

Glycothermal Process에 의한 Fe_3O_4 분말 합성

노준석 · 조승범* · 최상출

한양대학교 무기재료공학과

*Dept. of Ceramics, Coll. of Eng. Rutgers Univ.

(1997년 9월 12일 접수)

The Synthesis of Fe_3O_4 Powder through Glycothermal Process

Jun Seok Noh, Seung-Beom Cho* and Sang Heul, Choi

Dept. of Inorg. Mat. Eng. Hanyang Univ.

*Dept. of Ceramics, Coll. of Eng. Rutgers Univ.

(Received September 12, 1997)

요 약

결정질의 α -FeOOH를 원료로 사용하고 ethylene glycol을 주용매로 사용하여 $190^{\circ}C \sim 270^{\circ}C$ 의 온도범위에서 3~24시간 동안 glycothermal reaction으로 Fe_3O_4 분말을 합성하였다. 합성된 분말의 특성평가는 XRD와 SEM을 사용하여 각각의 조건에서 합성된 입자의 phase, 형상 및 입도를 분석하였다. ethylene glycol만을 용매로 사용할 경우에는 원료의 형상이 그대로 유지된 상태로 α -FeOOH에서 α -Fe₂O₃를 거쳐 $270^{\circ}C$ 의 온도에서 6시간 동안 반응한 후 모두 Fe_3O_4 로 상전이하였고 물이 첨가될 경우 용해 및 재석출과정에 의해 $230^{\circ}C$ 의 온도에서 Fe_3O_4 의 분말이 합성되었다. 또한 물의 첨가량이 증가됨에 따라 입자의 형상이 구형에서 8면체로 변화하였고 입도도 증가하였다. 그러나 과량의 물이 첨가될 경우에는 α -FeOOH 또는 α -Fe₂O₃가 재석출하였다.

ABSTRACT

Magnetite(Fe_3O_4) powders were synthesized through glycothermal reaction by using crystalline α -FeOOH as precursor and ethylene glycol as solvent. The phase, morphology and particle size of synthesized powders were characterized by XRD and an SEM. When only ethylene glycol was used as solvent, the phase was transformed from α -FeOOH to α -Fe₂O₃ and finally Fe_3O_4 at $270^{\circ}C$ for 6hr without morphological change. But by addition of water, Fe_3O_4 powders were synthesized at $230^{\circ}C$ for 3hr through solution-recrystallization process. As the content of water addition increased, the particle shape changed from sphere to octahedron and the particle size increased. When the excess amount of water added, residual α -FeOOH or α -Fe₂O₃ was recrystallized.

Key words : Magnetite, Ethylene glycol, Morphology, Particle size, Water addition, Solution- recrystallization., Glycothermal reaction.

1. 서 론

Magnetite(Fe_3O_4)는 대표적인 ferrite계 자성재료로서 본래의 자성재료로서의 용도 이외에도 최근에는 생체과학분야에서 원하는 생체성분을 선택적으로 분리하거나 신체의 일부에만 약물을 공급하는 등의 magnetic carrier technology에 대한 용도로 많은 관심이 모아지고 있다.^{1,2)}

자성 분말 재료는 입도, 형상 등의 미세구조에 따라 그 자기적 특성이 크게 달라지므로, 내부결합이 없는 결

정질 입자를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 조성, 입도 및 형상 조절이 용이한 수열합성법에 의한 연구가 많이 이루어져 왔으며 더 나아가 상업적으로도 상당부분 적용되고 있다.^{3,5)}

한편, 수열합성법에 대한 많은 연구가 진행되어 오면서, 최근에는 precursor로 염 또는 수산화물 대신에 금속유기화합물을 사용하거나^{6,8)} 수용액이 아닌 유기용매를 주용매로 사용하여 결정질 분말을 합성하고자 하는 연구가 관심을 받고 있다.¹¹⁻¹⁴⁾

R. S. Sapijesko & E. Matijevič는 ferric salt와 TEA,

EDTA 등의 여러 chelating agent를 염기성 분위기에서 반응시켜 chelate화한 후 산화제 또는 환원제로 산화정도를 조절하여 250°C의 수열합성 조건에서 Fe chelate를 분해함으로써 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 Fe_3O_4 를 얻을 수 있었다.^{7,8)}

