

Fe₃O₄ 생성에 미치는 황산제일철/황산제이철 몰비와 침전제의 영향

엄태형 · 김삼중 · 안석진 · 오경환 · 서동수*

충남대학교 재료공학과, 대전시 유성구 공동 220, 305-764

(2011년 9월 15일 받음, 2011년 10월 20일 최종수정본 받음, 2011년 10월 21일 게재확정)

황산제일철/황산제이철의 몰비와 침전제 종류(NaOH, NH₄OH)를 변화시켜 공침법으로 Fe₃O₄를 합성하였다. 합성한 분말의 특성을 평가한 결과 모든 실험조건(황산제일철/황산제이철의 몰비와 침전제의 종류)에서 단일상의 나노 크기 Fe₃O₄가 생성 되었다. NaOH를 침전제로 사용한 경우에 NH₄OH를 침전제로 사용한 경우보다 입자크기가 작고, 좁은 입도분포를 나타내었다. 동일한 침전제를 사용할 경우에는 혼합 황산철(황산제일철/황산제이철)의 몰비가 증가할수록 입자크기와 결정자 크기가 증가하였으며 입도 분포는 넓어졌다. 모든 실험조건에서 합성된 Fe₃O₄ 분말은 초상자성을 나타내었으며 침전제로 NH₄OH를 사용하고 혼합 황산철의 몰비를 2.5로 하였을 때 가장 높은 포화자화 값 72 emu/g을 갖는 Fe₃O₄를 합성할 수 있었다.

주제어 : 황산제일철, 황산제이철, 몰비, 공침법, Fe₃O₄

I. 서 론

Fe₃O₄(magnetite) 나노 입자는 우수한 전기적, 자기적, 광학적 성질과 넓은 적용 범위로 인하여 주목 받고 있는 자성재료 중 하나이다. 따라서 Fe₃O₄ 나노 입자의 합성과 활용에 관한 많은 연구들이 진행되고 있다[1-8]. Fe₃O₄ 나노 입자의 제조방법은 공침법, Sol-Gel법, Reverse emulsion법 등 다양한 방법이 사용되고 있다. 합성을 위한 출발원료는 FeCl₂, FeCl₃가 가장 많이 사용되고 침전제로는 주로 NaOH가 사용되고 있으며 일부 암모니아수나 Na₂CO₃가 사용되기도 한다. Fe₃O₄는 FeO · Fe₂O₃로 표현할 수 있으며, Fe는 Fe²⁺ 이온과 Fe³⁺ 이온으로 구성된다. 액상에서 화학반응이 진행되는 동안 Fe²⁺ 이온은 다양한 산화제(OH⁻, O₂, O₃)에 의해 Fe³⁺ 이온으로 쉽게 산화된다. 따라서 Fe₃O₄는 ferrous 용액의 산화에 의해서 합성될 수 있다[7, 9-14].

그러나 이러한 방법은 과도한 양의 산화제를 필요로 하고 긴 반응시간과 복잡한 합성과정을 필요로 한다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 ferrous 용액과 ferric 용액을 동시에 사용하여 합성하는 연구가 진행되고 있으나[15-18], 이에 대한 연구보고는 많지 않다. 대부분의 연구에서는 FeCl₂와 FeCl₃를 사용하였으나 이와 같이 염화물로 이뤄진 출발원료는 불안정하고 Fe₃O₄를 합성하기 위하여서는 고온반응이 필요한 단점이 있다. 특히 ferrous/ferric 몰비와 침전제 종류가 Fe₃O₄ 합성에 미치는 영향에 관한 연구보고는 없다.

따라서 본 연구에서는 출발원료의 안정성이 우수하고 실온에서도 Fe₃O₄를 합성할 수 있는 황산제일철/황산제이철 몰비(1.0, 1.25, 2.5, 5.0)의 변화와 침전제 종류(NaOH, NH₄OH)

가 Fe₃O₄ 합성 및 분말특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

II. 실험방법

1. 시약

황산제일철(ferrous sulfate, FeSO₄ · 7H₂O, 98 %, Samchun Pure Chemical Co., Ltd.)와 황산제이철(ferric sulfate, Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O, Kanto Chemical Co., Inc.)을 원료로 사용하였고 침전제로 sodium hydroxide(98 %, Samchun Pure Chemical Co., Ltd.)와 ammonium hydroxide(28 %, Samchun Pure Chemical Co., Ltd.)를 사용하였다.

