

공침법에 의한 δ -FeOOH의 제조 및 자기 특성

김성재* · 김태욱

부산대학교 공과대학 무기재료공학과

*국방과학연구소 기술연구본부

(1995년 1월 5일 접수)

Preparation of δ -FeOOH by Coprecipitation Method and Its Magnetic Properties

S. J. Kim and T. O. Kim

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Pusan Nat. Univ.

*Advanced Tech. Research Center, Agency for Defense Dept

(Received January 5, 1995)

요 약

N_2 분위기하에서 $Fe(OH)_2$ 를 과산화수소(H_2O_2)로써 급격히 산화시키는 방법으로 δ -FeOOH를 제조하였다. $Fe(OH)_2$ 의 반응온도와 $[OH^-]/[Fe^{2+}]$ 의 몰비를 제조 변수로 하여 최종 생성된 δ -FeOOH의 입자크기, 입자형태, 자기 특성을 조사하였다. $Fe(OH)_2$ 의 반응온도 및 $[OH^-]/[Fe^{2+}]$ 비가 δ -FeOOH의 입자크기 및 형상에 많은 영향을 미침을 알 수 있었으며, 입자 크기는 이 두 인자에 비례하여 증가하였다. $Fe(OH)_2$ 의 반응온도가 $40^\circ C$, $[OH^-]/[Fe^{2+}] = 5$, $Fe(OH)_2$ 숙성 시간 2시간에서 제조된 δ -FeOOH를 TEM, VSM으로 입자의 크기 및 자기 특성을 조사한 결과 평균 입경이 630 \AA 정도이고 입도 분포가 양호하였으니 포화자화 및 보자력은 각각 20.8 emu/g , 210 Oe 였다.

ABSTRACT

δ -FeOOH was prepared by rapid oxidation method of $Fe(OH)_2$ using H_2O_2 . The effects of reaction temperature and mole ratio ($[OH^-]/[Fe^{2+}]$) on particle size, shape, and magnetic properties of δ -FeOOH were investigated. $[OH^-]/[Fe^{2+}]$ ratio, and reaction temperature of $Fe(OH)_2$ effect seriously on particle size and shape of δ -FeOOH, and particle size increases with increase $[OH^-]/[Fe^{2+}]$ ratio and reaction temperature. δ -FeOOH prepared at reaction temperature $40^\circ C$, mole ratio $[OH^-]/[Fe^{2+}] = 5$, and aging time 2 hours has the mean particle size 630 \AA and good size distribution. σ_s , H_c are 20.8 emu/g , 210 Oe , respectively.

Key words: δ -FeOOH, Coprecipitation method

1. 서 론

수산화철(III) 산화물은 크게 α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH, δ -FeOOH로서 분류되고 있으며, 이중 δ -FeOOH는 상온에서 강자성 거동을 나타내는데 반해, 나머지 α -, β -, 및 γ -FeOOH는 반자성 거동을 나타낸다¹⁾. M. Pernet 등은 양성자회절법과 Mossbauer spectra로써 δ -FeOOH가 자성을 가지는 원인을 규명하기 위한 연구를 하였다²⁾. α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH은 중간 처리 과정에 따라 최종 얻어지는 산화철은 매우 다른 특성을 보이기에 때문에 이들의 열분해 과정에 대해서는 久保輝-良 등에 의해 연구가 이루어졌다³⁾. 그리고 δ -FeOOH에

대한 화학조성 연구⁴⁾, δ -FeOOH의 생성 및 분해 과정 연구⁵⁾, δ -FeOOH의 자성에 대한 금속이온 치환 효과 연구⁶⁾는 모두 岡本祥一에 의해 발표되었다. 본 연구에서는 δ -FeOOH의 제조 공정변수를 반응온도 및 $[OH^-]/[Fe^{2+}]$ 비로 설정하고, Ba-hexaferrite 제조의 원료로서의 가능성을 검토하기 위한 기초 자료로서 이들 변수에 따른 δ -FeOOH의 입자크기, 입자형태, 자기 특성 등을 조사하였다.