또 별도의 chelating agent나 금속 chelate를 사용하지 않고 유기용매를 주용매로 사용하여 금속이온과 유기용매간의 complex 또는 유도체를 형성함으로써 수열합성 조건 보다 낮은 온도 및 압력에서 균일한 분말을 합성할 수 있는 새로운 분말합성법에 대한 연구가 보고되고 있다. 유기용매를 사용한 예를 살펴보면, 지금까지는 주로 알콜 또는 그 수용액과의 혼합용액을 사용하였지만^{9,10)} 최근들어 2가 알콜인 glycol을 주용매로 사용하여 수열합성법과 같은 공정으로 분말을 합성하는 glycothermal process에 대한 연구가 보고되고 있다.¹²⁻¹⁴⁾ Al 이온과 glycol의 반응에 의한 glycol 유도체 및 복합체의 생성도 확인되었으며^{15,16)} 1,4-butylene glycol을 용매로 사용하여 수용액을 용매로 사용할 경우 500°C 이상에서 합성할 수 있는 단분산 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자를 훨씬 낮은 온도(300°C)에서 합성하고 다양한 형상을 안정적으로 조절할 수 있었다.¹⁴⁾

이상의 기존 연구결과를 살펴볼 때, 비록 아직까지는 관련 실험결과가 부족하고 고온고압에서의 결정성장기구 및 제어인자에 대해 명확하게 밝혀진 바는 없지만 수용액 대신에 2가 알콜인 glycol을 사용함으로써 chelate화 반응을 통해 안정적으로 결정질 입자를 성장시키고 결정화 온도를 낮출 수 있음을 확인할 수 있었다. 한편, 철산화물에 대한 수열합성 연구는 상당히 진행되어 왔음에도 유기용액을 주용매로 사용한, 특히 glycol을 사용한 예는 극히 드물다.¹¹⁾

따라서 본 연구에서는 glycol을 주용매로 사용하는 glycothermal reaction에서의 철산화물의 생성기동을 살펴보고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

본 실험에서는 precursor로 결정질의 $\alpha\text{-FeOOH}$ (Junsei Co.)을 사용하였으며 용매인 ethylene glycol (Shinyo Co.)은 특급시약을 사용하였고 첨가된 물은 DI water를 사용하였다.

2.2. Glycothermal process

본 연구의 실험절차는 Fig. 1과 같다.

우선 $\alpha\text{-FeOOH}$ 와 glycol, DI water을 초음파 분산으로 균일하게 혼합하였다. Ethylene glycol 60 ml에 대해 $\alpha\text{-FeOOH}$ 1 g을 기본 조성으로 하고 물을 0~20 ml까지

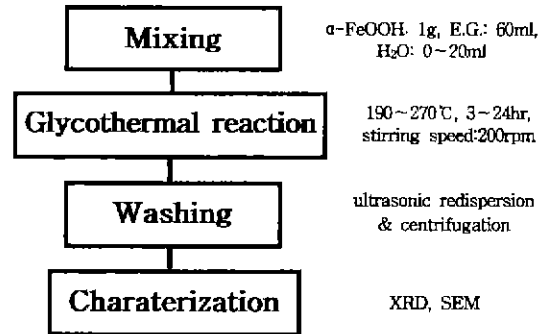


Fig. 1. The glycothermal process.

변화시켰다.

Glycothermal reaction동안 autoclave(미국 Autoclave Co.) 용기의 내벽에 의한 불균일 핵생성 및 금속이온 용출 등의 제반 영향을 제어하기 위해 100 ml의 teflon 용기에 혼합용액을 넣고 약 200 rpm으로 교반하면서 반응온도에서의 증기압력하에서 반응시켰다. 증탕 용액은 precursor인 $\alpha\text{-FeOOH}$ 을 제외한 반응용액과 같은 조성으로 하였다. 이때의 반응온도는 190~270°C로 변화시키고 반응시간은 3~24시간으로 변화시켰으며 승온속도는 overheating을 제어하기 위해 각 온도구간별 최적의 승온조건을 예비실험을 통해 조사하여 각각의 온도에 대해 적용하였다.

