

Polymerized Complex법에 의한 α -Fe₂O₃ 분말의 제조

강경원* · 정용선 · 오근호

*한양대학교 세라믹공학과
한양대학교 세라믹공정연구센터
(1997년 11월 10일 접수)

Synthesis of α -Fe₂O₃ Powders by the Polymerized Complex Method

Kyoung Won Kang*, Yong Sun Chung and Keun Ho Auh

*Department of Ceramic Engineering, Hanyang University
Ceramic Processing Research Center, Hanyang University
(Received November 10, 1997)

요 약

출발원료인 ferric nitrate와 ethylene glycol를 사용하여 iron complex를 제조하였으며 이를 350°C 이상의 온도에서 열처리하여 200 nm 이하의 미세한 입자 크기를 갖는 α -Fe₂O₃ 분말을 얻었다. 또한 열 분석, X-선 회절 분석 및 적외선 분광 분석을 통하여 제조된 iron complex의 분해 mechanism에 대하여 조사하였고, 출발원료의 조성비 및 반응온도에 따른 입자 크기 및 형상의 변화 양상을 전자현미경 분석과 비표면적 분석을 통하여 조사하였다.

ABSTRACT

Iron complexes were prepared using ferric nitrate and ethylene glycol as starting materials and the ultrafine α -Fe₂O₃ particles with the sizes smaller than 200 nm were obtained by the pyrolysis of iron complexes at over 350°C. In addition, the decomposition mechanism of the synthesized iron complexes was investigated by differential scanning calorimeter, X-ray diffractometer and IR spectrometer. Transmission electron microscopy and BET method were performed to analyze the effects of ferric nitrate contents and reaction temperatures on the size and shape of the particles.

Key words : Polymerized complex, α -Fe₂O₃, Particle size, Ferric nitrate, Ethylene glycol

1. 서 론

산화철에는 FeO, Fe₂O₃ 그리고 Fe₃O₄의 세 종류가 있고, 그 중 Fe₂O₃는 α -Fe₂O₃와 γ -Fe₂O₃의 두 상으로 존재한다. 이 중 α -Fe₂O₃(hematite)는 구조적으로 FeO₆ 팔면체층이 c축 방향에 수직으로 적층되어 있는 corundum 형태의 rhombohedral 결정 구조를 갖고 있으며,¹⁾ 각종 전자재료 부품에 사용되고 있는 ferrite의 기본 원료. 도자기와 각종 재료의 색상 발현을 위한 안료, 정보 기록을 위한 자성 재료 등에 사용되어 왔고, 최근에는 우수한 가스 감지 특성 때문에 가스센서(gas sensor)에도 응용되고 있다.^{2,6)}

α -Fe₂O₃ 분말은 주로 침전법을 통해 철수산화물을 합성하고, 이를 열탈수(2FeOOH → Fe₂O₃+H₂O)시키는 방

법으로 제조되어 왔으나,⁷⁾ 이 방법은 입도 분포가 고르지 않고 열처리를 거치는 과정에서 응집되는 현상들 때문에 우수한 특성의 분말 제조가 어렵다. 따라서 다양한 공정법에 의한 분말 제조에 대한 연구가 진행되고 있으나,⁸⁻¹¹⁾ 각 제조 방법에 따라 고비용, 출발원료의 제한성 등과 같은 문제점들을 가지고 있다.

