

## Synthesis of Spindle Shape $\alpha$ -FeOOH Nanoparticle from Ferrous(II) Sulfate Salt

Yang-Su Han, Hee Joun You,\* Ji-Woong Moon,\*<sup>†</sup> and You-Keun Oh\*

Nanospace Co. Ltd. Korea Institute of Ceramic Engineering, Business Incubator #307, Seoul 153-801, Korea

\*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET), Seoul 153-023, Korea

(Received August 26, 2005; Accepted October 31, 2005)

### 황산 제1철을 이용한 방추형 괴타이트 나노 입자의 합성

한양수 · 유희준\* · 문지웅\*<sup>†</sup> · 오유근\*

(주)나노스페이스

\*요업(세라믹)기술원

(2005년 8월 26일 접수; 2005년 10월 31일 승인)

#### ABSTRACT

A wet-chemical route was utilized to obtain nanosized crystalline goethite ( $\alpha$ -FeOOH) particle, which was known as an oxidation catalyst in reducing carbon monoxide (CO) and dioxine during incineration. A cost-effective  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  was used as starting raw material and a successive process of hydrolysis-oxidation was utilized as synthetic method. The effects of the initial  $\text{Fe}^{2+}$  concentration, hydrolysis time and oxidation period on the crystalline phase and particle characteristics were systematically investigated by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and BET analyses. It was found that the spindle-shaped crystalline  $\alpha$ -FeOOH particle with the width of 70 nm and the length of 200 nm could be obtained successfully when the initial concentration of 1.5 M, hydrolysis time of 4h, and oxidation period of 10 h, respectively. In addition, it was observed that the spindle-shaped  $\alpha$ -FeOOH particle consisted of nano-sized primary crystallites of 30~50 nm, which were de-agglomerated into individual particle and successively re-agglomerated into spherical or irregular-shaped agglomerates beyond certain periods in the hydrolysis and oxidation process.

**Key words :** Nanoparticles, Goethite, Spindle-shape, Catalyst, Dioxine

#### 1. 서 론

최근 나노 입자 및 나노 다공체와 같은 나노 수준의 물질에 대한 관심이 매우 높아지고 있다. 나노 수준의 물질은 일 마이크로 수준의 물질과는 상이한 다양한 물리화학적, 전기적, 자기적 및 광학적 특성을 나타내기 때문에 기능성 신소재의 개발에 새로운 가능성을 열어 주었고, 실제 많은 분야에서 이미 활발하게 응용되고 있다.<sup>1-7)</sup> 금속 산화물 또는 수산화물과 같은 세라믹 물질 분야에서도 입자의 크기나 모양을 나노 수준에서 제어하는 기술이 많이 보고됨에 따라 종래의 응용 분야를 벗어나 새로운 소재응용 분야가 도출되고 있다.

특히, 전이금속 산화물 및 수산화물을 이용한 촉매에 있어서도 촉매 반응 효율의 극대화, 선택성의 부여, 생산성의 향상을 목적으로 촉매 입자의 크기, 다공 특성 및 표면 특성을 나노 수준에서 제어하는 기술에 대한 연구 개발이 심도있게 진행되고 있다.<sup>8)</sup> 산화철 또는 수산화철

과 같은 철 화합물은 여러 가지 산화 환원 반응에 관여하여 촉매 특성을 나타내는 촉매로 다양한 화학적 반응에서 광범위하게 활용되고 있다. 산화철의 촉매 반응은 주로 높은 산화 상태인 Fe(III)와 낮은 산화 상태인 Fe(II)로의 전이, 또는 Fe(II)에서 Fe(0)로의 전이에 의한 산화환원에 기인하는데, 이러한 산화철은 자연에 풍부하게 존재하는 물질로 비교적 가격이 경제적이며, 촉매 반응 후 폐기를 해도 환경에 무해하므로 2차 오염의 문제가 없는 안전한 촉매 물질로 알려져 있다.<sup>9,10)</sup> 한편 산화철 촉매는 귀금속이나 희토류 금속에 비해 촉매 특성이 떨어지는 단점이 있으나, 나노 크기의 산화철 촉매 제조를 통하여 촉매 활성점이 극대화 되어 촉매 특성과 효율이 크게 향상될 수 있음이 알려져 있다.<sup>11,12)</sup>