Glycothermal reaction에 의해 생성된 분말은 초음파 분산과 원심분리를 여러번 반복하여 ethanol로 세척하고 건조 및 알콜에 분산하여 시료를 보관하였다.

생성된 powder의 특성평가는 XRD와 SEM을 사용하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

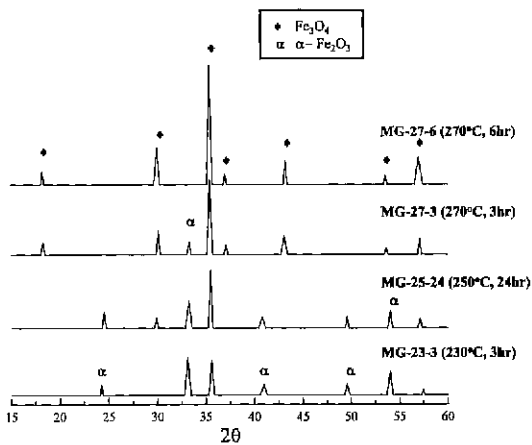
본 실험의 간략한 결과를 Table 1에 나타내었다.

3.1. FeOOH+ethylene glycol

반응용액의 조성을 기본조성($\alpha\text{-FeOOH}$: 1g, ethylene glycol: 60 ml)으로 하고 반응온도와 시간을 변화시킬 경우, 반응생성물은 Fig. 2의 XRD결과에서 확인할 수 있는 바와 같이 230°C 이하의 온도에서 결정질의 $\alpha\text{-FeOOH}$ 는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 변화하였고 230°C에서 부터 온도가 상승할수록 Fe_3O_4 의 상대적 양이 증가하면서 270°C의 온도에서 6시간동안 반응한 후에는 모든 $\alpha\text{-FeOOH}$ 가 Fe_3O_4 로 상전이하였다. 이와 같은 상전이 pattern을 살펴볼때 250°C에서의 24시간 반응한 것보다 270°C에서 3시간 반응한 결과가 더 반응이 진행된 것으로 보아 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에서 Fe_3O_4 로의 상전이는 온도 및 압력에 크게 의존한다는 것을 알 수 있었다.

Table 1. Reaction Conditions & Results (α -FeOOH : 1g, Ethylene glycol : 60 ml, 200 rpm)

Sample #	Water content (ml)	Temp(°C)	Time(hr)	Phase & shape
MG-23-3	0	230	3	α -Fe ₂ O ₃ \gg Fe ₃ O ₄ (rod like)
MG-25-24	0	250	24	Fe ₃ O ₄ \gg α -Fe ₂ O ₃ (rod like)
MG-27-3	0	270	3	Fe ₃ O ₄ \gg α -Fe ₂ O ₃ (rod like)
MG-27-6	0	270	6	Fe ₃ O ₄ (rod like)
MGW-19-6	5, 10	190	6	Fe ₃ O ₄ $>$ α -Fe ₂ O ₃
MGW-21-6	5, 10	210	6	Fe ₃ O ₄ \gg α -Fe ₂ O ₃
MGW-0.5	0.5	230	3	α -Fe ₂ O ₃ (rod like) $>$ Fe ₃ O ₄ (sphere)
MGW-1~8	1~8	230	3	Fe ₃ O ₄ (sphere)
MGW-10	10	230	3	Fe ₃ O ₄ (14 facets)
MGW-15,20	15, 20	230	3	Fe ₃ O ₄ (octahedron) \gg α -Fe ₂ O ₃