분말 제조법 중 polymerized complex법¹⁰⁾의 경우 저비용의 금속무기염, glycol계 용매, 그리고 chelating agent인 citric acid를 사용하여 gel 상의 complex를 형성시킨 후 이를 열분해시키면 유기물 성분이 방출되므로 쉽게 분말을 얻을 수 있고, 금속이온들이 유기물내에 함입되어 있으므로 양이온의 이동도를 낮춰 산화될 때 미세한 분말을 얻을 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 polymerized complex법에서 사용되는

citric acid를 사용하지 않고 Fe^{3+} 이온이 함유되어 있는 ferric nitrate와 ethylene glycol 혼합용액만으로 iron complex를 형성시켜 이를 열분해시킴으로써 미세한 입자 크기를 갖는 $\alpha-Fe_2O_3$ 분말을 제조하였고, 제조 조건, 즉 출발원료의 조성비 및 반응온도가 최종생성물인 $\alpha-Fe_2O_3$ 분말의 입자 형상 및 크기 등에 미치는 영향을 연구하였고, 제조된 iron complex의 분해 과정에 대해 조사하였다.

2. 실험방법

Fig. 1에서 본 실험의 제조공정도를 나타내었다. 출발원료인 ferric nitrate($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)와 ethylene glycol($HOCH_2CH_2OH$)의 조성비를 각각 1 : 3, 1 : 7, 1 : 15, 1 : 37 몰비로 혼합하고, 60, 80, 100, 120°C의 반응온도로 rotary evaporator에서 약 200 rpm의 속도를 유지하면서 5시간 교반시킨 후 gel 상을 형성시켰다. 얻어진 gel 상을 건조로에서 100°C, 4일의 조건으로 건조하였으며 이 때 생성된 complex를 250~450°C에서 열처리하여 최종생성물인 Fe_2O_3 분말을 얻었다.

출발원료인 ferric nitrate와 ethylene glycol 혼합용액의 가교 효과를 관찰하기 위해 점도 측정을 하였다. 혼합용액을 60, 80, 100, 120°C의 온도에서 교반시키면서 30분마다 용액을 채취한 후 점도측정기(Physica사, MC1)를 사용하여 4시간 경과 후까지의 점도 변화를 조사하였다.

Ferric nitrate와 ethylene glycol의 혼합용액의 시간의 경과에 따른 용액 내의 구조적인 변화를 예측하기 위해

적외선 분광기(FT-IR, MAGNA IR 550, Nicolet사)를 사용하여 분석을 행하였다. 시료는 ethylene glycol, 80°C에서 1시간동안 교반한 ferric nitrate와 ethylene glycol 혼합용액, 80°C에서 3시간동안 교반한 혼합용액 3개를 준비하여, 파수에 따른 용액의 흡수율을 조사하였다.

건조하여 얻어진 complex의 유기물 분해 온도와 상전이 온도를 결정하기 위해 5°C/min의 조건으로 400°C까지 DSC(differential scanning calorimeter, Dupont사, 910) 측정을 행하였으며, 제조된 분말의 결정상은 Cu target의 X-선 회절기(Rigaku사, D/max-C)로 분석하였고 이 때의 측정 조건은 40 kV, 30 mA였고, 2 θ 의 범위는 20~70°로 고정시켜 사용하였다. 또한, 유기물의 열분해 과정을 살펴보기 위해서도 적외선 분광 분석을 행하였다. 100°C에서 건조된 complex와 각각 200, 250, 300, 350, 400, 450°C에서 열처리한 분말들의 파수에 따른 흡수율을 조사하였다.

제조된 분말 입자의 크기와 형상을 관찰하기 위해서 투과전자현미경(SEM, Jeol사, 2000-EX-2)을 사용하였으며 조성비별(1 : 7, 1 : 15, 1 : 37 mol) 그리고 반응온도별(60, 80, 100, 120°C)로 입자 크기 및 형상을 비교 관찰하였다.

각 조성비에 따른 분말의 비표면적 변화를 조사하기 위해 BET법(Micromeritics사, ASAP2000)으로 시료를 진공 중에서 5시간 탈가스를 시킨 후 78K에서 N_2 가스를 흡착시켜 측정하였으며, 또한 제조된 분말의 입자 크기 및 분포를 조사하기 위해 입도분석기(Particle size analyzer, Shimadzu사, SALD 2001)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 용액상에서의 구조 변화

출발원료인 ferric nitrate와 ethylene glycol의 혼합용액을 각각 60, 80, 100, 120°C의 반응온도에서 교반시키면서 점도 측정을 한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 반응온도 60, 80, 100, 120°C 모든 영역에서 반응초기인 1~2시간까지는 점도의 변화가 20 cP 정도로 일정하다가 그 이상의 반응시간에서는 점도가 급격하게 증가하였다. 또한 반응온도가 80°C에서 120°C로 증가됨에 따라 가교 효과는 감소가 됨을 알 수 있다.

