

급격산화법에 의해 제조된 δ -FeOOH의 열분해과정

박영도 · 이훈하 · 김태옥
부산대학교 무기재료공학과
(1994년 9월 12일 접수)

The Thermal Decomposition Process of δ -FeOOH Prepared by Rapid Oxidation Method

Young-Do Park, Hun-Ha Lee and Tae-Ok Kim

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University
(Received September 12, 1994)

요 약

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 NaOH 의 침전물인 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 를 H_2O_2 로 급격히 산화시켜 얻은 δ -FeOOH를 고배율의 STEM을 사용하여 δ -FeOOH상의 입자크기, 표면 및 형태 그리고 δ -FeOOH상의 열분해 산물의 형태 및 구조 등을 조사하였다. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 반응온도가 40°C , $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}] = 5$ 그리고 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 숙성시간을 2 hr으로 했을 때 제조된 δ -FeOOH의 평균입경은 630 \AA , aspect ratio가 4~5, 그리고 포화자화 및 보자력이 각각 20.8 emu/g , 210 Oe 이었다. δ -FeOOH의 모서리면은 δ -FeOOH의 (001)과 41° , 60° 경사져 있으며 각각 δ -FeOOH의 (102)와 (101)에 해당된다. δ -FeOOH가 250°C 에서 2 hr 진공열처리되었을 때 0.9 nm 두께의 micropores 및 2.4 nm 의 결정자 두께를 가지는 microporous texture형상의 α - Fe_2O_3 로 열분해되며, δ -FeOOH의 (001)_{hex}, $[\bar{1}10]_{\text{hex}}$ 은 각각 α - Fe_2O_3 의 (001)_{hex}, $[100]_{\text{hex}}$ 와 평행한 3차원적인 topotaxy형으로 구조변화하는 것을 STEM의 전자현미경사진 및 SADP(Selected Area Diffraction Pattern)로 확인하였다.

ABSTRACT

The precipitate of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and NaOH , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ was rapidly made to oxidize by H_2O_2 to prepare δ -FeOOH. The particle size, surface and morphology of δ -FeOOH, and the shape and structure of thermally decomposed δ -FeOOH were investigated by the use of high resolution STEM. δ -FeOOH prepared under the condition of reaction temperature of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ at 40°C , $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}] = 5$ and aging time of 2 hr $\text{Fe}(\text{OH})_2$ had 630 \AA mean particle size, 4~5 aspect ratio, 20.8 emu/g saturation magnetization and 210 Oe coercivity. The edges of δ -FeOOH were inclined to (001) about 41° , 60° and coincident with (102), (101) respectively. When δ -FeOOH was thermally decomposed at 250°C for 2 hr *in vacuo*, which had micropores of 0.9 nm thickness and crystallites of 2.4 nm thickness. (001)_{hex}, $[\bar{1}10]_{\text{hex}}$ of δ -FeOOH parallel with (001)_{hex}, $[100]_{\text{hex}}$ of α - Fe_2O_3 respectively. This showed three dimensional topotaxial structure transition, which was investigated by SADP (Selected Area Diffraction Pattern) of STEM.

1. 서 론

4종류의 수산화 철(III) 산화물중의 하나인 δ -FeOOH는 α -FeOOH, β -FeOOH 그리고 γ -FeOOH와는 몇가지 다른 성질을 나타낸다. 예로서 δ -FeOOH입자는 상온에서 강자성 거동을 나타내고, 반면에 나머지는 반자성 거동을 나타낸다^{1). 또한 α -FeOOH와 β -FeOOH는 연속반응으로서 출발고상의 용해후 생성고상의 핵생성 그리고 그 성장}

과정을 거치는 용해석출반응으로 생성되지만²⁾ δ -FeOOH는 α -FeOOH와 β -FeOOH와는 달리 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 입자의 topotaxial 산화반응에 의하여 생성된다³⁾. Okamoto는 δ -FeOOH에서 Fe^{3+} 이온이 Co^{2+} 나 Mn^{2+} 이온과 같은 2가 금속과 쉽게 교환될 수 있다는 것을 발견하였다⁴⁾. 이것은 원하는 다른 금속이나 원자들이 균일하게 첨가된 δ -FeOOH의 열처리나 환원에 의해 산화물이나 금속 입자들이 제조될 수 있다는 것을 의미한다.