2. 합성 및 분석

황산철의 농도는 0.01 M로 고정하고 황산제일철/황산제이

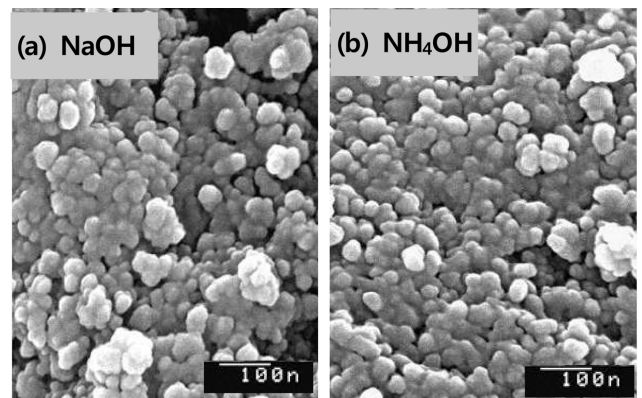


Fig. 1. SEM images of precipitates depending on the FeSO₄/Fe₂(SO₄)₃ molar ratio and precipitants. The equivalent ratio was fixed at 3.0. (a) NaOH, (b) NH₄OH.

*Tel: (042) 821-6634, E-mail: dssuhr@cnu.ac.kr

철의 몰비를 1.0, 1.25, 2.5, 5.0으로 변화시켰다. 당량비는 이전 연구결과[22] 결정상 및 자기적 특성이 우수하게 나타난 3.0으로 고정하였으며 침전제는 NaOH와 NH₄OH를 각각 사용하여 침전제 종류의 영향에 대해서도 비교하였다. 모든 실험은 실온에서 한 시간 동안 수행하였으며, Fe²⁺ 이온이 공기에서 Fe³⁺ 이온으로 산화되는 것을 방지하기 위해 Ar 분위기에서 수행하였다. 침전물은 여과한 후 순수로 5회 세

척하였고 65 °C에서 24시간 건조하였다.

결정상 분석은 XRD(PANalytical Co. X'pert, CuK α , 40 kV, 40 mA)으로 측정하였고 결정자 크기는 X'pert high score plus program으로 계산하였다. 분말의 형상 및 크기는 SEM(Topcon, ABT150F)으로 관찰하였다. 입도분포는 SEM 사진을 이용해 100개의 입자크기를 측정하여 입도분포를 구하였다. 자기적 특성은 VSM(vibrating sample magnetometer)