Fig. 3은 ethylene glycol, 80°C에서 1시간 경과 후의 ferric nitrate와 ethylene glycol 혼합용액, 3시간 경과 후의 혼합용액 3개 시료의 분광학적 분석 결과이다. 3개 시료의 흡수율의 변화는 주로 1700 cm^{-1} 과 1750 cm^{-1} 부근에서 차이가 있음을 확인할 수 있다. 특히 1750 cm^{-1} 의 경우 C-O-C stretching vibration으로 ethylene glycol 분자에서 나타나지 않는 새로운 bonding

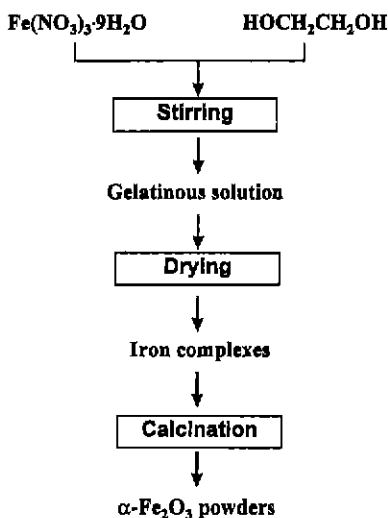


Fig. 1. Experimental procedure for the synthesis of $\alpha-Fe_2O_3$ powders.

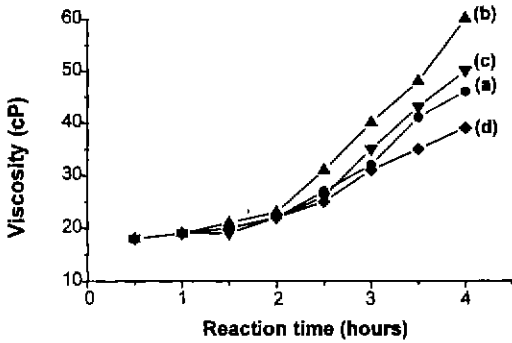


Fig. 2. Effect of reaction temperature on the viscosity of ferric nitrate solution (ferric nitrate:ethylene glycol=1:37 mol); (a) 60, (b) 80, (c) 100 and (d) 120°C.

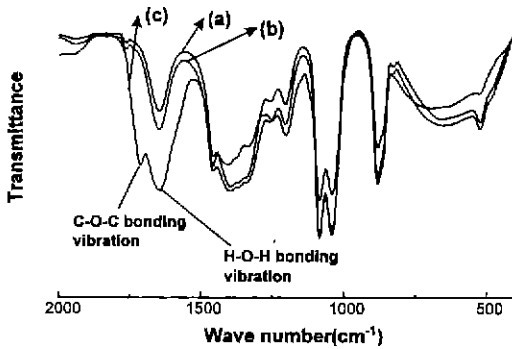


Fig. 3. FT-IR spectra for the solution of (a) ethylene glycol, (b) ferric nitrate and ethylene glycol reacted at 80°C for 1 hour and (c) ferric nitrate and ethylene glycol reacted at 80°C for 3 hours.