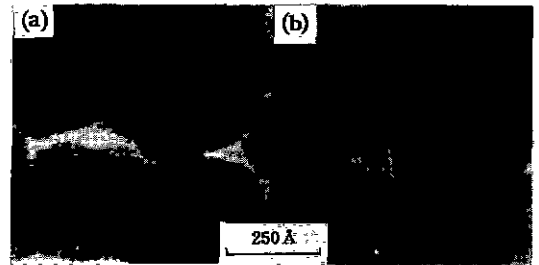
Table 1. Properties of δ -FeOOH Prepared at Reaction Temperature 40°C, Molar Ratio $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]=5$ and Aging Time of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 2 hr.

Powder	Mean particle size (\AA)	Aspect ratio	σ_s (emu/g)	iH_c (Oe)
δ -FeOOH	630	4~5	20.8	210

한편 α -FeOOH를 출발물질로한 침상 Ba-ferrite의 제조⁵⁾나 β -FeOOH를 출발물질로한 β - Fe_2O_3 의 제조⁶⁾를 비롯하여 α -FeOOH, γ -FeOOH 그리고 β -FeOOH 등에 대한 상의 표면이나 pore구조 및 그 열분해 등등⁷⁻¹¹⁾ α -FeOOH, β -FeOOH 그리고 γ -FeOOH 등에 대한 연구는 많으나 δ -FeOOH상의 표면 및 형태 그리고 그 열분해 산물의 구조 및 형태상의 특징에 대한 연구는 적었다. 따라서 본 연구에서는 고배율의 주사 투과 전자현미경을 사용하여 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 를 H_2O_2 로 급격히 산화시켜 제조한 δ -FeOOH상의 입자크기, 표면, 형태 및 그 열분해 산물의 구조 및 형태 등을 조사하였다.

2. 실험

δ -FeOOH는 다음의 것을 포함하여 여러가지 방법에 의해 제조될 수 있다³⁾. 예로서 첫째, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 현탁액에 산소를 급격히 불어 넣는 방법, 둘째, 수용액에서 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 를 H_2O_2 로 급격히 산화시키는 방법, 셋째, 건조한 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 를 산소에 노출시키는 방법 등이 있다. 본 실험에서는 두번째 방법을 사용하여 δ -FeOOH를 제조하였다. 즉 미리 탈산소한 증류수에 2 l/min의 질소를 불어 넣으면서 0.4 M $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 수용액 400 ml와 2 M NaOH 수용액 400 ml를 혼합하였다. 수용액의 온도 40°C에서 공침시켜 만든 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 를 2 hr 동안 숙성시킨 뒤 질소를 잠그고 30% H_2O_2 50 ml를 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 현탁액에 넣어 이를 급격히 산화시키고 다시 H_2O_2 25 ml를 넣어 δ -FeOOH 침전물을 얻었다. 그리고 침전시 잔존해 있는 염을 제거하기 위하여 60°C 더운물로 충분히 수세한 후 여과시켜 상온, P_2O_5 하에서 하룻동안 건조시켜 δ -FeOOH 분말을 얻었다. 또한 제조한 δ -FeOOH의 열분해과정을 조사하기 위하여 δ -FeOOH 분말을 상온 ~250°C 범위의 여러 온도에서 각각 2 hr 동안 진공 열처리하였다. 제조된 δ -FeOOH와 열분해된 δ -FeOOH의 상동정을 위하여 XRD (X-ray Diffractometer; Rigaku)로 회절조건은 $\text{CuK}\alpha$ (Ni-filtered), 40 kV-20 mA, scan speed 4°(2 θ)/min, cps 1000으로 행하였다. VSM(LDJ Model 9500)으로 δ -FeOOH의 자기적 특성을 조사하였으며, δ -FeOOH의 열분해과정을 조사하기 위하여 TG(MAC Science Co., TG-

**Fig. 1.** Bright-field image of paired δ -FeOOH particles viewed edge-on.

DTA2000) 및 DSC(MAC Science Co., DSC3100)을 사용하였다. 또한 주사투과전자현미경(STEM, Philips CM 20T, 가속전압 200 kV, 카메라길이 700 mm) 사진 및 제한시야회절패턴(SADP; Selected Area Diffraction Pattern)으로 δ -FeOOH가 α -FeOOH를 거쳐 α - Fe_2O_3 로 열분해 되는 과정을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. δ -FeOOH 분말의 특성

δ -FeOOH 제조시 H_2O_2 로 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 를 산화시키면 유백색이 적갈색으로 변하면서 격렬한 발열반응이 일어난다. 이 때문에 산화과정에서 흘러넘치는 것을 방지하기 위해 H_2O_2 를 두번 나누어 넣었다. 이때 발열반응으로 수용액의 온도는 13~14°C 증가하였다.