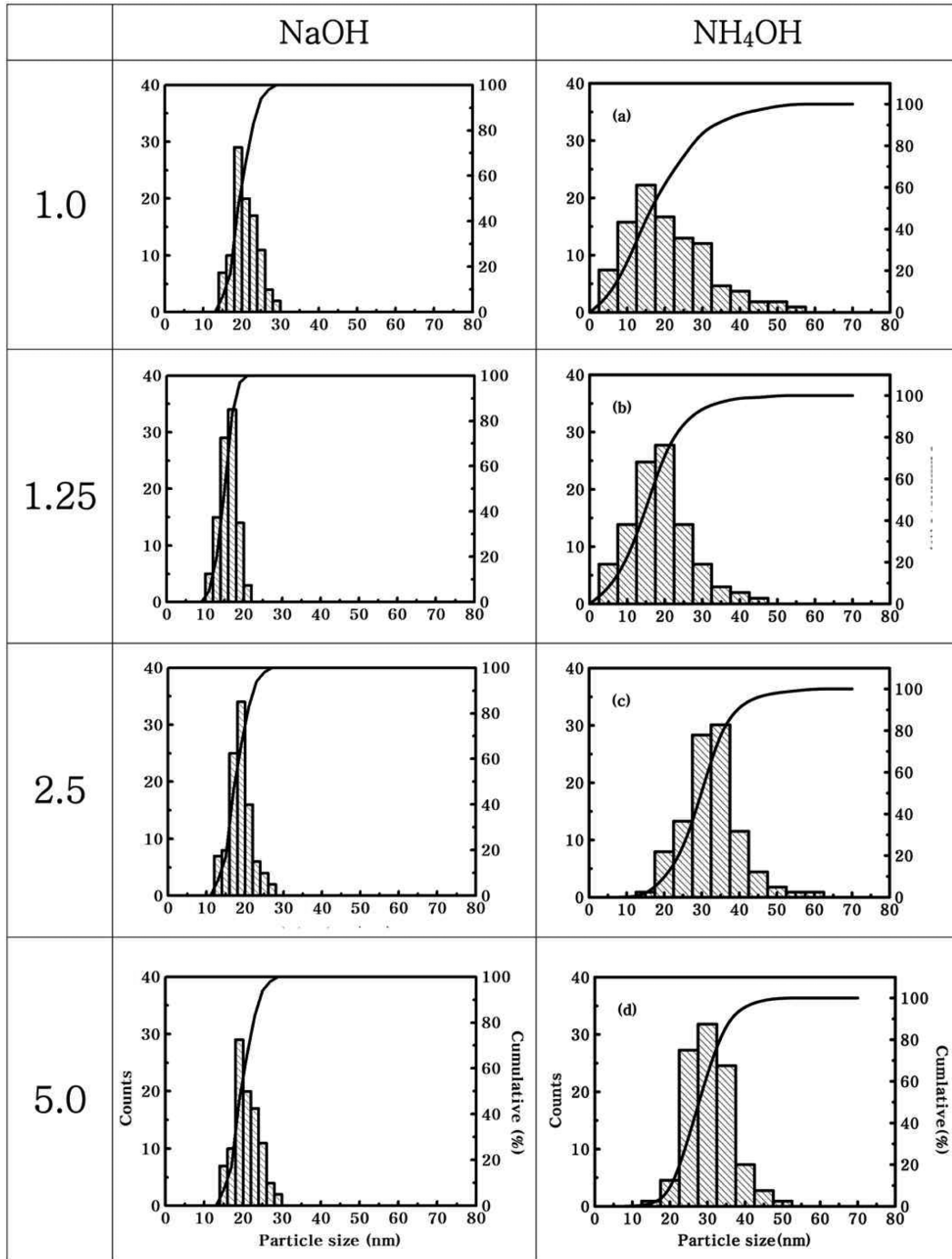


Fig. 2. Particle size distribution of precipitates depending on the ferrous/ferric molar ratios and precipitants. The equivalent ratio (R) was fixed at 3.0.

으로 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 미세구조 및 입자크기

합성된 입자의 미세구조는 모든 조건에서 균일한 구형을 나타내었으며 응집이 없고 분산성이 양호하였다. 입자 100개의 크기를 측정하여 입도분포를 분석한 결과는 Fig. 1과 같다. 입도 분포 분석결과로부터 평균입경(median size)을 구한 결과는 Fig. 2에 나타냈다.

침전제로 NaOH를 사용한 경우, 혼합 황산철의 몰비가 1.0, 1.25에서 합성한 분말은 8~24 nm의 입도 분포를 나타내며, 몰비 2.5~5.0에서는 12~30 nm로 입도분포가 넓어지는 것을 확인하였다. NH₄OH를 사용한 경우 5~60 nm의 넓은 입도 분포를 나타냈으며 몰비가 증가 할수록 입도 분포 폭이 좁아지는 것을 확인하였다.

입도분포로부터 평균입경(median size)을 측정한 결과는 Fig. 3에 나타냈다. NaOH를 사용한 경우 혼합 황산철의 몰비가 증가 할수록 평균입경이 15.4 nm에서 19.5 nm로 증가하였다. NH₄OH를 사용한 경우 몰비가 증가 할수록 평균입경은 19.7 nm에서 32.6 nm로 증가하였으며 NaOH를 사용한 경우와 비교하여 평균입경이 5~12 nm 정도 증가 확인하였다.