형태가 나타남을 알 수 있고, 1700 cm^{-1} 의 H_2O 의 bonding vibration은 ethylene glycol 분자의 흡수율(Fig. 3(a))에 비해 상당히 증가함을 알 수 있다. 이는 용액 내에서 시간의 경과에 따라 금속이온인 Fe^{3+} 이온이 촉매로 작용하여,¹⁵⁾ ethylene glycol 분자간에 C-O-C 형태로 가교하게 되고, 동시에 H_2O 가 분해되어 나오기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 ethylene glycol 분자 사이에서는 Fig. 4와 같은 형태로 가교가 되면서 Fe^{3+} 이온이 함유된 complex 구조를 갖게 된다.

3.2. 제조된 gel 상의 열 분해 및 상 전이

Ferric nitrate와 ethylene glycol의 조성비가 1:37 mol, 반응온도가 80°C인 조건에서 제조된 시료를 각각 250, 350, 450°C에서 열처리한 후의 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 열처리온도가 250°C의 경우에는 모든 부분에서 γ - Fe_2O_3 상을 나타내었고, 350°C의 경우에는 α - Fe_2O_3 상과 γ - Fe_2O_3 상이 혼재해 있는 형태

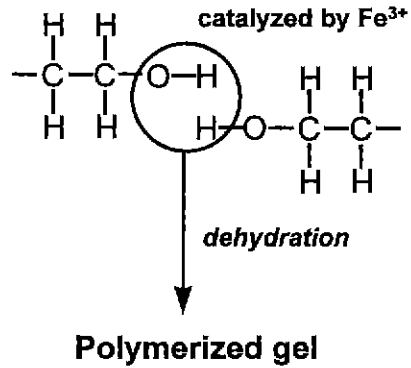


Fig. 4. Imaginary network structure by the polymerization effect between Fe^{3+} ions and ethylene glycol molecules.

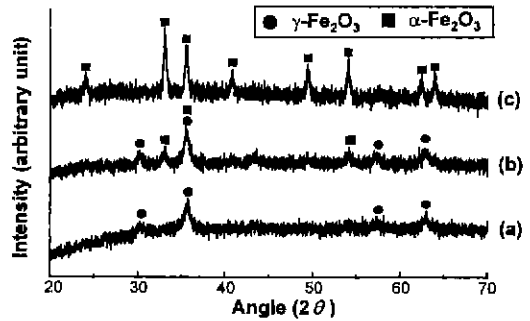


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Fe_2O_3 powders calcined at (a) 250, (b) 350 and (c) 450°C (ferric nitrate:ethylene glycol=1:37 mol, reaction temperature: 80°C).

로 존재하였으며 450°C의 열처리 온도에서는 α - Fe_2O_3 상만 확인되었다.

Fig. 6은 건조된 complex의 DSC 분석 결과이다. Fig. 5의 X-선 회절 분석 결과에서도 나타났듯이 γ - Fe_2O_3 상이 α - Fe_2O_3 상으로 상 전이되는 발열 피크가 350°C 부근의 온도에서 나타남이 확인되었다.

Fig. 7은 건조된 complex와 이것을 200~450°C 온도로 열처리하여 얻어진 분말들의 적외선 분광 분석 결과이다. 700~1500 cm^{-1} 사이의 C-H, C-C 등과 같은 유기물 결합 peak들이 300°C가 넘어서 없어지는 것으로 보아 gel화에 관계된 유기물들이 이 온도 이상에서 모두 제거가 됨을 알 수 있고, 또한 500 cm^{-1} 부근의 두 개의 peak은 Fe-O의 결합 peak로써 Fe_2O_3 의 결정화가 250°C 이상에서 발생한다는 사실을 나타내주고 있다.

