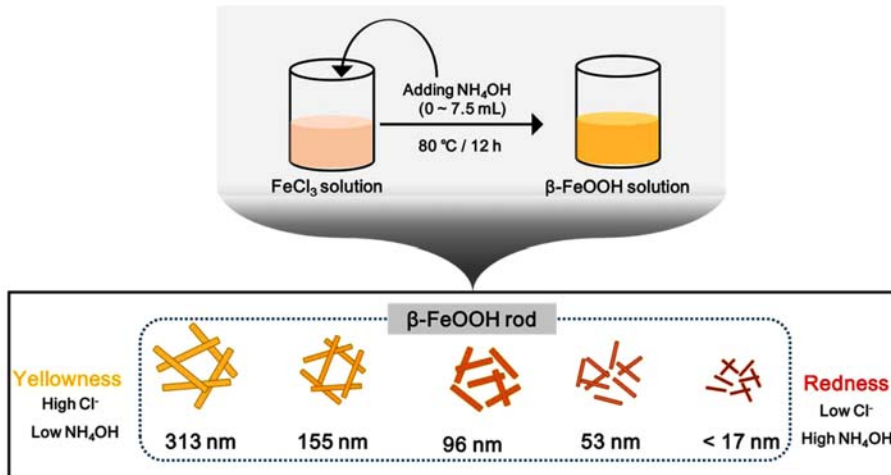


Fig. 1. Schematic illustration for the formation of the β -FeOOH nanorods.

2. 실험방법

β -FeOOH을 제조하기 위해 출발원료 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5.4 g (0.2 mol)와 증류수 100 mL를 바이알에 넣어 소닉케이션을 이용하여 분산시킨다. 동일한 조건으로 총 6개의 0.2 mol의 FeCl_3 수용액을 준비하고, 암모니아 양에 따른 반응을 연구하기 위해서 0~7.5 mL 범위의 암모니아 수용액(NH_4OH , 28%)을 1.5 mL 간격으로 각각 첨가한 후 중탕 온도를 80°C 로 높여 12시간 유지한다. 이때, 암모니아 수용액은 FeCl_3 용액의 pH를 제어하기 위해 사용하였다. 반응이 끝난 생성물은 상온까지 냉각시킨 후, 10,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 수득물과 용액을 분리시킨다. 수차례 세척한 후, 50°C 오븐에서 24시간 동안 건조하여 분말을 수득한다. 수득한 생성물은 형상 및 구조는 투과전자현미경(TEM, TEM-2010, JEOL, Japan, 300 kV), 주사전자현미경(SEM, Model JSM-6390, JEOL, Japan)과 XRD (Model D/Max 2500, Rigaku, Japan)로 확인하였고, UV-vis기기(UV-2600, Shimadzu, Japan)를 반사율과 색도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 FeOOH의 합성 속도를 늦추기 위해 Fe^{3+} 용액에 알칼리 수용액을 첨가하여 반응 속도를 늦추는 방법이 이용된다. 알칼리 수용액은 Fe^{3+} 이온에 대한 침전제로 사용되며, hydrolyzed(가수분해)하고 균일하게 OH^- 이온을 방출시켜 β -FeOOH를 형성한다. 암모니아 양에 따른 β -FeOOH의 합성여부를 확인하기 위해 첨가량을 제어시켰다. 그림 2은 암모니아 함량에 따라 생성된 결정상을 비교한 XRD 결과이다. 암모니아를 사용하지 않고 FeCl_3 용액

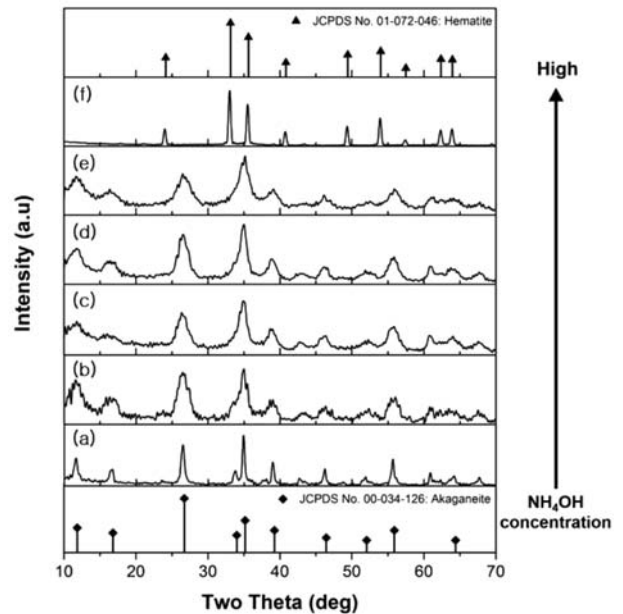
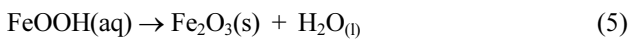
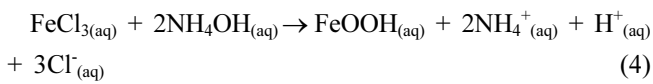
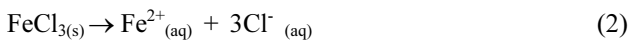
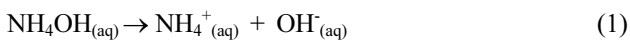


