

## Crystal growth of nanosized $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in frit

Hiroaki-Katsuki, Eun-Kyoung Choi, Won-Jun Lee, Won-Jin Moon\*, Ung-Soo Kim, Kwang-Taek Hwang and Woo-Seok Cho†

Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET), Icheon 17303, Korea

\*Korea Basic Science Institute (KBSI), Gwangju 61186, Korea

(Received January 17, 2018)

(Revised January 24, 2018)

(Accepted February 1, 2018)

**Abstract** Crystal growth of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosized particles of 80~90 nm in size, which were hydrothermally prepared from 0.03 M FeCl<sub>3</sub> solution at 100°C, was investigated in Pb-containing and Pb-free frit. By heating  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosized particles in two frits at 800°C, the average diameter of particles in frits was increased to 200~210 nm and 150~160 nm, respectively, and the crystal growth due to the aggregation and sintering of several  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles was observed. Formation ratios of larger particles over 100 nm in diameter were 54 % in Pb-free frit and 85 % in Pb-containing frit. After heating  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in frits at 800°C, 7~9 nm in average diameter of pores were formed in particles. These pores were derived from the porous structure of original  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles and confined in particles during sintering.

**Key words** Nanosized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb-containing frit, Pore formation, Crystal growth, Raw material

## Frit에서의 나노사이즈 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 결정 성장

Hiroaki-Katsuki, 최은경, 이원준, 문원진\*, 김응수, 황광택, 조우석†

한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 17303

\*한국기초과학지원연구원, 광주, 61186

(2018년 1월 17일 접수)

(2018년 1월 24일 심사완료)

(2018년 2월 1일 게재확정)

**요약** 100°C에서 0.03 M FeCl<sub>3</sub> 용액을 이용하여 수열법으로 제조한 80~90 nm의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노크기 입자의 결정 성장이 유연 frit 및 무연 frit에서 조사되었다. 두 종류의 frit 내에 있는 나노사이즈  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자를 800°C로 가열하였고 frit 내의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 평균 입경이 각각 200~210 nm과 150~160로 증가했다. 또한  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 응집과 소결로 인해 결정 성장이 촉진된다는 사실도 확인되었다. 직경이 100 nm를 초과하는 큰 입자의 형성 비는 무연 frit에서 54 %, Pb가 함유된 유연 frit에서는 85 %였다. 800°C에서 frits 내에 있는  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자를 가열함으로써, 평균 직경 7~9 nm의 기공이  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 내에 형성되었다. 이들 기공은 원래의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 내의 한층 더 미세한 기공들로 구성된 다공성 구조에서 유래되었고, 소결 중 이들 미세 기공들은 입자에 갇혀있는 상태에서 서로 결합하여 7~9 nm의 기공 크기로 성장하였다.

### 1. 서론

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(hematite)는 청자유, 천목유 및 빨간색 안료의 착색제로 사용되는 도자기에서 중요한 산화물 중 하나이다. 청자와 천목에서의 색상은  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양, 입자 크기, 1200~1300°C 온도에서 환원 및 산화 분위기에서 발생된 유약 속에 있는 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 비율에 의해 제어된다[1-5]. 도

자기 용 적색 안료는 보통 15~25 wt%의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말과 frit 분말을 혼합 한 후, 백자에 시유하여 800~850°C의 온도에서 열처리 된다. 붉은 색의 색조는 응집, 형상, 입자 크기, frit에 함유 된  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 양, 그리고  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정과 공존하는 불순물에 크게 영향을 받는다 [6-8]. 이전 연구에서 [9, 10] 우리는 백자에서 적색 안료의 색에 대한  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형상의 역할을 조사하였다. 직경이 53 nm인  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말은 직경이 155 nm인  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말 보다 더 밝은 적황색을 나타내었다. 길이 80~230 nm, 두께 40~100 nm의 응집 결정으로 이루어진 상업용

†Corresponding author

E-mail: wscho@kicet.re.kr

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말과 비교했을 때, 수열법에 의해 합성된 나노 크기의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말은 새로운 적색 안료로써 유용할 것으로 기대되었다. 또한, 나노 크기의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말은 900°C의 공기 분위기에서 빠르게 소결될 수 있으며, 치밀한 미세 구조가 형성되었다[11, 12].