Table 1은 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 공침시 수용액의 온도가 40°C이고, $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ 의 몰비가 5이고, 산화시키기 전 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 숙성시간을 2 hr로 했을 때 제조된 δ -FeOOH의 분말 특성을 요약한 것이다. 평균입경이 630 \AA , aspect ratio가 4~5, 포화자화가 20.8 emu/g 그리고 보자력이 210 Oe를 나타내었다.

3.2. δ -FeOOH의 응집형태 및 입자모양

Fig. 1은 전자현미경 분석시 δ -FeOOH 입자들이 알코올에 분산되었을때 δ -FeOOH의 c축이 δ -FeOOH를 지지하는 carbon film 표면에 평행하게 되어 서로 겹쳐져 있는 것을 보여준다. 하지만 이들 수는 c축이 film 표면에

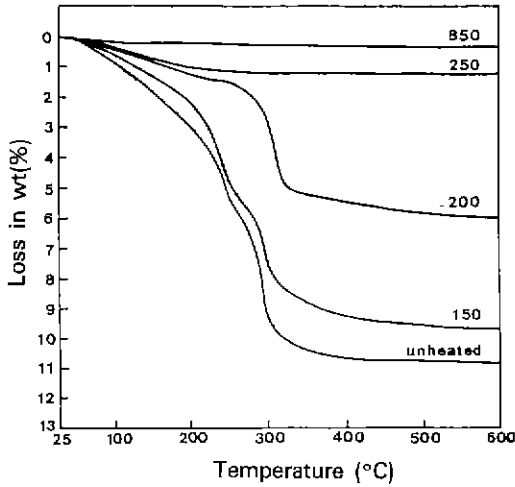


Fig. 5. Loss in wt(%) of δ -FeOOH with thermal decomposition temperature of δ -FeOOH.

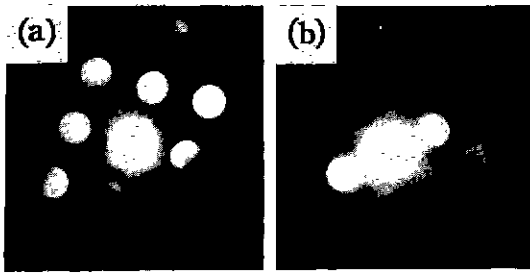


Fig. 6. CBED(Convergent Beam Electron Diffraction) of δ -FeOOH; zone axis (a) $[111]$, (b) $[001]$ respectively.

따라 차이가 나기 때문인 것으로 생각된다. 이와같이 δ -FeOOH의 분해과정을 알아보기 위해 XRD, DSC 및 TG 측정을 하였지만 δ -FeOOH 분해상들의 peaks가 약하고 퍼져 있으며, δ -FeOOH의 제조과정 및 결정도에 따른 DSC, TG곡선의 차이로 분해과정의 정확한 해석은 어려웠다. 따라서 본 실험에서는 X-선 회절 data를 지지하고 δ -FeOOH의 분해과정에서 다양한 상들 사이의 topotactic 관계를 알아보기 위해 고분해능의 주사투과전자현미경(STEM, Philips CM20T)을 사용하였다. Fig. 6은 전자현미경의 수렴성 비임 전자회절 패턴(Convergent Beam Electron Diffraction)으로써 열처리하지 않은 시료의 육각관상 입자는 공간군 $P3m1$ 구조를 가진 δ -FeOOH 상임을 확인하였다. Fig. 7은 열처리하지 않은 시료 및 175, 200 및 250°C에서 각각 2 hr 동안 진공 열처리한 시료의

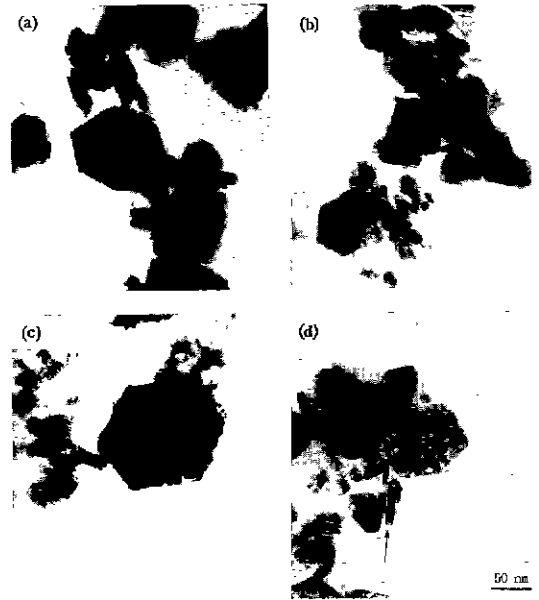


Fig. 7. TEM photographs of the samples treated *in vacuo* at different temperature for 2 hr; (a) Original, (b) 175, (c) 200, (d) 250°C.