이는 혼합 황산철과 침전제가 반응하여 Fe(OH)₂와 Fe(OH)₃가 중간 생성물로 생성된 후 과량의 OH⁻에 의하여 산화되어 Fe₃O₄가 생성된다. 또한, 용액 중에 남아있는 과량의 Fe(OH)₂가 여분의 OH⁻에 의하여 산화되어 Fe(OH)₃가 생성되고, 이와 같이 생성된 Fe(OH)₃는 용액 중에 존재하는 Fe(OH)₂와 반응하여 이미 생성된 Fe₃O₄ 입자표면에 선택적으

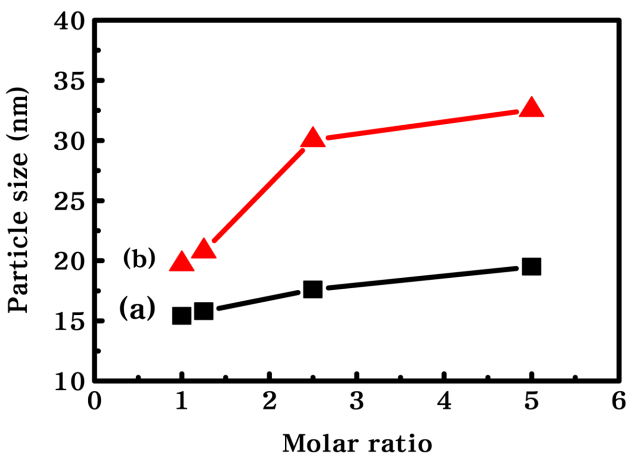


Fig. 3. (Color online) Median particle sizes of precipitates depend on the ferrous/ferric molar ratios and precipitants. The equivalent ratio (R) was fixed at 3.0. (a) NaOH, (b) NH₄OH.

로 부착되어 입자가 성장하기 때문에 결정자 크기와 입자 크기가 증가한다.

강 알칼리성인 NaOH를 사용한 경우에는 황산염과의 중화 반응이 매우 격렬하게 일어남으로써 반응초기에 핵생성이 급격하게 일어나고 입자성장이 늦어져서 입자 크기작고 입도 분포는 좁은 범위에 분포하였다. 반면, 약 알칼리성인 NH₄OH를 사용한 경우 NaOH에 비해 반응속도가 느려져 반응초기에 핵생성이 적고 상대적으로 입자성장이 활발해져 NaOH보다 입자크기가 크고 입도분포 폭도 넓어지는 것으로 판단된다.

2. 결정상 및 결정자 크기

혼합 황산철의 몰비 및 침전제의 종류에 따른 XRD 결과를 Fig. 4-1과 Fig. 4-2에 나타냈으며 모든 합성조건에서 단일상의 Fe₃O₄가 합성되었음을 알 수 있다. Fe₃O₄의 최대 회

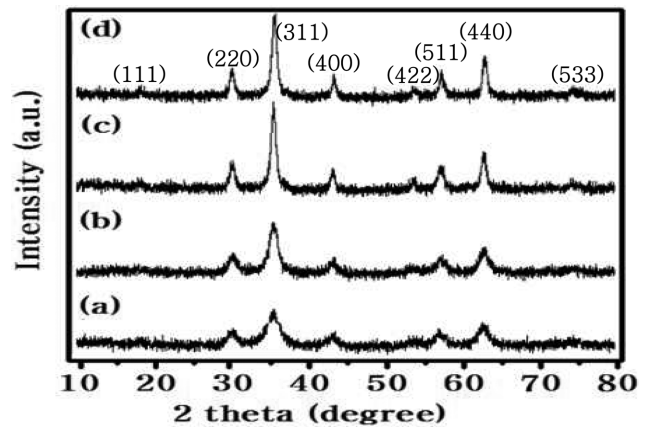


Fig. 4-1. XRD results depending on FeSO₄/Fe₂(SO₄)₃ molar ratio when NaOH was used as a precipitant. The equivalent ratio was fixed at 3.0. (a) 1.0, (b) 1.25, (c) 2.5, (d) 5.0 (NaOH).