지금까지 안료로써 frit 내의 나노 크기의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정 성장에 대한 연구 보고는 없었다. 본 연구에서 우리는 800°C에서 소성된 유연과 무연의 frit 내에서의 나노 크기의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 형태 및 결정 성장을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

우리의 이전 연구에서[9, 10],  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자는 0.03 M FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 용액을 사용하여 전통적인 수열 반응을 통해 100°C에서 2일 동안 유지하여 합성되었다. Frit 분말은 전통적인 방법에 의해 몇몇 화학 물질로 제조되었고, 무연 frit의 주 화학조성은 SiO<sub>2</sub>; 59 wt%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 22 wt%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6 wt%, Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O; 11 wt%, CaO + MgO; 2 wt%이었다. 이때 frit 분말의 평균 입자 크기는 1.5  $\mu$ m 이었다. 유연 frit의 경우, 35 wt%의 PbO 분말이 무연 frit에 첨가되었다. 1 g의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 20 g의 물과 혼합하고 30분 동안 초음파로 처리하여 분산시켰다. 분산된 현탁액을 4 g의 frit 분말에 첨가하고, 도자기 유발에서 3시간 동안 혼합하였다. 1300°C의 환원 분위기에서 반투명 유약으로 소성한 백자에 frit와 나노 크기의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말로 분산된 현탁액을 코팅하여 800°C에서 1시간 동안 소성하였다(Fig. 1).

나노 크기의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 결정상 및 형상은 X-ray diffraction(XRD, Rigaku, D/2500VL/PC, Japan)과 투과 전자현미경(TEM, JEOL, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 공기 중에서 2시간 동안 700°C와 800°C에서 열처리된 분말의 Brunauer, Emmett and Teller(BET) 비 표면적을 흡착 장치(모델 QUADRASORB SI, Quantachrome, USA)를 사용하여 측정하였다.

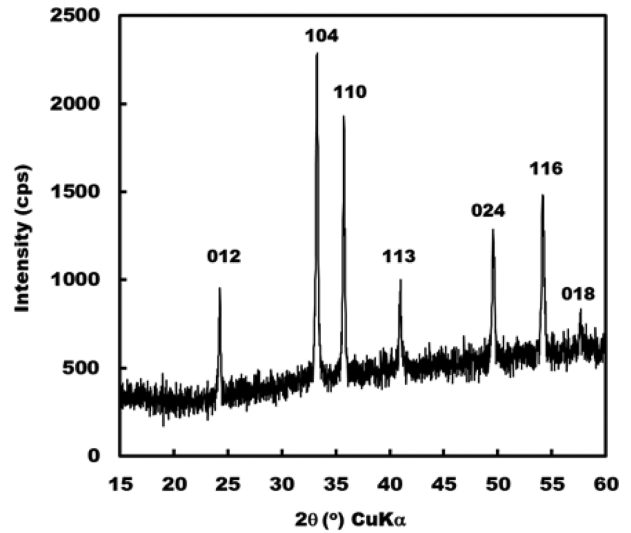


Fig. 2. XRD pattern of nanosized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders prepared from 0.03 M FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O solution at 100°C for 2 days.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2와 Fig. 3은 0.03 M-FeCl<sub>3</sub> 용액으로 100°C에서 2일 동안 유지하여 제조된 나노 사이즈의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 XRD 패턴과 입자형상을 보여준다.

$\alpha$ -FeOOH와  $\alpha$ -FeOOH 결정상이 공존하지 않는  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단일상이 형성되었고(Fig. 2),  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자는 균질하고 단분산의 입방 또는 구의 구조이며 평균 입경이 80~90 nm이었다(Fig. 3). TEM 관찰을 통해,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 수 나노미터의 1차 입자로 구성된 구형 다공성 응집체라는 사실도 알 수 있었다(Fig. 3(b)).

다공성  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형성 과정은 다음과 같이 추측할 수 있다. 수 나노 미터 크기의 1차  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 핵 생성은 100°C에서 집중적인 가수 분해로 인해 초기 균질 FeCl<sub>3</sub> 수용액에서 발생한다. 이들 일차입자들의 상호 작용에 의해 80~90 nm 구의 응집체가 생성된다(Fig. 3(b)). 그리고 응집과 재결정의 결과로 많은 작은 기공을 갖는