2. 실험방법

시료 제작에 있어서 문헌¹³⁻¹⁶⁾과 동일한 방법으로 N_2

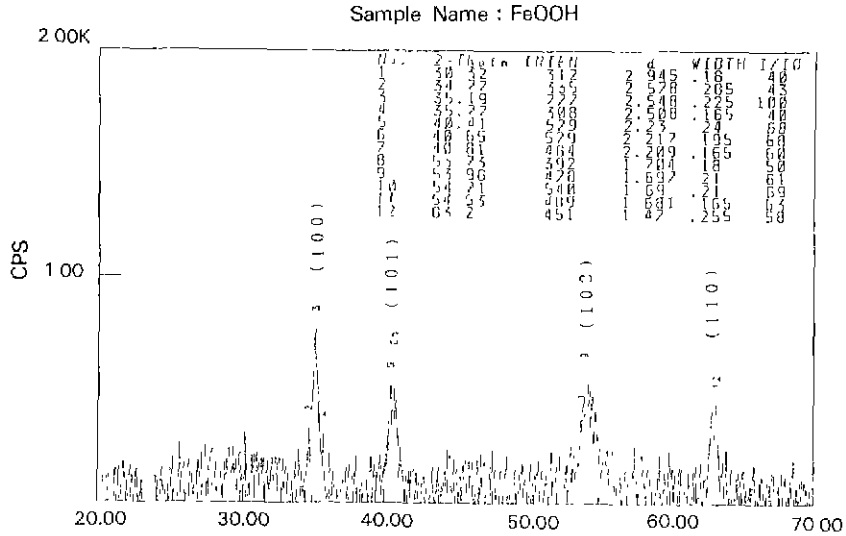


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of δ -FeOOH prepared at reaction temperature 40°C, $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}] = 5$, and aging time 2 hours of $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

(99.9% 순도) 가스로써 충분히 산소를 제거한 증류수를 사용한 0.4 mol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 수용액 400 ml에 2 mol NaOH 수용액 400 ml를 N_2 분위기를 유지하면서 반응조의 온도를 20~60°C 범위내에서 혼합하여 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 를 제조한 후 2시간 숙성하였다. 그리고 30% 과산화수소 75 ml를 숙성된 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 현탁액에 주입하여 급격한 산화반응을 일으켜 최종적으로 δ -FeOOH 침전물을 얻었다. 최종 얻어진 침전물은 60°C 온수로써 충분히 수세 및 여과시킨 후 상온 공기 및 P_2O_5 위에서 24시간 건조하였다. 실험에 사용된 시약은 99.9%의 순도를 가진 것이었다.

예비 실험과정을 통해 확립된 최적 반응 온도에서 $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ 비를 2, 3.5, 5, 6.5, 8로 변화시켜 얻은 δ -FeOOH의 입자크기, 형상, 자성 특성을 관찰하였다. X-Ray 회절기, 주사투과전자현미경 및 진동시료자력계를 이용하여 δ -FeOOH의 결정성, 입자크기 및 형상, 자성 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 입자의 특성

H_2O_2 로 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 를 산화시키면 유백색의 용액이 적갈색으로 변하면서 발열 반응이 일어나는데, 이로 인한 온도 상승은 약 13~14°C 정도였다. 실험결과에서 기술된 반응조의 온도는 H_2O_2 를 첨가하기 전의 온도로 하였다.