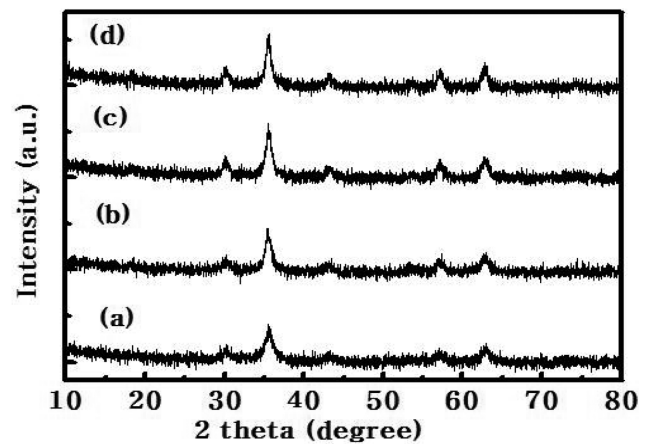


Fig. 4-2. XRD results depending on FeSO₄/Fe₂(SO₄)₃ molar ratio and NH₄OH as precipitant. The equivalent ratio was fixed at 3.0. (a) 1.0, (b) 1.25, (c) 2.5, (d) 5.0 (NH₄OH).

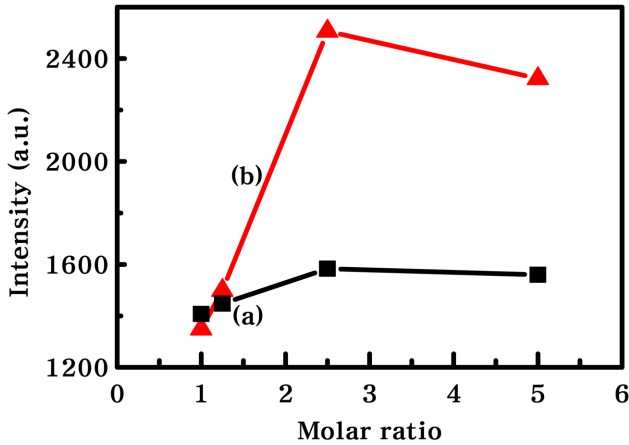


Fig. 5. (Color online) Variation of intensity of XRD depending on $\text{FeSO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ molar ratio and precipitant. The equivalent ratio was fixed at 3.0. (a) NaOH, (b) NH_4OH .

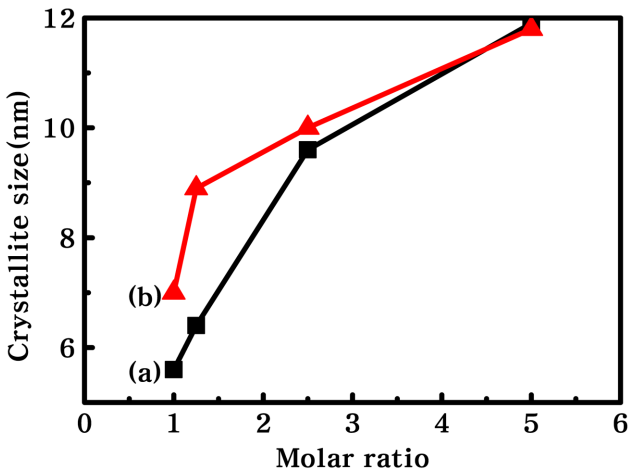


Fig. 6. (Color online) Crystallite size of Fe_3O_4 depending on $\text{FeSO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ molar ratio and precipitant. The equivalent ratio was fixed at 3.0. (a) NaOH, (b) NH_4OH .

절강도를 나타내는 (311)면의 회절강도는 Fig. 5에 나타냈다. 침전제로 NaOH를 사용할 경우 혼합 황산철의 몰비가 1.0에서 2.5까지 증가함에 따라 회절강도는 1349에서 2507로 증가하였으나, 혼합 황산철의 몰비가 5.0에서는 회절강도는 2322로 감소하였다. 침전제를 NH_4OH 를 사용할 경우에서도 혼합 황산철의 몰비가 1.0에서 2.5까지 증가함에 따라 회절강도는 1407에서 1583으로 증가하며 혼합 황산철의 몰비 5.0에서는 회절강도는 1560으로 감소하였으며 NaOH를 사용한 경우와 같은 경향을 나타내었다.