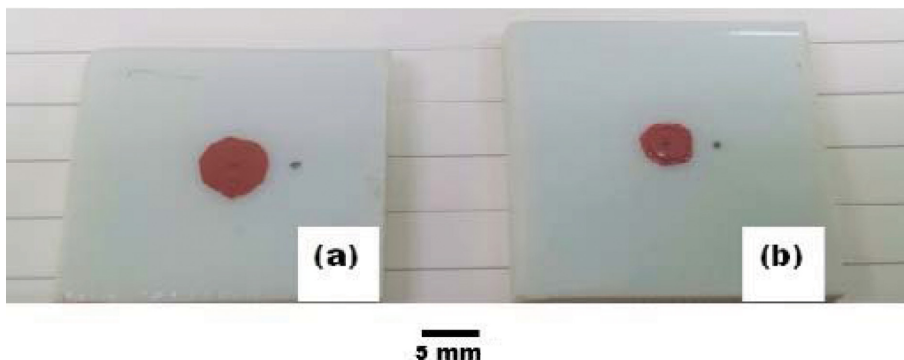


Fig. 1.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pigment heated at 800°C for 1 h on white porcelain plates for TEM samples. (a) Pb-free frit and (b) Pb-containing frit.

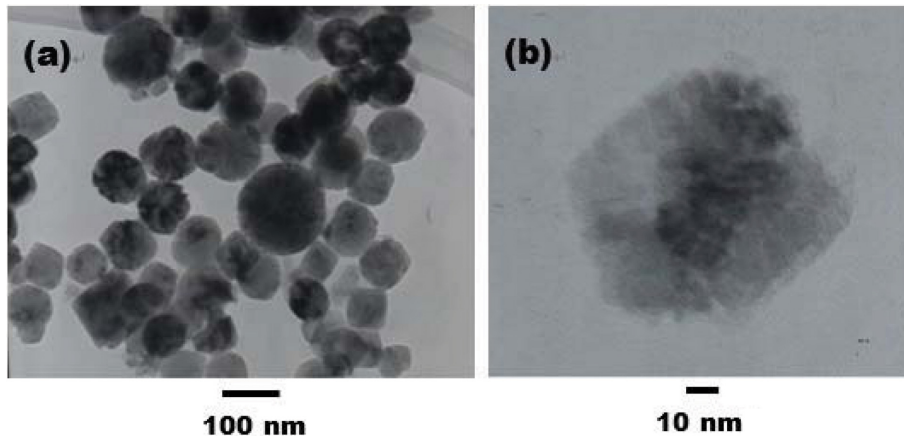


Fig. 3. Morphology of nanosized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders prepared from 0.03 M FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O solution at 100°C for 2 days.

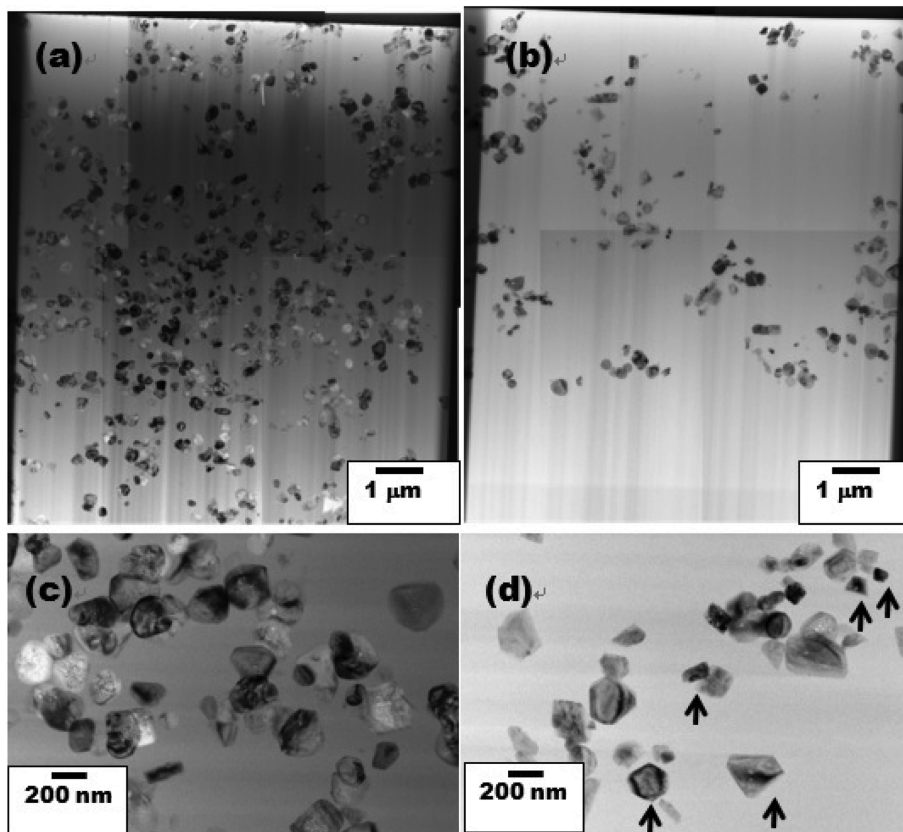


Fig. 4. Cross section of frit layers with  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles fired at 800°C. (a), (c) Pb-containing frit and (b), (d) Pb-free frit.