DSC, XRD, FT-IR 결과들을 종합하여 보면, Fe_2O_3 의 결정화는 250°C에서 시작하지만 내부에 gel화에 관계되었던 유기물이 아직 존재하고 있는 형태이며 300°C가

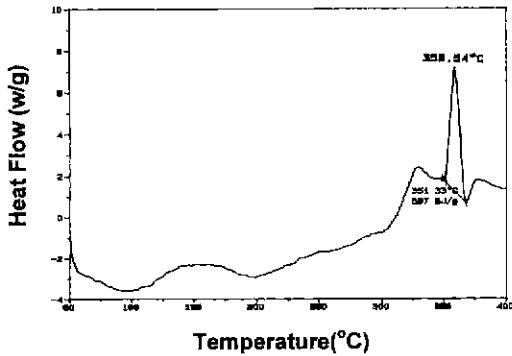


Fig. 6. DSC curve of iron complexes synthesized at 80°C with the 1:37 molar ratio of ferric nitrate to ethylene glycol.

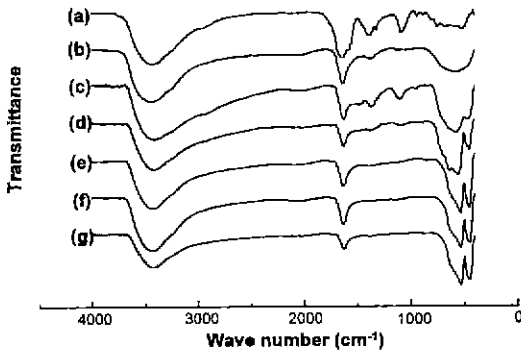


Fig. 7. FT-IR curve for the powders dried at (a) 100°C and calcined at (b) 200, (c) 250, (d) 300, (e) 350, (f) 400 and (g) 450°C.

되어야 완전하게 분해가 된다. 그리고, 250~350°C 사이의 온도에서는 γ 상의 Fe_2O_3 로 존재하며 350°C에서 α 상으로의 상전이가 발생한다는 것을 알 수 있다.

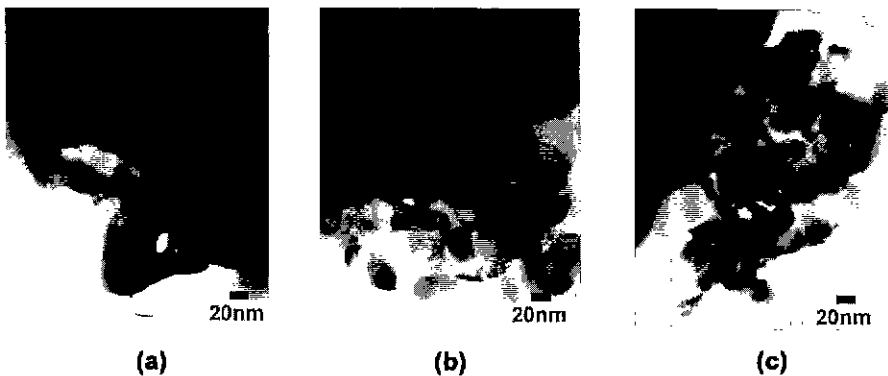


Fig. 8. Transmission electron micrographs of α - Fe_2O_3 powders synthesized from the molar ratio of ferric nitrate to ethylene glycol. (a) 1:7, (b) 1:15 and (c) 1:37 (reaction temperature: 80°C, calcined temperature: 450°C).

3.3. 분말의 미세 구조 분석

Fig. 8은 80°C의 반응온도, 450°C의 열처리 온도 조건에서 ferric nitrate의 함량, 즉 Fe^{3+} 이온의 농도((a) 1:7, (b) 1:15, (c) 1:37 mol)에 따른 입자크기 및 형상의 변화를 투과전자현미경으로 관찰한 결과이다. 모든 조성비에서 분말은 구형에 가까운 20 nm 정도의 일차 입자들로 구성되어 있었고, 이 미세한 입자들은 자체적인 표면에너지와 열처리에 따른 응집효과와 neck 성장으로 기인하여 이차입자를 형성하고 있음을 확인하였다. 또한 ferric nitrate의 양 즉 Fe^{3+} 이온 농도가 감소함에 따라 입자크기는 미소하게 감소함을 알 수 있다. 이 원인을 ethylene glycol 분자 사이의 C-O-C 결합을 통해 이루어진 polymer network내의 양이온이 격리되어 있는 상황으로 볼 때 상대적으로 양이온이 적게 분포하고 있다면, 열을 가해줄 때 따라 polymer network가 깨어지고 산화될 때에 입자 성장에 필요한 양이온 서로간의 확산거리가 늘어나기 때문에 입자 성장 속도 역시 느려지게 되어 입자 크기는 감소하게 된다.