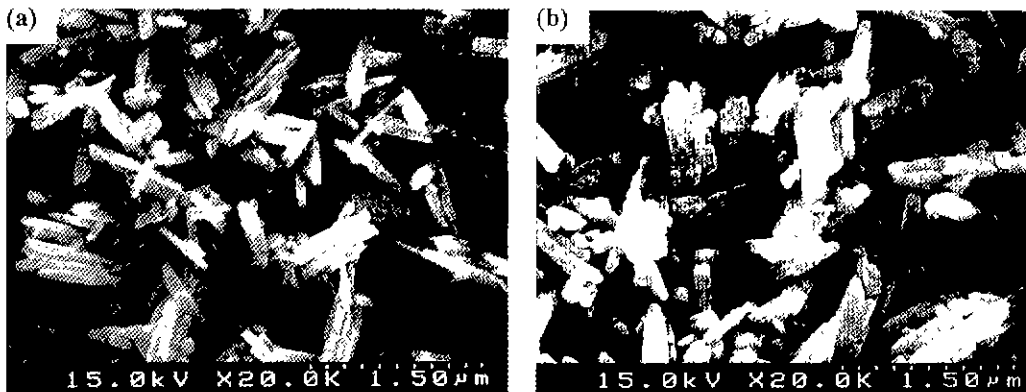
**Fig. 2.** XRD patterns of the powders synthesized without water (FeOOH : 1g, ethylene glycol : 60 ml, stirring speed : 200 rpm).

한편 반응 전·후의 반응용액의 pH를 측정된 결과, 반응 전에는 pH 7이었던 반응 용액이 ethylene glycol의 산화에 의해 반응 후의 pH가 약 4~5로 변화했다. 따라서 ethylene glycol은 반응 동안 환원제로 작용한 것을 알 수 있었다.

Fig. 3는 원료인 α -FeOOH가 270°C에서 6시간 동안 반응한 후 생성된 최종생성물인 Fe₃O₄의 SEM사진이다. 이 SEM사진에서도 확인할 수 있듯이 물이 첨가되지 않은 경우에는 원료인 α -FeOOH의 형상인 침상형에서 크게 변하지 않고 분말의 상만이 변한 것을 알 수 있다.

위의 결과를 통해 glycol만을 용매로 사용할 경우, 원료인 α -FeOOH가 용해되지 않은 채 열분해 및 탈수 그리고 ethylene glycol의 산화에 의한 α -Fe₂O₃의 환원으로 Fe₃O₄가 형성된 것을 알 수 있었다.

3.2. FeOOH+ethylene glycol+H₂O

**Fig. 3.** SEM photographs of (a) α -FeOOH, precursor and (b) synthesized Fe₃O₄ at 270°C for 6hr in only ethylene glycol.

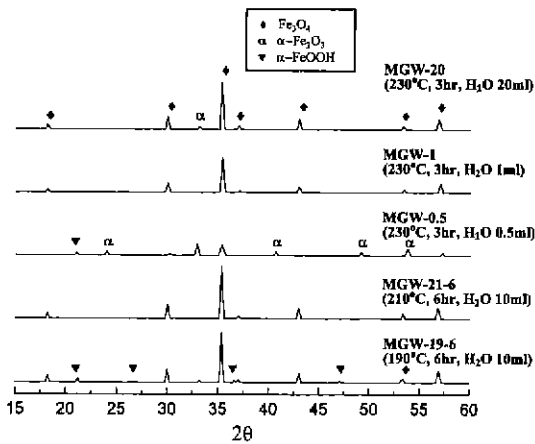


Fig. 4. XRD patterns of the powders synthesized in ethylene glycol-water solution (FeOOH : 1g, ethylene glycol: 60 ml, stirring speed: 200 rpm).

본 실험에서 사용한 원료는 결정질의 $\alpha\text{-FeOOH}$ 이므로 ethylene glycol에 용해되지 않았다. 따라서 $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 용해를 위해 물을 첨가하여 반응시켰다.

Fig. 4의 반응생성물의 XRD 결과를 보면 190°C에서도 상당히 많은 Fe_3O_4 가 생성되었으며 210°C에서 6시간 동안 반응한 후에는 거의 대부분의 원료가 Fe_3O_4 로 상전이 하였음을 알 수 있었다. 하지만 이 XRD분석에서는 나타나지 않을 정도의 $\alpha\text{-FeOOH}$ 또는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 잔존해 있는 것을 세척과정에서 황색의 분말이 남아있음으로 알 수 있었다. 230°C에서 3시간 동안 반응한 후에

는 Fe_3O_4 만이 존재함을 알 수 있었으며 따라서 이후의 실험은 230°C를 기준으로 행하였다.