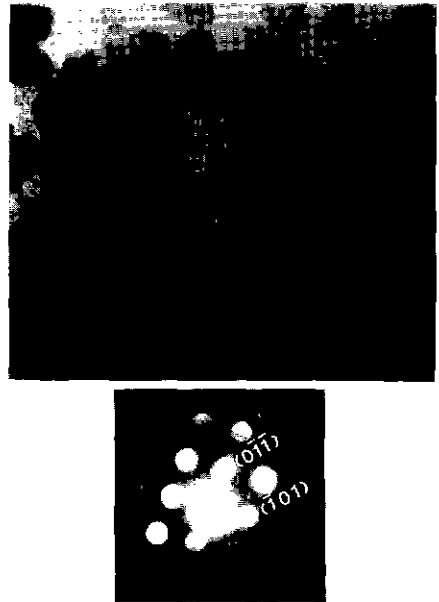


Fig. 2. TEM photograph of δ -FeOOH powder prepared at reaction temperature 40°C, $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}] = 5$ and aging time 2 hours of $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Fig. 1은 본 연구에서 제조된 대표적인 시료에 대한 X-ray 회절 측정 결과로서 비교적 명확한 δ -FeOOH 특성 peak가 관찰된다. 이로부터 본 방법으로 제조된 δ -FeOOH의 결정성은 양호한 것임을 알 수 있었다. Fig. 2

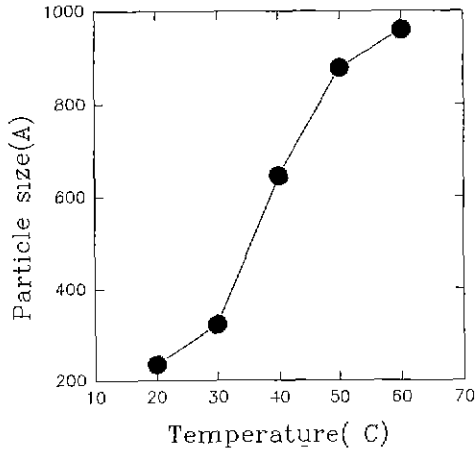


Fig. 3. Variation of particle size of δ -FeOOH with reaction temperature of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ and aging time of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ are 5 and 2 hours, respectively).

는 제조된 δ -FeOOH에 대한 투과전자현미경 관찰 사진으로서 본 연구 방법으로 제조된 입자의 형상은 육각 판상이고, 입자크기도 비교적 균일함을 알 수 있으며, 입자 하나 하나는 모두 단결정임을 이 그림의 전자회절 패턴 사진으로부터 확인할 수 있다.

Fig. 3은 반응 온도에 따라 제조된 입자들의 크기를 TEM 사진에서 60개 정도의 입자의 크기를 조사한 후 평균한 결과로서 반응 온도가 20°C로부터 60°C까지 증가할수록 입자 크기는 약 200 Å로부터 약 1000 Å까지 대략 5배 정도 증가함을 알 수 있다. 상온 부근에서 제조된 δ -FeOOH의 입자 크기는 높은 온도에서 제조된 것보다 넓은 입자크기의 분포 특성을 나타내는 것으로 관찰되었다. 그리고 반응 온도에 따른 입자의 형태에 있어서 전체적으로는 큰 변화가 없으나, 저온에서 생성된 δ -FeOOH 입자중 일부는 정육각판상에서 일부 변형된 길쭉한 육각판상의 형태를 보이고 있으며, 고온에서 제조된 δ -FeOOH는 판상의 모서리 부분이 약간 둥근 모양의 입자도 부분적으로 관찰되었다. δ -FeOOH 입자는 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 로부터 topotaxial 하게 생성되기 때문에 최종적으로 얻어지는 δ -FeOOH 입자의 특성은 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 특성에 전적으로 의존성을 가지게 된다. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 입자가 용액내에서 용해 및 석출과정을 통해 성장할 때 온도가 높을수록 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 용해도가 증가하게 되어 상대적으로 성장에 유리한 큰 입자는 계속적으로 성장할 수 있는 근원을 가지게 된다. 그 결과 고온에서 생성된 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 는 입자 갯수는 감소하게 되고 입자의 크기는 증가하게