Fig. 9는 각 조성비별로 비표면적을 측정한 결과이다. Fig. 9에서 보여지듯이 ferric nitrate 함량이 감소함에 따라 비표면적의 값은 25에서 55 m^2/g 정도로 증가함이 확인되었고, 이 때의 모든 조성비에서 기공율은 거의 일정한 결과를 나타내었다. 따라서 Fig. 8의 결과와 결부하여 볼 때, Fe^{3+} 이온의 함량의 감소에 따른 비표면적의 증가는 입자 크기의 감소를 나타낸다고 볼 수 있다.

Fig. 10는 1:37 mol의 조성비, 450°C의 열처리 온도 조건에서 반응온도((a) 60 (b) 80 (c) 100 (d) 120°C)에 따른 입자 크기 및 형상의 변화를 투과전자현미경으로 관찰하였다. 반응온도 60°C의 경우에는 두께 50 nm 정도의 침상형의 일차입자들로 구성됨을 확인하였고, 80°C의 경우는 10 nm 크기의 일차 입자들이 응집된 형태로 존재하고 있었고, 100°C 그리고 120°C의 경우에는

200 nm 크기의 구형 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 그리고 반응온도가 80°C에서 120°C로 증가

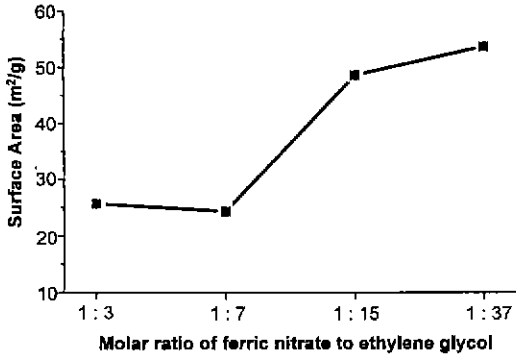


Fig. 9. Effect of the concentration of ferric nitrate on the surface area of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powders (reaction temperature: 80°C, calcined temperature: 450°C).

됨에 따라 일반적인 일차입자의 평균 크기가 점차적으로 증가함을 확인하였다. Fig. 2에서도 제시되었듯이 반응온도가 증가함에 따라 ethylene glycol 분자사이의 가교 효과는 점차 감소하기 때문에 열 분해시 network로부터 양이온의 이동 속도가 달라지게 된다. 즉 가교 효과가 작으면 작을수록 network의 양이온 구속력을 약화시킴으로써 쉽게 물질내를 이동하여 입자 성장이 수월해지므로 입자가 커지게 된다.

Fig. 11은 1:37 mol의 조성비, 80°C의 반응온도 그리고 450°C의 열처리온도 조건에서 얻어진 분말의 입도 분석 결과이다. 그림에서 보듯이 입자들의 평균 입도는 주로 0.5~1 μm 에 분포되어 있음을 확인되었고, 이는 Fig. 8과 Fig. 10에서 보여진 것 처럼 미세한 일차입자의 큰 표면에너지와 열처리에 따른 응집효과들로 인해 이차입자를 형성하여 분포하고 있음을 확인할 수 있었다.