Fig. 2. XRD data of β -FeOOH with different NH_4OH amount; (a) 0 mL, (b) 1.5 mL, (c) 3.0 mL, (d) 4.5 mL, (e) 6.0 mL, (f) 7.5 mL.

의 가수분해 반응만으로 생성된 그림 2(a)의 경우 β -FeOOH 피크가 관찰되고, 높은 intensity(강도)를 확인할 수 있다. β -FeOOH는 tetragonal 결정구조로 [110], [200], [310], [400], [211], [301], [510], [411], [600], [521]의 면지수를 가지며, JCPDS NO. 00-034-1266을 통해 확인하였다. 암모니아의 양을 조절한 후부터는 β -FeOOH의 피크가 광범위해지고 강도가 감소하는 것을 볼 수 있으며, 이때, β -FeOOH만 단독으로 생성되는 그림 2(e)까지는 용액의 pH 2 이하임을 알 수 있었다. 반면에 암모니아 첨가량이 7.5 mL 이상으로 증가하게 되면 β -FeOOH 이외에 β -

Fe₂O₃가 지배적으로 생성되는 것을 XRD를 통해 확인할 수 있었다(그림 2(f)). 일반적으로 반응용액의 pH가 6이상의 염기성 분위기일 때는 α-Fe₂O₃의 결정화가 진행되고, pH가 2 이하의 산성 조건에서는 β-FeOOH의 핵생성과 성장이 주로 일어나게 된다[8]. β-FeOOH는 Cl 음이온이나 F⁻ 이온이 존재할 때 강한 산성 용액내에서 FeCl₃의 가수분해 반응으로 합성된다. β-FeOOH의 피크가 브로드해지는 것은 상대적으로 FeCl₃ 전구체에서 제공되는 Cl 음이온의 양보다 암모니아에서 제공되는 OH⁻의 양이 많아 염기성 분위기를 띄기 때문에 최종적으로 α-Fe₂O₃로 상전이하려는 성향이 강해지기 때문이라 여겨진다[식(1)~식(5)] [3,9].



우리는 이전에 진행한 연구에서 FeCl₃·6H₂O의 농도에 따라 β-FeOOH 로드 길이가 달라지며, 로드 길이는 색상과 밀접한 연관이 있다는 사실을 확인하였다[5]. β-FeOOH는 tetragonal 결정구조로 Cl 음이온 존재로 인하여, 로드 형상이 좌우된다[12]. FeO₆ 팔면체가 상호작용하는 구조에서 Cl 음이온은 SO₄²⁻ 및 NO₃⁻ 비해 작아 Fe³⁺ 이온에 강하게 결합 할 수 있도록 비교적 높은 전기 음성도를 갖기 때문에, β-FeOOH 터널구조의 형성에 도움이 되어 Cl 음이온 농도가 증가하면 β-FeOOH 로드 길이가 길어지고, 농도가 낮아지면 로드 길이가 짧아진다[7]. HCl를 이용하여 합성한 β-FeOOH 경우, Cl 음이온이 지속적으로 공급되기 때문에 길이가 600 nm 이상으로 길어지게 된다[12]. 그림 3는 암모니아 첨가량을 변화시켜 합성한 β-FeOOH 분말의 미세조직 사진 결과이다. 그림 3의 TEM 이미지에서 확인 할 수 있듯이, β-FeOOH는 로드 형상을 갖고 있다. 일반적으로 β-FeOOH는 [100]과 [110] 표면에서 음이온과 최소한으로 상호작용(interaction)하여 성장한다. 특히, β-FeOOH는 출발물질내 Cl 음이온에 영향을 받아 터널형 구조로 [001]면에 흡착하여 [001] 방향으로 성장하게 되는데 암모니아를 첨가하여 Cl 음이온이 [001]면에 흡착하지 않도록 억제시켜 β-FeOOH의 입자길이를 제어하였다. 즉, 암모니아의 첨가량이 증가할수록 β-FeOOH의 길이가 감소하는 것을 볼 수 있었고, 최대 313 nm 부터 최소 17 nm 길이를 갖는 β-FeOOH 나노 분말을 얻을 수 있었다. 반면