개개의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자가 형성된다.

이전 연구에서 [11, 12], 40~65 nm의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 소결은 공기 중에서 800°C 이상의 온도에서 진행되었다. 본 연구에서 100°C에서 0.02 M FeCl<sub>3</sub> 용액으로 제조된  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 비표면적은 15.1 m<sup>2</sup>/g이었고, 공기 분위기의 700°C 및 800°C에서 가열 한 후에는 7.0/m<sup>2</sup> 및 4.2/m<sup>2</sup>로 감소되었다. 이 결과로부터 나노 크기의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자는 열적으로 불안정하고 입자의 소결은 열처리에 의해 급속히 촉진된다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 PbO가 있을 때와 없을 때의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 안료 층의 단면과 고배율로 확대된 영역을 나타내었다. 나노 사이즈의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 frit을 유약 표면에서 800°C에서 1 시간 가열하였다. Pb-free 및 Pb-containing 안료 층의 두께는 각각 7과 11  $\mu$ m이었다. Fig. 4(a)와 4(b)에 나타난 frit 층의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 수의 차이는 1시간 동안 frit 파우더와의 불균일 혼합에 기인하는 것으로 확인되었다. Pb-containing frit 내에 있는  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자는 Pb-free frit 내에 있는  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자에 비하여 약간 둥근 형상을

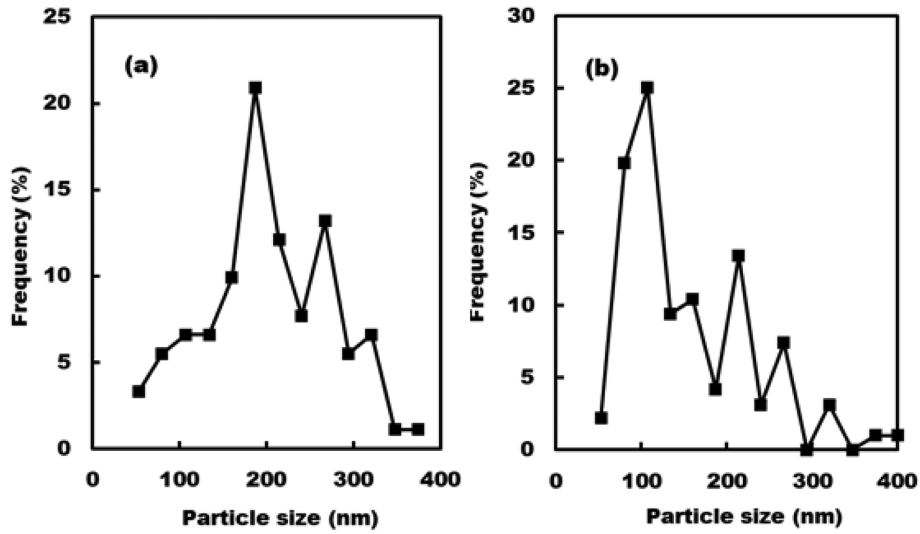


Fig. 5. Particle size distribution of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in (a) Pb-containing-frit and (b) Pb-free frit.

보여 주었다(Fig. 4(d) and 4(c)). 이것은  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 표면 일부가 800°C에서 1시간 가열하는 동안 Pb-containing frit에 용해된다는 것을 암시한다. 두 종류의 frit 내에 있는  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자(N=100)의 입도 분포가 측정되었다(Fig. 5). Pb-containing과 Pb-free frit에서  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 평균 직경은 각각 200~210 nm와 150~160 nm였고 Pb-free frit보다 Pb-containing frit에서  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 촉진된 결정 성장이 관찰되었다. 원래의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 직경과 비교하였을 때(Fig. 1), frit 내의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 직경은 증가하였고 따라서 결정은 성장하였다는 사실이 확인되었다. Pb-free frit에서의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자는 결정 성장 후, 입자들은 각형이거나 불규칙한 모양을 보였다(Fig. 4(d)의 화살표). 직경이 100 nm를 초과하는 큰 입자의 비율은 Pb-free frit에서는 54 %이고 Pb-containing frit에서는 85 %이었다(Fig. 5). 800°C에서 frit을 소성하는 동안 Fig. 3(a)와 같이 부분적으로 응집된 나노 크기의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자는 frit 내에서 소결되어 더 큰 결정으로 성장할 수 있다는 사실을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 용해와 큰 결정으로 성장하기 위해 frit에서의 Pb의 역할이 중요하다는 사실을 알 수 있었다.