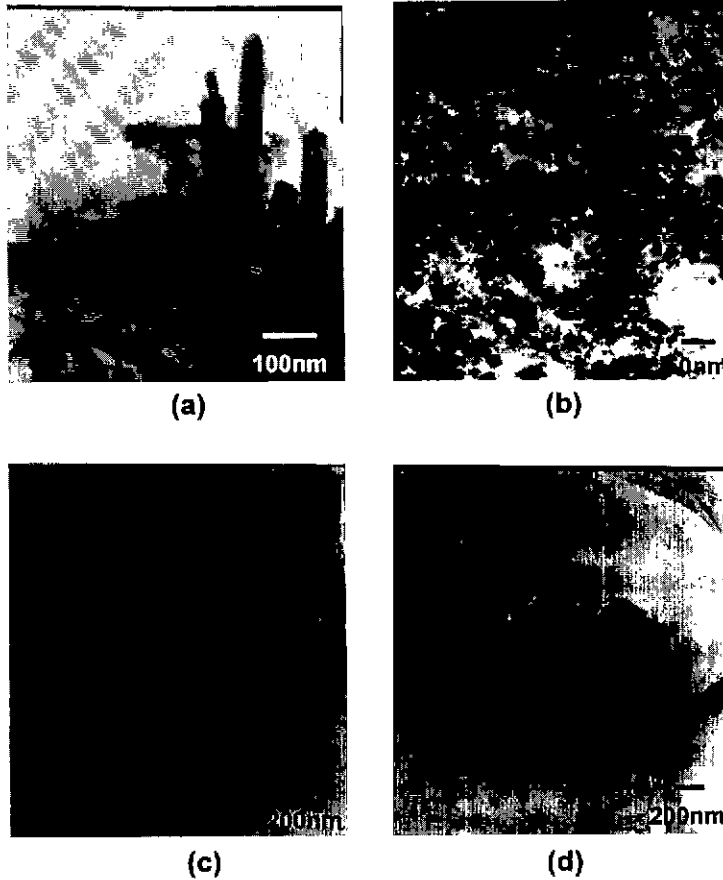


Fig. 10. Transmission electron micrographs of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powders synthesized from the reaction temperature of (a) 60, (b) 80, (c) 100 and (d) 120°C (1 : 37 molar ratio of ferric nitrate to ethylene glycol, calcined temperature: 450°C).

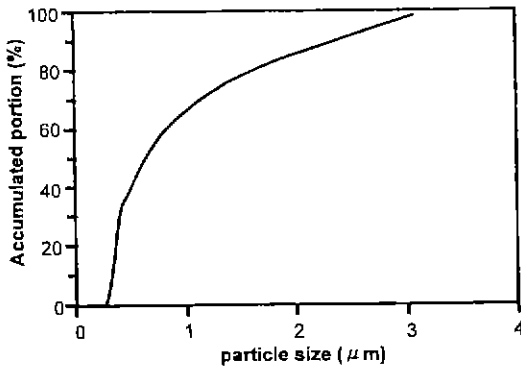


Fig. 11. Typical particle size distribution of α - Fe_2O_3 powders reacted at 80°C and calcined at 450°C with 1:37 molar ratio of ferric nitrate to ethylene glycol.

4. 결 론

이상의 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻어내었다.

1. 출발원료인 ferric nitrate와 ethylene glycol의 혼합용액의 점도 증가는 Fe^{3+} 이온 존재 하에서 ethylene glycol 분자사이의 탈수 반응을 동반한 C-O-C 결합이 일어나면서 가교가 되는 데 기인하며, 이 사실을 통해 기존의 polymerized complex법에서 사용되는 citric acid가 없어도 iron complex를 형성시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

2. Ferric nitrate와 ethylene glycol 혼합 용액으로부터 얻어진 iron complex로부터 γ - Fe_2O_3 의 결정화는 250°C 에서 시작하지만 내부에 gel 화에 관계되었던 유기물이 아직 존재하고 있는 형태이며, 이 유기물들은 300°C 가 넘어서야 완전하게 분해가 됨을 확인하였고, 또한 350°C 의 온도에서 γ 로부터 α 로의 상전이가 일어난다는 사실을 확인하였다.