(311)면의 회절강도에서 구한 반가폭(FWHM)으로부터 Scherer 식을 이용하여 결정자 크기를 계산한 결과는 Fig. 6과 같다. 침전제로 NaOH를 사용한 경우 혼합 황산철의 몰비가 증가 할수록 결정자 크기는 5.6 nm에서 11.9 nm으로 증가

하였다. 침전제를 NH_4OH 를 사용한 경우는 혼합 황산철의 몰비가 증가하면 결정자 크기는 7.0 nm에서 11.8 nm로 증가하였다. NH_4OH 를 사용한 경우 혼합 황산철의 몰비가 1.0~1.5에서 NaOH보다 결정자 크기가 2 nm 정도 크지만 혼합 황산철의 몰비가 더 증가하면 유사해지는 것을 확인하였다. 이러한 결정성의 변화 이유는 Fe_3O_4 spinel 구조에서 Fe^{2+} site와 Fe^{3+} site의 점유도가 몰비에 따라 달라짐으로 결정성이 달라질 것으로 판단된다.

3. 자기적특성

VSM을 이용하여 합성된 분말의 자기적 특성을 측정할 결과는 NaOH를 침전제로 사용한 경우에는 Fig. 7.1과 같고, NH_4OH 를 침전제로 사용한 경우에는 Fig. 7.2와 같이 모든

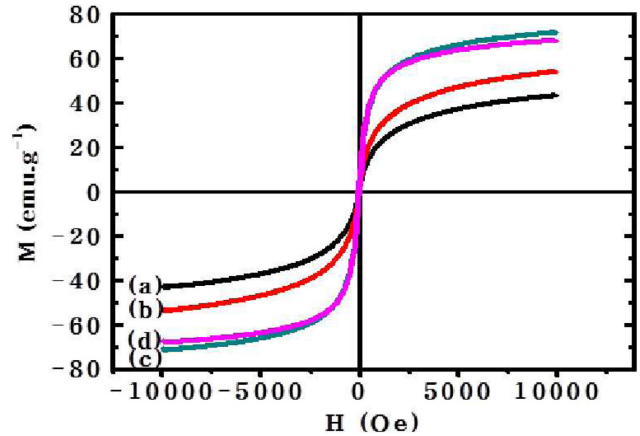


Fig. 7-1. (Color online) VSM results depending on ferrous/ferric molar ratio and precipitant. The equivalent ratio (R) was fixed at 3.0. (a) 1.0, (b) 1.25, (c) 2.5, (d) 5.0 (NaOH).

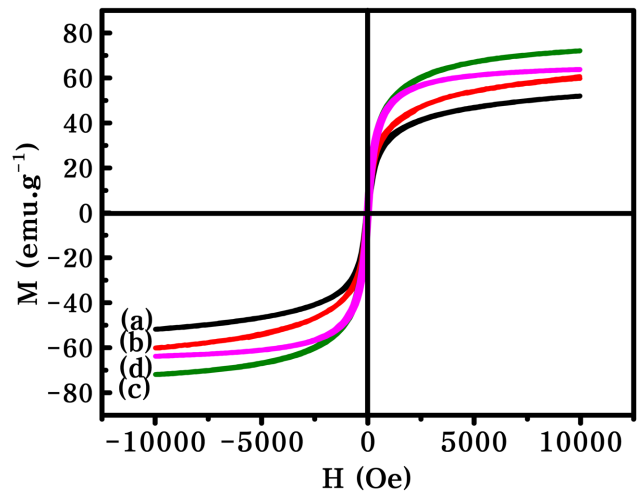


Fig. 7-2. (Color online) VSM results depending on ferrous/ferric molar ratio and precipitant. The equivalent ratio (R) was fixed at 3.0. (a) 1.0, (b) 1.25, (c) 2.5, (d) 5.0 (NH_4OH).

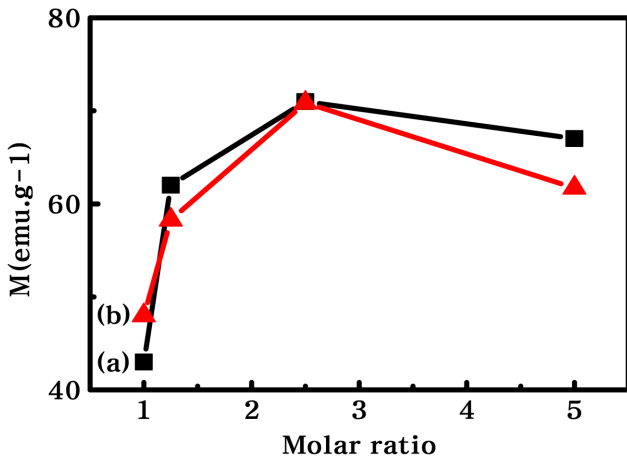


Fig. 8. (Color online) The saturated magnetization depending on ferrous/ferric molar ratio and precipitant. The equivalent ratio (R) was fixed at 3.0. (a) NaOH, (b) NH₄OH.