물의 첨가량을 변화시켰을 때 0.5 ml를 첨가한 경우에는 아직 많은 양의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 존재하는 것을 알 수 있었고 SEM 사진에서도 침상 형태의 입자가 발견되었다. 1~10 ml를 첨가한 경우에는 XRD 분석결과 Fe_3O_4 만이 존재하는 것을 알 수 있었다.

한편 물의 첨가량에 따라 생성된 입자의 형태가 변하였다(Fig. 5). 1~5 ml의 적은 양의 물을 첨가하였을 경우 입자의 형태는 구형에 가까운 형태를 유지하였으며 물의 양이 증가함에 따라 입자의 크기는 점차 커진 것을 볼 수 있었다. 물 8 ml를 첨가한 경우에는 입자의 형태는 구형과 14면체의 중간형태를 나타내면서 결정면의 구분이 나타내기 시작하였다. 10 ml의 물을 첨가한 경우에는 입자의 결정면이 보다 뚜렷해지면서 입자는 8면체로의 성장과정 중인 14면체의 형태를 띄었다. 이렇게 물의 첨가량 증가에 따라 입자의 형태가 변화하면서 입자의 크기는 계속 증가하였다.

10 ml이상의 물을 첨가할 시에는 완전한 8면체의 형태를 지닌 입자가 형성되었으며 입자의 크기 또한 증가하였다. 하지만 원료인 $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 침상형이 아닌 다른 형태의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 재석출된 것을 XRD(Fig. 4)와 SEM(Fig. 5) 관찰을 통해 알 수 있다. 이 경우에 대해 냉각속도를 조절하였을 때, 보다 느린 냉각속도에서는 $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 결정이 석출된 것을 Fig. 6의 XRD pattern으로 확인할 수 있었다. 이것은 glycothermal reaction에 필요한 양 이상의 물이 첨가됨에 따라 그 과량의 물에 용해된 Fe이

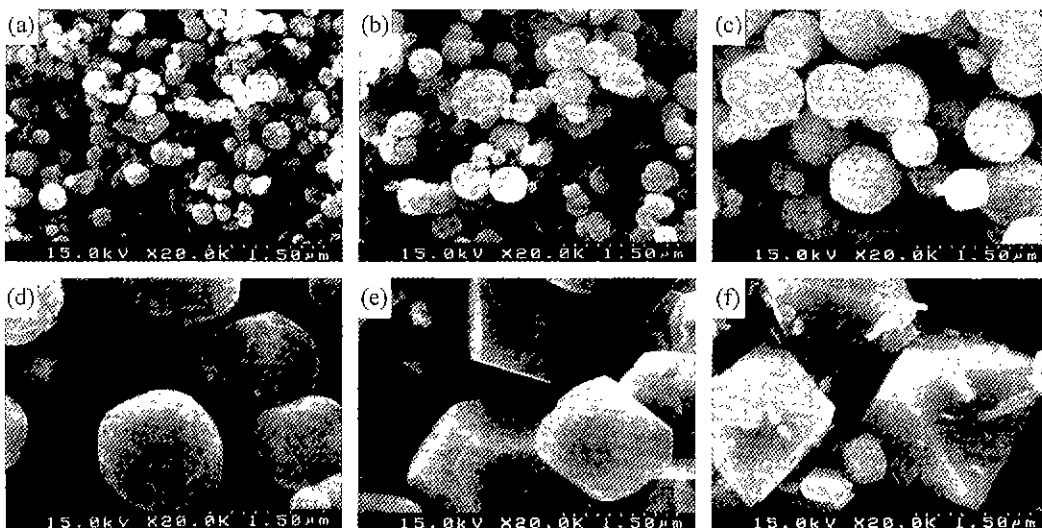


Fig. 5. The shape & size change of Fe_3O_4 powder synthesized at 230°C for 3hr as a function of water content ; (a) 1 ml, (b) 2 ml, (c) 5 ml, (d) 8 ml, (e) 10 ml and (f) 15 ml.