3. 각 조건별로 얻어진 분말은 각각 20~200 nm 크기의 입자입자들로 구성되어 있었고, 형상은 대부분의 조건에서 구형 형태였지만 침상 형태로도 존재함을 확인하였다.

4. Ferric nitrate와 ethylene glycol 혼합 용액 중 Fe^{3+} 이온의 양의 감소는 iron complex내의 Fe^{3+} 이온의 양이 상대적으로 적게 분포함에 따른 입자 확산 거리의 감소에 기인하여 입자 크기가 작아지는 것으로 사료되었다.

5. Ferric nitrate와 ethylene glycol 혼합 용액의 반응온도 증가는 C-O-C 형태의 가교를 통해 이루어진 iron complex의 양이온 구속력을 약화시키는 효과에 따른 열 분해시 입자 성장 속도의 증가에 기인하여 입자 크기가 증가하는 것으로 사료되었다.

감사의 글

본 논문은 한국과학재단 특정기초연구과제 연구비 지원(96-0300-07-01-3)으로 수행된 연구 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R. C. Evans, "An Introduction to Crystal Chemistry 2nd ed.," Cambridge University Press, 165 (1966).
2. J. Peng and C. C. Chai, "A Study of the Sensing Characteristics of Fe_2O_3 gas Sensing thin Film," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 591 (1993).
3. C. Cantalini, M. Faccio, G. Ferri and M. Pelino, "Microstructure and Electrical Properties of Si-Doped α - Fe_2O_3 Humidity Sensor," *Sensors and Actuators B*, **15-16**, 293 (1993).
4. C. C. Chai, J. Peng and B. P. Yan, "Preparation and Gas-Sensing Properties of α - Fe_2O_3 thin Films," *Journal of Electronic Materials*, **24**, 799 (1995).
5. Y. Nakatani, M. Sakai and M. Matsuoka, "Enhancement of gas Sensitivity by Controlling Microstructure of α - Fe_2O_3 Ceramics," *Japanese Journal of Applied Physics*, **22**, 912 (1983).
6. W. Y. Chung and D. D. Lee, "Characteristics of α - Fe_2O_3 thick Film gas Sensor," *Thin Solid Films*, **200**, 329 (1991).
7. S. V. S Prasad and V. Rao, "Thermal Transformation of iron(III) Oxide Hydrate Gel," *Journal of Materials Science*, **19**, 3266 (1984).
8. G. L. Messing and W. T. Minehan, "Synthesis of Ceramic Powders from Metal Alkoxide," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **99**, 1036 (1991).
9. Y. Azuma, K. Nogami and N. Ohshima, "Coating of Ferric Oxide Particles with the Silica by Hydrolysis of TEOS," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **100**, 646 (1992).
10. K. Suresh and K. C. Patil, "Combustion Process for the Instant Synthesis of γ -iron Oxide," *Journal of Materials Science Letters*, **12**, 572 (1993).
11. M. Kakihara, M. Arima, M. Yashima and M. Yoshimura, "Polymerized Complex Route to the Synthesis of Multi-component Oxides," *Sol-Gel Science and Technology*, Edited by E. J. A. Pope, S. Sakka and L. C Klein, 65 (1994).
12. 변태봉, 손진균, "Hematite 입자 형상에 미치는 수열반응조건의 영향," *한국요업학회지*, **31**, 117 (1994).
13. 노준석, 최상훈, "Glycothermal에 의한 Fe_3O_4 분말 합성," '96년도 추계 한국요업학회 초록집, 102 (1996).
14. P. A. Lessing, "Mixed Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursor," *Ceramic Bulletin*, **68**, 1002 (1989).
15. N. Takahashi, N. Kakuta, A. Ueno, K. Yamaguchi, T. Fujii, T. Mizushima and Y. Udagawa, "Characterization of Iron Oxide Film Prepared by the Sol-Gel method," *Journal of Materials Science*, **26**, 497 (1991).