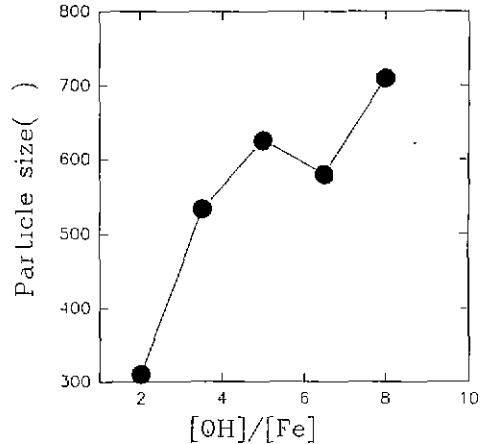


Fig. 4. Variation of particle size of δ -FeOOH with $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ ratio (reaction temperature and aging time of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ are 40°C and 2 hours respectively).

된다. 즉, 입자는 균일한 크기의 분포의 특성을 가지게 될 것으로 생각할 수 있다. Fig. 4는 Fig. 3의 결과로부터 얻은 최적 반응 온도인 40°C에서 $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ 비를 2, 3.5, 5, 6.5, 8로 변화시켜 최종 제조된 δ -FeOOH의 입자 크기를 조사한 결과이다. $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ 비가 증가함에 따라 생성되는 δ -FeOOH의 입자 크기는 전반적으로 증가하는 경향이 있으며, 몰비 6.5에서의 전체 경향에서 벗어나는 결과의 원인에 대해서는 불확실하다. 용액의 농도와 결정성 침전입자 크기와의 관계는 많은 난용성염류에 대해서 von Weimarn의 관계식이 일반적으로 성립한다고 알려져 있다⁹. 본 연구에서 반응용액의 고농도와 빠른 침전 반응 특성을 고려해 볼 때 몰비가 증가함에 따라 δ -FeOOH의 입자크기는 감소하여야 할 것으로 생각된다. 그러나 실제 실험에서는 이와 반대 현상이 관찰되었는데, 이는 고농도의 NaOH 용액에서의 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 입자의 재용해되는 특성에 의존하는 것으로 생각된다⁹. 그리고 $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ 비 변화가 생성되는 δ -FeOOH의 입자크기의 분포에도 영향을 주었는데, 몰비가 낮은 조건으로부터 제조된 δ -FeOOH의 입자 크기는 높은 조건에서 제조된 경우보다 좁은 범위내에 분포되어 있다. 이것은 침전되는 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 입도 분포는 NaOH 농도에 반비례하는 결과로서 Ref. 3의 결과와 일치하고 있다⁹. Fig. 2, 3, 4로부터 입자의 형상 및 분포면에서 최적의 조건은 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 반응온도, $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ 몰비, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 숙성 시간이 각각 40°C, 5, 2시간이며, 이때 제조된 δ -FeOOH 입자는 평균입경이

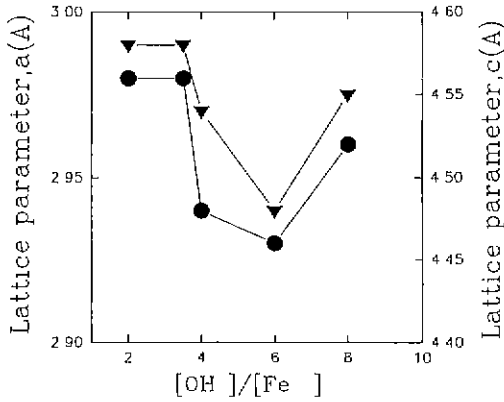


Fig. 5. Variation of lattice parameters a and c of δ -FeOOH with $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ ratio (reaction temperature and aging time of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ are 40°C and 2 hours respectively).

약 630 \AA 이고 매우 균일한 입도 분포 특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 최적 반응 온도인 40°C 에서 $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ 비를 2, 3.5, 5, 6.5, 8로 변화시켜 최종 제조된 δ -FeOOH의 격자 상수를 조사한 결과이다. $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ 비가 증가함에 따라 격자 상수는 감소하여 $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ 비가 6에서 최저를 보인 후 다시 격자 상수가 증가하는 경향을 보이고 있다. $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ 비가 증가함에 따라서 격자내 Na^+ 이온의 고용량의 증가에 따른 격자 상수의 증가가 예상될 수 있는데 이러한 경향은 보이지 않았으며, $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ 비가 6에서의 최저값의 원인에 대해서는 좀 더 고찰이 요구된다.