Fig. 6 및 Fig. 7은 두 개의 frit에서  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자로 형성된 폐쇄 기공의 형상 및 기공 크기 분포를 보여준다. 모든 기공은  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 내부에서 형성되었다. 평균 기공 직경은 Pb-containing frit에서 7 nm, Pb-free frit에서 9 nm이다. 이들 기공은 원래의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 내의 한 층 더 미세한 기공들로 구성된 다공성 구조에서 유래되었고, 소결 중 이들 미세 기공들은 입자에 갇혀있는 상태에서 서로 결합하여 7~9 nm의 기공 크기로 성장하였다.

향후  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정 성장 및  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정의 기공 크기에 대한 Pb 효과에 대한 추가 연구가 진행될 예정이다.

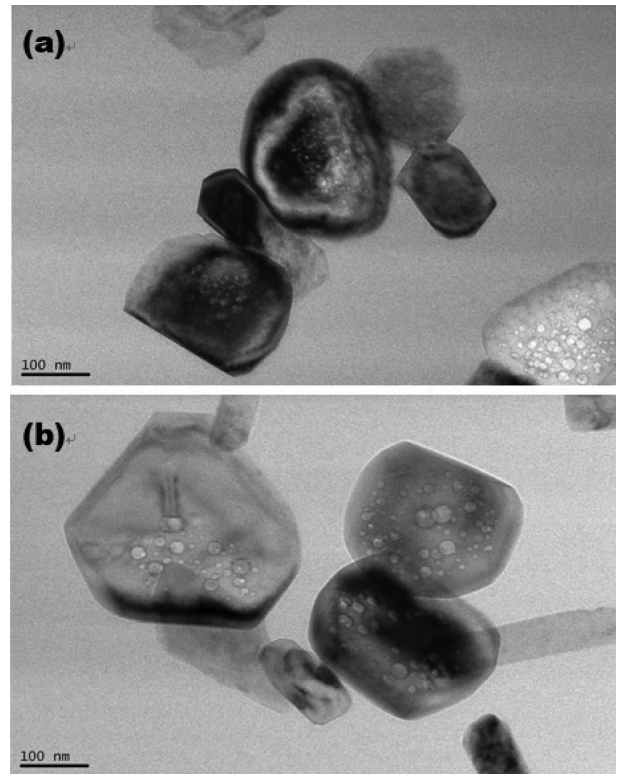


Fig. 6. Morphology of pores formed at 800°C in (a) Pb-containing frit and (b) Pb-free frit.

#### 4. 결 론

100°C에서 0.03 M FeCl<sub>3</sub> 용액으로부터 수열법으로 제조된 80~90 nm 크기의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노 입자의 결정 성장을 조사하였다. Pb-free frit 및 Pb-containing frit 내에 있는  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자를 800°C에서 가열함으로써 frit 내의

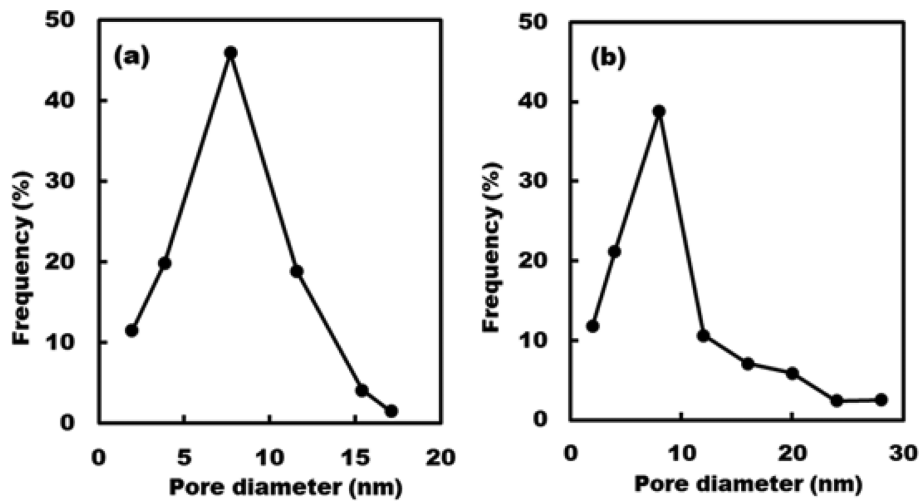


Fig. 7. Pore size distribution in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in (a) Pb-containing frit and (b) Pb-free frit at 800°C.