전자현미경 사진이다. 이 사진에 의하면 175°C까지는 열처리하지 않은 시료와 별다른 차이를 보이지 않지만 200°C에서 열처리한 시료는 표면에 약간의 porous한 형태를 나타내며, 250°C에서 열처리한 시료는 열처리하기 전에는 관찰되지 않았던 큰 pore부분을 나타내고 있다. 이것은 H^+ 이온들이 δ -FeOOH상의 표면으로 이동할 때 OH^- 이온들과 결합하여 생성된 물이 channels나 pores를 통해 빠져나가기 때문이다. 즉 진 결정체의 균일한 수축에 의해서라기보다 국부적인 부분에서의 중량감소가 일어나기 때문이며 이것이 pores를 넓히게 되고 동시에 Fe^{3+} 원자는 보다 안정한 위치로 재배열되어 결국 α - Fe_2O_3 가 된다.

Fig. 8은 200°C에서 2 hr 열처리한 시료의 제한시야 회절패턴(Selected Area Diffraction Pattern)을 나타낸 것이다. 이 회절패턴으로부터 δ -FeOOH의 $(001)_{hex}$, $[110]_{hex}$ 이 각각 α - Fe_2O_3 의 $(001)_{hex}$, $[100]_{hex}$ 에 평행하며, δ -FeOOH가 α - Fe_2O_3 에로의 3차원적인 topotaxy형으로 구조변화하고 있음이 확인되었다. 또한 δ -FeOOH는 Fig. 7(d)의 화살표 수직방향으로의 실측에 의하면 250°C, 2 hr 진공 열처리에 의해 0.9 nm 두께의 pores와 2.4 nm 두께의 결정을 가지는 microporous texture 구조를 가지는 α - Fe_2O_3 로 열분해하는 것을 알 수 있다. Fig. 6의 회절패턴과

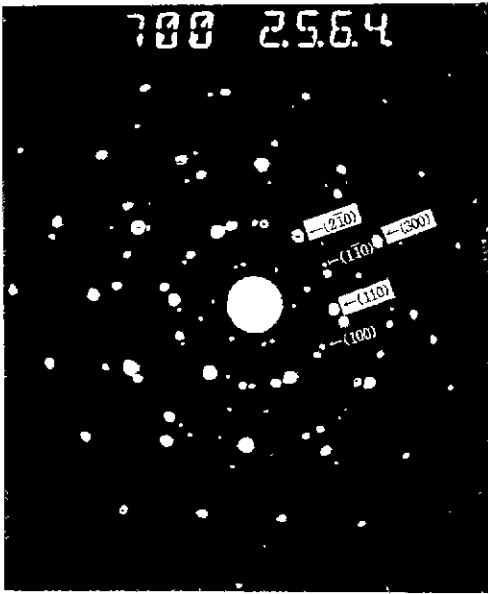


Fig. 8. SADP(Selected Area Diffraction Pattern) of δ -FeOOH thermal treated *in vacuo* at 200°C for 2 hr; zone axis of δ -FeOOH and α -Fe₂O₃ [001] samely; (hkl) : δ -FeOOH, (hkl): α -Fe₂O₃.

Fig. 7(d)를 토대로하여 Fig. 8에서는 δ -FeOOH와 microporous texture를 가지는 α -Fe₂O₃와의 topotactic 관계를 나타내었다.

4. 결 론

FeCl₂·4H₂O와 NaOH의 침전물인 Fe(OH)₂를 H₂O₂로 급격히 산화시켜 얻은 δ -FeOOH를 고배율의 주사투과전자현미경을 사용하여 δ -FeOOH상의 입자크기, 표면 및 형태 그리고 δ -FeOOH 열분해 산물의 형태 및 구조 등을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Fe(OH)₂ 반응온도 40°C, [OH⁻]/[Fe²⁺]=5 그리고 Fe(OH)₂ 숙성시간 2 hr하에서 제조된 δ -FeOOH의 평균 입경은 630 Å, aspect ratio가 4~5, 포화자화 및 보자력이 각각 20.8 emu/g, 210 Oe이었다.
2. δ -FeOOH의 모서리 면은 δ -FeOOH의 (001)과 약 41°와 60° 경사져 있으며, 이것은 각각 δ -FeOOH의 (102)와 (101)에 해당된다.
3. δ -FeOOH의 (001)_{hex}, [110]_{hex}는 각각 α -Fe₂O₃의 (001)_{hex}, [100]_{hex}과 평행한 3차원적인 topotaxy형으로 구조변화하고 있음을 STEM의 SADP(Selected Area Diffraction Pattern)으로 확인하였다.