3.2. δ -FeOOH 자성 특성

Fig. 6은 각 반응 온도에서 제조된 δ -FeOOH 입자들의 자성을 VSM으로 조사한 결과로서 반응온도가 증가할수록 보자력은 증가함을 알 수 있으며, 포화 자화는 증가하다가 40°C 에서 최대를 나타낸 후 감소함을 알 수 있다. 자화 과정은 크게 두 단계로 알려져 있는데, 즉 자벽의 이동(domain wall movement)과 자구의 회전(domain rotation 또는 spin rotation) 순으로 이루어진다. 이때 자벽 이동은 자구의 회전에 비해 쉽게 일어난다. 보자력과 입자 크기에 관한 관계는 E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth⁷⁾에 의해 정립되어 있으며, 보자력은 입자 크기에 반비례한다. 그러나 본 연구에서의 결과는 입자 크기에 비례하여 보자력이 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 본 연구에서 제조된 δ -FeOOH의 입자 크기가 매우 작으며 기인할 것으로 사료된다. 즉 입자가 매우

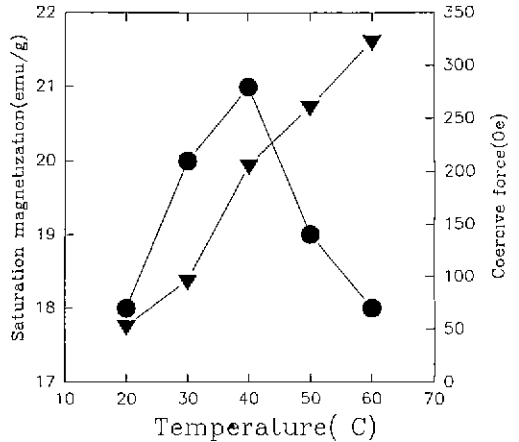


Fig. 6. Variation of coercive force (H_c), saturation magnetization (σ_s) of δ -FeOOH with reaction temperature of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ and aging time of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ are 5 and 2 hours, respectively).

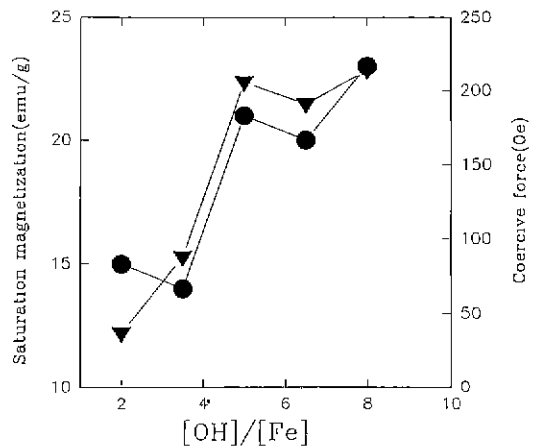


Fig. 7. Variation of coercive force (H_c), saturation magnetization (σ_s) of δ -FeOOH with $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ ratio (reaction temperature and aging time of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ are 40°C and 2 hours, respectively).