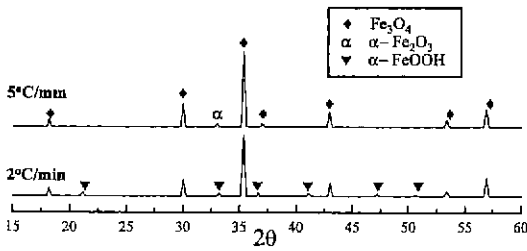


Fig. 6. XRD patterns of the powders synthesized in different cooling rate (FeOOH : 1g, ethylene glycol : 60 ml, H₂O : 15 ml, stirring speed : 200 rpm, reaction temp. & time : 230°C, 3hr).

온이 230°C의 반응온도에서 Fe₃O₄로 결정화하지 못하고 잔존해 있다가 빠른 냉각시 α -Fe₂O₃가 석출되고 느린 냉각시에는 수산화물인 α -FeOOH가 형성됨을 알 수 있었다.

용해 및 재석출에 의한 분말합성과정은 과포화 상태에서 일련의 핵생성 및 결정성장을 거쳐 이루어진다. 이 과정에서 입자의 형상 및 입도를 조절할 수 있는 제어인자 중 주요제어인자는 과포화된 용액과 안정된 포화용액간의 chemical potential 차인 과포화도라 할 수 있다.¹⁶⁾

본 실험의 결과, 결정질의 α -FeOOH가 우선 용해되기 위해선 물이 필수적으로 첨가되어야 함을 알 수 있었다. 그리고 물의 첨가량이 증가함에 따라 입자의 크기가 커지고 형상에서는 특정결정면이 없는 구형에서 crystal system이 cubic인 물질의 대표적인 입자 형태인 8면체로 점차 변화하였다.

이러한 본 실험의 결과로 glycothermal condition에서의 반응기구를 추론하여 보면, 물의 첨가량이 증가할수록 과포화도는 점차 낮아지고 그에 따라 핵생성 속도가 낮아지면서 생성된 핵의 수가 감소하였으며 이후의 결정성장으로 높은 과포화도에서의 많은 핵생성의 경우보다 입자가 커지고 또한 과포화도가 낮아짐으로 해서 보다 안정된 결정성장이 이루어져 낮은 계면에너지를 갖는 결정면보다는 높은 계면에너지를 갖는 결정면에서 우선적으로 결정성장이 이루어짐으로 해서 특정 결정면을 갖는 8면체의 입자가 형성된 것으로 판단된다.

4. 결 론

결정질의 α -FeOOH를 precursor로 사용하여 glycothermal reaction에 의해 철산화물의 생성거동을 살펴본 결과를 정리하면 다음과 같다.

1. Ethylene glycol만을 용매로 사용할 경우에는 결정질인 precursor의 형상을 그대로 유지한 채 α -Fe₂O₃를 거쳐 Fe₃O₄로 상전이하였다. 이러한 상전이는 반응시간 보다는 반응온도에 보다 민감하게 상전이하고 입자의

형상변화가 없는 것으로 보아 일반적인 수열합성의 입자합성기구인 용해 및 재석출 기구가 아닌 열에 의한 탈수와 ethylene glycol의 산화로 조성된 환원 분위기에 의한 것으로 보여진다.

2. 물을 첨가할 경우에 비로소 precursor의 용해 및 재석출기구에 의한 입자 생성이 가능했으며 첨가되는 물의 양에 따라 생성된 입자의 크기 및 형상이 크게 달랐다. 기본조성인 α -FeOOH 1g과 ethylene glycol 60 ml에 대해, 0.5 ml의 물을 첨가한 경우에는 반응온도와 시간에서 용해가 완전히 이루어지지 않아 잔존하는 원료인 침상형의 α -FeOOH가 α -Fe₂O₃로 전이되어 잔존해 있었으며, 1~10 ml의 물을 첨가한 경우에는 용해 및 재석출기구에 의해 Fe₃O₄의 결정질 입자가 생성되었다. 물의 첨가량이 1~8 ml일 경우에는 구형의 입자가 얻어졌으며 10 ml에서는 14면체의 입자가 생성되었다. 그리고 물의 첨가량이 증가할수록 입자의 크기가 증가하였다. 10 ml 이상에서는 8면체의 Fe₃O₄와 잔존하는 Fe 이온이 냉각에 의해 결정화되어 α -Fe₂O₃와 α -FeOOH가 재석출되었다.