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 평균 입경이 150~160 nm 및 200~210 nm로 증가하였고, 응집 및 소결로 인해 결정이 성장한 것으로 확인되었다. 직경이 100 nm를 초과하는 큰 입자의 비율은 Pb-free frit에서 54%이었고 Pb-containing frit에서 85%이었다. frit 내에서 Pb는  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 용해와 결정 성장을 촉진하는 역할을 수행하였다. 800°C에서 frit 내의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자를 가열하여, 평균 지름 7~9 nm의 기공이 입자 내에 형성되었다. 이 기공은  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 내에 이미 존재하고 있던 다공성 구조에서 파생되었고, 소결 중 이들 미세 기공들은 입자에 갇혀있는 상태에서 서로 결합하여 7~9 nm의 기공 사이즈로 성장하였다.

## 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부가 한국세라믹기술원 이천분원에 지원하는 신가치도자산업기반구축사업(BUS010025000)으로 수행하였습니다.

## References

- [ 1 ] J.Y. Kim, H. No, A.Y. Jeon, U.S. Kim, J.H. Pee, W.S. Cho, K.J. Kim, C.M. Kim and C.S. Kim. "Mössbauer spectroscopic and chromaticity analysis on colorative mechanism of celadon glaze", *Ceram. Int.* 37 (2011) 3389.
- [ 2 ] J.H. Jung, K.R. Pyon and B.H. Lee, "A study on the properties and formation mechanism of Nogime Temmoku glazes", *J. Ceram. Soc. Japan* 118 (2010) S6.
- [ 3 ] H. Katsuki, A. Shirashi, J.H. Pee, W.S. Cho, Y. Takashi and S. Kubuki, "A relationship between oxidation state of iron and color of Arita celadon glaze characterized by 57Fe-Mössbauer spectroscopy", *J. Ceram. Soc. of Japan* 122 (2014) 520.
- [ 4 ] H.G. No, S.M. Kim, U.S. Kim, W.S. Cho and J.H. Han, "Comparative study of celadon shards from Gangjin and Busan kiln sites", *J. Korean Ceram. Soc.* 52 (2015) 41.
- [ 5 ] C.M. Kim, C.S. Kim, J.H. Pee, J.Y. Kim, W.S. Cho and K.J. Kim, "Mössbauer studies on the firing process of celadon", *J. Korean Physical Soc.* 58 (2011) 223.
- [ 6 ] H. Hashimoto, H. Inada, Y. Okazaki, T. Takaishi, T. Fujii and J. Takada, "Controlling the color of lead-free red overglaze Enamels and a process for preparing high-quality red paints", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 10918.
- [ 7 ] K. Koshizaki and R. Tamaru, "Iron Oxide(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)", Ch.11, pp. 156-158 in *New Ceramics Powder Handbook*. Edited by A. Kato and T. Yamaguchi. Science Forum, Tokyo, Japan (1983).
- [ 8 ] Y.J. Kwon, D.H. Hwang and B.H. Lee, "Development of a new engobe for raku ceramics", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24 (2014) 21.
- [ 9 ] H. Katsuki and S. Komarneni, "Microwave-hydrothermal synthesis of monodispersed nanophase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2313.
- [ 10 ] H. Katsuki and S. Komarneni, "Role of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> morphology on the color of red pigment for porcelain", *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 183.
- [ 11 ] H. Katsuki, "Sintering of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles prepared from microwave-hydrothermal reaction", *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy* 56 (2009) 738.
- [ 12 ] H. Katsuki, E.K. Choi, W.J. Lee, W.S. Cho, K.T. Hwang, W. Huang and S. Komarneni, "Controlled synthesis of hexagonal  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals for ceramic colors by hydrothermal reaction of FeCl<sub>3</sub> and NaOH solutions", *Ceram. Int.* 43 (2017) 14050.