작은 단자구 크기 이하 입자의 자성 특성은 높은 표면적 특성으로 인해 주위의 열에너지의 영향을 많이 받게 되어 일반적인 자성 특성을 보이지 않게 된다. 즉, 초상자성(superparamagnetism) 거동을 보이게 된다. 이 초상자성 물체는 외부에 정자기장이 있는 경우에는 자성을 보이나 외부에서 자기장을 제거하면 주위의 열 에너지에 의해 자기적 성질을 잃는 특성을 가지고 있다. δ -FeOOH의 초상자성 거동을 보이는 입자 크기는 대략 $200 \sim 700$

Å인 것으로 알려져 있다¹⁾. 따라서 Fig. 4에서 반응온도 증가에 따른 보자력의 증가는 입자 크기의 증가에 따른 초상자성 특성을 나타내는 자성 입자의 감소에 그 원인이 있음을 알 수 있다. 그리고 포화자화의 변화 경향도 보자력 변화 경향의 원인과 동일하게 해석할 수 있다. 그러나 50, 60°C에서의 감소현상은 Fe(OH)₂로부터 δ -FeOOH 제조시 50, 60°C에서 제조될 수 있는²⁾ α -, β -, γ -FeOOH의 비 자성물질이 일부 생성된데 그 원인이 있을 것으로 추측이 가능하나, XRD 분석에서는 α -, β -, γ -FeOOH 상은 관찰할 수 없었다.

Fig. 7은 최적 반응 온도인 40°C에서 [OH⁻]/[Fe²⁺] 비를 변화시켜 제조한 δ -FeOOH의 입자의 자성을 조사한 결과로서, [OH⁻]/[Fe²⁺] 비가 증가함에 따라 δ -FeOOH의 보자력 및 포화자화는 증가하는 경향을 보이고 있다. 몰비에 따른 자성 특성 변화 경향은 몰비에 따른 입자 크기 변화 경향과 일치한다. 즉, 몰비증가에 따라 보자력 및 포화자화의 증가 현상은 입자 크기 증가에 따른 초상자성 특성을 보이는 자성 입자들의 감소에 기인함을 알 수 있다. Fig. 6, 7로부터 입자의 형상 및 분포면에서 최적조건에서 제조된 δ -FeOOH의 포화자화 및 보자력은 각각 20.8 emu/g 및 210 Oe.으로써 포화자화 값은 실험 조건 범위내에서 최대를 나타내고 있다.

4. 결 론

Fe(OH)₂의 반응온도 및 [OH⁻]/[Fe²⁺] 비가 δ -FeOOH의 입자크기 및 형상에 많은 영향을 미침을 알

수 있었으며, 입자 크기는 이 두인자에 비례하여 증가하였다. Fe(OH)₂의 반응온도가 40°C, [OH⁻]/[Fe²⁺]=5, 숙성시간이 2시간에서 제조된 δ -FeOOH 입자는 육각판상 형상으로서 평균입경이 약 630 Å이고 매우 균일한 입도 분포 특성을 보였으며, 포화자화 및 보자력은 각각 20.8 emu/g 및 210 Oe였다.

REFERENCES

1. M. Pernet, X. Obradors, J. Fontcubeta, J.C. Jouberta, and J. Tejada, "Magnetic Structure and Superparamagnetic Properties of δ -FeOOH," *IEEE Trans. Mag.*, **20** (5), 1524 (1984).
2. 久保輝一良, 加藤誠軌, 白崎信一, "α, β, γ-FeOOH의 열분해와 생성산화鐵粉末의格子面間隔變位," *工業化學雜誌*, **65**(11), 1767-1771 (1962).
3. 岡本祥一, "δ-オキシ水酸化鐵の化學組成," *工業化學雜誌*, **67**(11), 1767-1771 (1962).
4. 岡本祥一, "δ-オキシ水酸化鐵の生成および分解," *工業化學雜誌*, **67**(11), 1850-1855 (1962).
5. 岡本祥一, "各種金屬イオンによるδ-オキツ水酸化鐵の置換體およびその磁性," *工業化學雜誌*, **67**(11), 1850-1855 (1964).
6. 박영도, 이훈하, 김태욱, "금속산화물에 의해 제조된 δ -FeOOH의 열분해과정," *한국요업학회지*, **31**(12), 1501-1506 (1994).
7. E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth, "Mechanism of Magnetic Hyteresis in Heterogeneous Alloys," *Phil. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **240**(826), 599-642 (1948).