REFERENCES

1. B. R. Pieters, R. A. Williams and C. Webb, "Magnetic Carrier Technology," pp. 248-286, Colloid and Surface Engineering. Ed. by R. A. Williams, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
2. M. Ozaki, "Synthesis of Magnetic Particles," pp. 421-443. Chemical Processing of Ceramics. Ed. by Burtrand I. Lee, Edward J. A. Pope, Marcel Dekker, New York, 1994.
3. William J. Dawson, "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(10), 1673-78 (1988).
4. S. Hirano, "Hydrothermal Processing of ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**(9), 1342-1344 (1987).
5. K. Abe and S. Matsumoto, "Hydrothermal Processing of Functional Ceramic Powders," pp. 15-25, in Ceramic Transaction, Vol. 22, CERAMIC POWDER SCIENCE IV, Ed. Shin-ichi Hirano, Gary L. Messing and Hans Hausner, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1995.
6. T. Sato, "A Current Topic for the Hydrothermal Synthesis; -Hydrothermal Synthesis of Ceramic Materials Using Metal Chelate Precursors-" *Inorganic Materials*, Japan, Vol. 4, Jan. 46-55 (1997).
7. R.S. Sapiieszko and E. Matijević, "Preparation of Well-Defined Colloidal Particle by Thermal Decomposition of Metal Chelates," *J. Colloid Interface Sci.*, **74**(2), 405-422 (1980).
8. R. S. Sapiieszko and E. Matijević, "Hydrothermal formation of (Hydrous) Oxides on Metal Surface," *Cor-*

- rosion*, **37**(3), 152-161 (1981).
- 9 S. Hamada and E. Matijević, "Ferric Hydrous Oxide Sols. IV. Preparation of Uniform Cubic Hematite Particles by Hydrolysis of Ferric Chloride in Alcohol-Water Solutions," *J. Colloid Interface Sci.*, **84**(1), 274-277 (1981).
 10. M. Inoue, K. Kitamura, H. Tanino, H. Nakayama and T. Inui, "Alcothermal Treatments of Gibbsite; Mechanism for Formation of Boehmite," *Clays & Clay Minerals*, **37**(1), 71-80, (1989).
 11. E. Matijević and S. Cimaš, "Formation of uniform colloidal iron(III) oxides in ethylene glycol-water solutions," *J. Colloid & Polymer Sci.*, **265**, 155-163 (1987).
 12. M. Inoue, H. Tanino, Y. Kondo and T. Inui, "Formation of Microcrystalline α -Alumina by Glycothermal Treatment of Gibbsite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(2), 352-53 (1989).
 13. M. Inoue, K. Kitamura and T. Inui, "Thermal Reaction of Aluminum Alkoxide in Glycols," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(4), 1100-1102, (1990).
 14. S.B. Cho, S. Venigalla and J. H. Adair, "Morphological Forms of α -Alumina Particles Synthesized in 1,4-Butanediol Solution," *J. Am. Ceram. Soc.* **79**(1), 88-96 (1996).
 15. M. Inoue, H. Kondo and T. Inui, "An Ethylene Glycol Derivative of Boehmite," *Inorg. Chem.*, **27**(2) 215-221, (1988).
 16. G.J. Gainsford, T. Kemmitt and N.B. Milestone "Ethylene Glycolate Derivatives of Aluminum : Tetra-, Penta- and Hexacoordination," *Inorg. Chem.* **34**, 5244-5251 (1995).
 17. H. Furedi-Milhofer, and A. G. Walton, "Principles of precipitation of fine particles," pp. 203-272, *Dispersion of powders in liquids*, Applied Science Publishers, New Jersey, (1985).