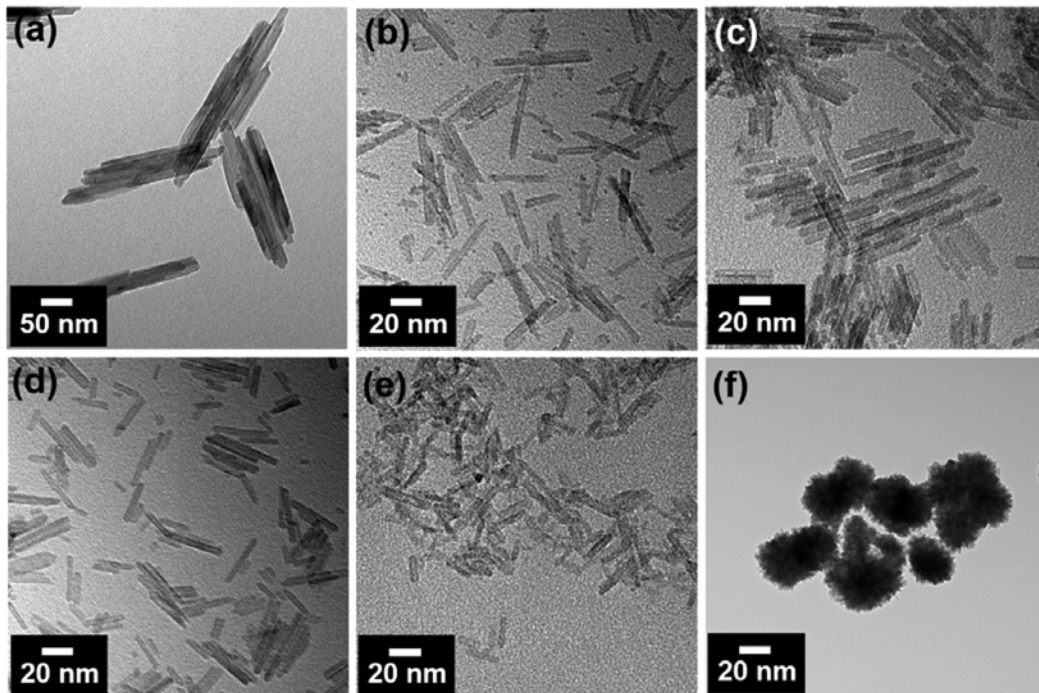


Fig. 3. TEM images of β-FeOOH with different length: (a) 313 nm, (b) 155 nm, (c) 96 nm, (d) 53 nm, (e) 17 nm, (f) aggregated α-Fe₂O₃ 30-50 nm.

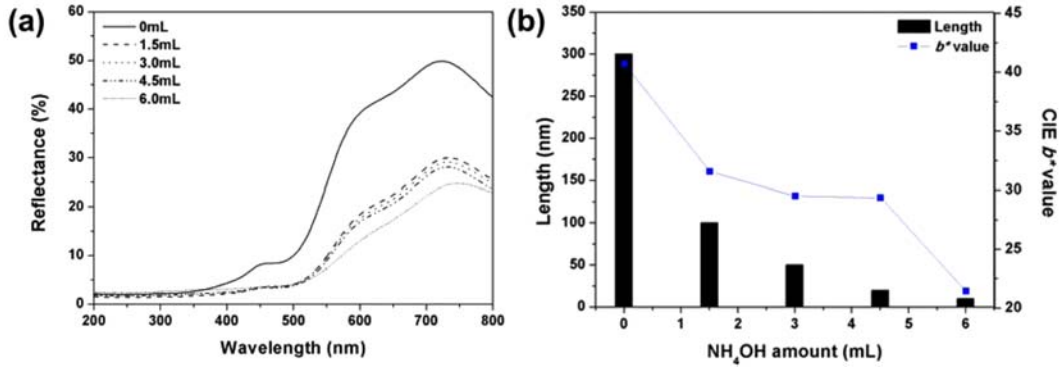


Fig. 4. (a) UV-vis spectra and (b) relationship of length and coloration of β -FeOOH with different lengths.

에 산화철이 생성되는 그림 3(f)처럼 10 nm급의 로드 입자들이 응집되어 30~50 nm 크기의 응집체로 형성되어 있는 것을 확인 할 수 있었다.