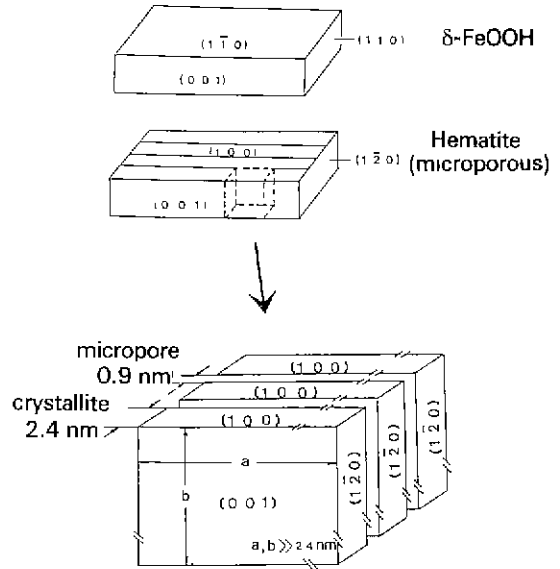


Fig. 9. Topotactic relationship between δ -FeOOH crystal and α -Fe₂O₃ crystal having a microporous texture.

4. δ -FeOOH는 열분해 과정에 따라 차이는 있지만, 250°C에서 2 hr 진공 열처리했을 때 입자크기에는 변화가 없었고, 0.9 nm 두께의 micropore 및 2.4 nm의 결정자 두께를 가지는 microporous texture 형상의 α -Fe₂O₃로 열분해되었다.

REFERENCES

1. M. Pernet, X. Obradors, J. Fontcuberta, J.C. Jouberta and J. Tejada, "Magnetic Structure and Supermagnetic Properties of δ -FeOOH," *IEEE Trans. Mag.*, **20**(5), 1524-1526 (1984).
2. 山口 喬, 柳田博明, "マグネトセラミックス," 岡本祥一, 近桂一郎, pp 219-224, 技報堂出版株式会社, 1984.
3. O. Muller, R. Wilson and W. Krakow, " δ -FeO(OH) and Its Solid Solution," *J Material Science*, **14**, 2929-2936 (1979).
4. 岡本祥一, "各種金屬イオンによる δ -オキシ水酸化鐵の置換體およびその磁性," *日本工業化學雜誌*, **67**(11), 1855-1859 (1964).
5. M. Fujita, T. Ueda and N. Hiratssuka, "燒成法による針狀バリウムフェライトの作製と磁氣特性," *電子情報 通信學會論文誌 C-II*, **J75-C-II**(9), 513-518 (1992).
6. U.S. Patent No. 3, 947, 502
7. H. Naono, K. Nakai, T. Sueyoshi and H. Yagi, "Porous

- Texture in Hematite Derived from Goethite: Mechanism of Thermal Decomposition of Goethite," *J. Colloid Interface Science*, **120**(2), 439-450 (1987).
8. T. Sueyoshi, H. Naono and M. Amemiya, "Morphology of Ultra Fine Iron Particles," *IEEE Trans. Mag.*, **23**(1), 80-82 (1987).
 9. H. Naono and K. Nakai, "Thermal Decomposition of γ -FeOOH Fine Particles," *J. Colloid Interface Science*, **128**(1), 146-157 (1989).
 10. T. Ishikawa, S. Nitta and S. Kondo, "Fourier-transform Infrared Spectroscopy of Colloidal α -, β - and γ -FeOOH Oxide Hydroxides," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **82**, 2401-2410 (1986).
 11. H. Naono, R. Fujiwara, H. Sugioka, K. Sumiya and H. Yanazaya, "Micropore Formation Due to Thermal Decomposition of Acicular Microcrystals of β -FeOOH," *J. Colloid Interface Science*, **87**(2), 317-332 (1982).
 12. T. Ishikawa, W.Y. Cai and K. Kandori, "Characterization of the Thermal Decomposition Products of δ -FeOOH by Fourier-transform Infrared Spectroscopy and N_2 Adsorption," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**(8), 1173-1177 (1992).
 13. J.M.J. Mateos, J. Morales and J.L. Tirado, "Textural Evolution of α -Fe₂O₃ Obtained by Thermal and Mechanochemical Decomposition of δ -FeOOH," *J. Colloid Interface Science*, **122**(2), 507-513 (1987).