조건에서 초상자성을 나타내었다. 혼합 황산철의 몰비에 따른 포화자화 값은 Fig. 8과 같다.

NaOH를 사용한 경우 혼합 황산철의 몰비가 1.0~2.5로 증가 할수록 포화자화 값은 43~71 emu/g로 증가하며, 몰비를 5.0으로 증가하면 포화자화 값은 67 emu/g로 감소하는 것을 확인하였다. NH₄OH를 사용한 경우도 NaOH를 사용한 경우와 유사한 경향을 나타냈으며 최대 포화자화 값은 72 emu/g였다. 이와 같이 포화자화 값이 증가하였다가 감소하는 현상은 결정자 크기가 몰비에 따라 증가하다가 다시 감소하는 것과 유사한 경향을 나타내고 있다.

이러한 경향을 상관 회귀분석을 통해 알아본 결과는 Fig. 9와 같은 곡선관계를 나타냈으며 회귀식은 $Y = -25.58X^3 + 4.58X^2 - 20.22X + 96.53$ 이었다. 여기서 Y는 포화자화 값, X는 결정자 크기를 나타낸다. 회귀식의 신뢰도 R²는 0.86으로 결

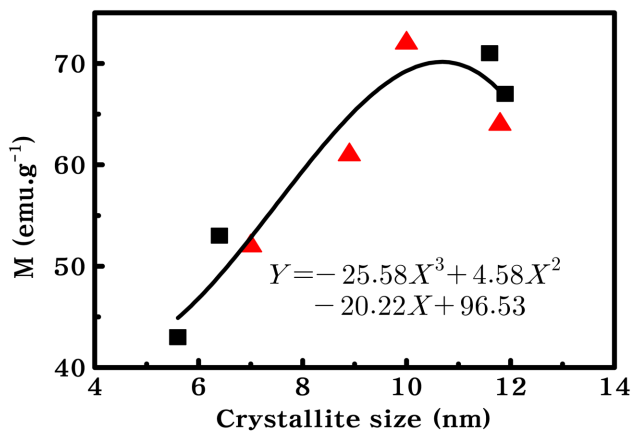


Fig. 9. (Color online) The saturated magnetization vs. Crystallite size depending on ferrous/ferric molar ratio and precipitants. The equivalent ratio (R) was fixed at 3.0. ■: NaOH, ▲: NH₄OH.

정자 크기와 포화자화 값의 상관관계가 통계적으로 유의한 것으로 확인되었다.

IV. 결 론

상온에서 침전제/혼합 황산철의 당량비를 3.0으로 고정하고 강 알칼리성인 NaOH와 약 알칼리성인 NH₄OH를 침전제로 사용하여 황산제일철/황산제이철의 몰비에 따른 반응 생성물의 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

황산제일철과 황산제이철의 몰비를 1.0~5.0으로 변화시켰을 때 모든 실험조건에 단일상의 나노 입자 크기의 Fe₃O₄를 합성할 수 있었으며 NaOH를 침전제로 사용한 경우에 NH₄OH를 침전제로 사용한 경우보다 입자크기가 작고, 좁은 입도분포를 나타내었다. 동일한 침전제를 사용할 경우에는 혼합 황산철(황산제일철/ 황산제이철)의 몰비가 증가 할수록 입자크기와 결정자 크기가 증가하였으며 입도분포는 넓어졌다.

모든 실험조건에서 합성된 Fe₃O₄ 분말은 초상자성을 나타내었으며, 침전제로 NH₄OH를 사용하고 혼합 황산철의 몰비를 2.5로 하였을 때 가장 큰 포화자화 값(72 emu/g)을 나타내었다. 결정자 크기와 포화자화 값의 상관관계를 회귀 분석한 결과 통계적으로 유의한 것으로 확인되었다.