그림 4는 β -FeOOH의 로드 길이에 따른 반사율과 황색도를 비교한 결과이다. β -FeOOH는 로드 길이에 따라 가시광 반사율이 최소 22%에서 최대 50%를 갖는 것을 볼 수 있었다. 특히, β -FeOOH의 로드 길이가 17 nm일때는 가장 낮은 반사율을 가지며, 황색도 지표인 b^* 도 가장 낮은 것을 확인할 수 있었다. 반면에 로드 길이가 50~200 nm 인 경우에는 황색도가 30~33로 높아진 것을 확인할 수 있었다. 특히, 313 nm으로 로드 길이가 길어진 경우, 반사율이 50%로 높아졌으며, 황색도 지표인 b^* 도 +40으로 높아져 선명한 황색도를 나타내었다. 일반적으로 CI 음이온은 높은 전기음성도를 갖고 있기 때문에 Fe^{3+} 이온과 강한 결합을 하여 터널형 구조를 형성하면서 로드형태를 이루게 된다고 알려져 있다[12].

표 1은 β -FeOOH의 길이와 색도의 관계를 나타낸 CIE Lab value 분석결과이다. 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. CI 음이온의 농도를 조절하여 β -FeOOH의 길이를 1 μm 제어할 경우, 평균 황색도가 +41.98에 해당하는 값을 갖는다[9]. 암모니아를 이용해 β -FeOOH의 길이 제어하면 313 nm 이상일 때는 b^* 값이 +40을 가지며,

Table 1. Comparison table of Lab color coordinate data for the β -FeOOH nanorod

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{OH}(\text{mL})$	L^*	a^*	b^*
0.2 M	6.0	34.56	+15.83	+21.42
	4.5	37.88	+18.71	+29.35
	3.0	38.86	+18.47	+29.51
	1.5	39.41	+19.07	+31.55
	0	57.06	+19.20	+40.68

17 nm일때는 +21의 값을 갖는 것을 볼 수 있다. 특히, 표 1에서 확인할 수 있듯이 β -FeOOH의 길이가 313 nm일때는 일반적으로 황색 안료로 사용되는 β -FeOOH의 b^* (+43.5)과 유사하며[3], 96 nm 이하의 길이부터는 상대적으로 b^* 값이 감소하여 암적색을 띄는 것을 볼 수 있다. 즉, β -FeOOH의 길이에 따라 황색부터 암적색까지 색상 제어할 수 있었다.

4. 결 론

우리는 이번 연구에서 암모니아의 첨가량을 조절하여 다양한 길이의 β -FeOOH 안료를 합성하고 로드 길이와 색상과의 관계를 비교하였다. 암모니아의 첨가량을 조절하여 로드 형태의 β -FeOOH만 단독으로 생성되는 조건을 파악할 수 있었으며, 최소 17 nm에서 최대 313 nm까지 길이를 제어하고, β -FeOOH 로드 길이에 따라 암갈색부터 황색까지 색상 제어의 경향성과 연관성을 확인할 수 있었다. 이는 최근 친환경 안료의 색상저하 문제를 해결할 기초연구로써 안료의 모양 및 길이의 제어를 통해 세라믹 안료의 단점인 색상 향상 연구에 이용될 수 있을 것이라 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 경제협력권산업육성사업(과제번호: R0004801)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- [1] C. Gong, D. Chen, X. Jiao and Q. Wang: J. Mater. Chem., **12** (2002) 1844.

- [2] E. Matijevic and P. Scheiner : J. Colloid Interface Sci., **63** (1978) 509.
- [3] R. Yu, J. H. Pee, Y. Kim and K. J. Kim: J. Nanosci. Nanotech., **11** (2011) 6283.
- [4] R. Yu, J. H. Pee and Y. Kim: J. Nanosci. Nanotech., **14** (2014) 2667.
- [5] J. Y. Yun, R. Yu and Y. Kim: J. Nanosci. Nanotech., in press.
- [6] J. Cai, J. Gao, A. Navrotsky and S. L. Suib: Chem. Mater., **13** (2001) 4595.
- [7] M. Zhang, K. Chen, X. Chen, X. Peng, X. Sun and D. Xue: Cryst. Eng. Comm., **17** (2015) 1917.
- [8] X. Rao, X. Su, C. Yang, J. Wang, X. Zhen and D. Ling: Cryst. Eng. Comm., **15** (2013) 7250.
- [9] C. Wei and Z. Nan: Mater. Chem. Phys., **127** (2011) 220.
- [10] M. M. Rahman, S. B. Khan, A. Jamal, M. Faisal and A. M. Aisiri: Nanomaterials, M. M. Rahman (Ed.), INTECH (2011) 356.
- [11] I. V. Chernyshova, S. Ponurangam and P. Somasundra: Phys, Chem. Phys., **12** (2010) 14045.
- [12] J. Yue, X. Jiang and A. Tu: J. Nanopart. Res., **13** (1990) 3961.
- [13] N. K. Chaudhari and J. S. Yu: J. Phys. Chem. C, **112** (2008) 19957.