참고문헌

- [1] W. Pei, H. Kumada, T. Natusme, H. Saito, and S. Ishio, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 2375 (2007).
- [2] W. Cai and J. Wan, *J. Colloid Interface Sci.* **305**, 366 (2007).
- [3] K. C. Kim, E. K. Kim, J. W. Lee, S. L. Maeng, and Y. S. Kim, *Current Applied Phys.* **8**, 758 (2008).
- [4] I. J. Bruce, J. Taylor, M. Todd, Ma. J. Davies, E. Borioni, C. Sangregorio, and T. Sen, *J. Magn. Magn. Mater.* **284**, 145 (2004).
- [5] S. S. Andrade, D. Rabelo, V. K. Garg, A. C. Oliveira, and P. C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 25 (2005).
- [6] T. Hosono, H. Takahashi, A. Fujita, R. J. Joseyphus, K. Tohji, and B. Jeyadevan, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 3019 (2009).
- [7] M. Koike and O. Abe, *Solid State Ionics* **172**, 217 (2004).
- [8] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M. P. Morales, and P. Herrasti, *Electrochimica Acta* **53**, 3436 (2008).
- [9] R. Fan, X. H. Chen, Z. Gui, L. Liu, and Z. Y. Chen, *Mater. Research Bull.* **36**, 497 (2001).
- [10] L. Diamandescu, D. M. Trbanu, V. Teodorescu, and N. P. Pogrion, *Mater. Lett.* **37**, 340 (1998).
- [11] Y. Okano and T. Nakamura, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **139**, 279 (1998).
- [12] M. G. S. Dotor, Bokhimi, A. Morales, M. Benaissa, and A. C. Prieto, *Nano Structured Mater.* **8**, 657 (1997).
- [13] T. Ozkaya, M. S. Toprak, A. Baykal, H. Kavas, Y. Kseolu, and

- B. Akta, *J. Alloy. Compd.* **472**, 18 (2009).
- [14] J. R. Correa, D. Canetti, R. Castillo, J. C. Llpiz, and J. Dufour, *Mater. Res. Bull.* **41**, 703 (2006).
- [15] A. P. A. Faiyas, E. M. Vinod, J. Joseph, R. Ganesan, and R. K. Pandey, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 400 (2010).
- [16] T. Iwasaki, K. Kosaka, N. Mizutani, S. Watano, T. Yanagida, H. Tanaka, and T. Kawai, *Mater. Lett.* **62**, 4155 (2008).
- [17] E. Iglesias-Silva, J. Rivas, L. M. Len Isidro, and M. A. Lpez-Quintela, *J. Non-cryst. Solid.* **353**, 829 (2007).
- [18] I. Martnez-Mera, M.E. Espinosa-Pesqueira, R. Prez-Hernndez, and J. Arenas-Alatorre, *Mater. Lett.* **61**, 4447 (2007).
- [19] T.-H. Eom, H. T. Tuan, S.-J. Kim, S.-J. An, and D.-S. Suhr, *Kor. J. Mater. Res.* **21**, 225 (2011).

Effect on the Formation of Fe₃O₄ with Ferrous Sulfate/Ferric Sulfate Molar Ratio and Precipitants

Tae Hyoung Eom, Sam Joong Kim, Suk Jin An, Kyoung Hwan Oh, and Dong Soo Suhr*

Department of Material Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received 15 September 2011, Received in final form 20 October 2011, Accepted 21 October 2011)

The effect of ferrous/ferric molar ratio and precipitants on the formation of nano size magnetite particle was investigated by co-precipitation method. Ferrous sulfate and ferric sulfate were used as iron sources and sodium hydroxide and ammonium hydroxide was used as a precipitant. Single phase magnetite was synthesized with all of experiment conditions (ferrous/ferric molar ratios and precipitants). Particle size was smaller, and particle size distribution was narrower when NaOH was used than NH₄OH was used. The crystallinity and particle size was increased and narrower particle size distribution with increasing molar ratio ferrous/ferric sulfate with the same precipitant. Super paramagnetism could be obtained at all of experiment conditions. The highest saturation magnetization (72 emu/g) was obtained when the ferrous/ferric molar ratio was 2.5 and precipitant was used NH₄OH.

Keywords : ferrous sulfate, ferric sulfate, molar ratio, co-precipitation, magnetite