최근 Imai 등의 보고에 따르면 철 화합물 가운데 100~200 nm의 크기를 갖는 괴타이트(Goethite,  $\alpha$ -FeOOH) 결정상이 일반적인 철산화물인  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 달리 저온에서도 소각시 발생하는 일산화탄소(CO) 및 다이옥신(Dioxin)의 발생을 현저히 감소시킨다는 것을 보고한바 있다.<sup>13)</sup> 특히, 괴타이트 나노입자를 폴리에틸렌 수지에 1wt% 정도 첨가하면 소각시 다이옥신의 발생량이 3.2~14 ng-TEG/Nm<sup>3</sup>으로, 촉매를 첨가하지 않은 경우 (18~24 ng-TEG/Nm<sup>3</sup>)에

<sup>†</sup>Corresponding author : Ji-Woong Moon

E-mail : jwmoon@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2463 Fax : +82-2-3282-2475

비해서 맹독성 물질인 다이옥신을 최대 7배 이상 감소시킨다는 결과를 보고 하였다.<sup>13)</sup> 이 경우 촉매 반응 기구에 대해서는 정확히 밝혀지지 않았으나 나노 크기의 괴타이트 입자의 산화 환원 특성이 유기물의 산화분해반응에 중요한 역할을 하는 것으로 해석되고 있다.

본 연구에서는 저가의 원료인 황산 제1철( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )을 출발원료로 하여 가수분해 및 산화반응을 통해 다이옥신 저감에 활성을 보이는 방추형(spindle-shape) 괴타이트 나노입자의 제조에 대하여 보고하고자 한다. 특히, 제조공정 변수 중 출발 금속 이온의 농도, 가수분해 시간 및 산화 반응 시간에 따른 결정상의 변화, 결정입자의 크기 및 입자형태의 변화에 대하여 X-선 회절분석(XRD), 전자현미경분석(SEM) 및 질소 흡착-탈착 등온선 분석 결과를 토대로 고찰해 보고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시약

실험에 사용된 시약은  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M.W = 278.02, Extra Pure, 동양제철화학)과  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (M.W = 105.99, 99.5%, 삼진화학),  $\text{NaOH}$ (M.W = 40.00, 98.0%, 동양제철화학)을 사용하였으며, 물은 증류수를 사용하였다. 또한 X-선 회절 분석에서 내부표준물질로써 실리콘(Si, M.W = 28.086, 325 mesh, 99.+, ACROS)을 사용하였다.

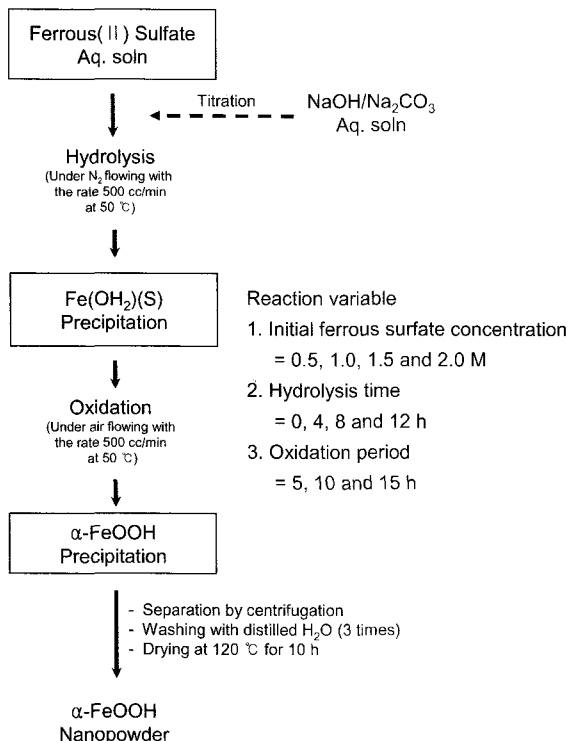


Fig. 1. Schematic flow diagram for the preparation of  $\alpha\text{-FeOOH}$  powder.

### 2.2. $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 제조

본 연구에서  $\alpha\text{-FeOOH}$  나노 입자를 제조하기 위한 제조 공정을 Fig. 1에 도시하였다. 실험에서 초기  $\text{Fe}^{2+}$  농도가 합성  $\alpha\text{-FeOOH}$ 에 미치는 영향을 고찰하기 위하여, 증류수에  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 농도를 변화시키면서  $\text{Fe}^{2+}$  이온 수용액을 제조하였다. 이때  $\text{Fe}^{2+}$ 의 산화를 피하기 위하여 질소 가스를 일정한 속도 (500 cc/min)로 시스템내로 공급하였다. 황산 제1철 수용액에 0.187 M  $\text{NaOH}$  수용액 14.8 mL와 3.25 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액 128 mL의 혼합 용액을 약 10분에 걸쳐 적정하였다. 이후 50°C에서 일정시간 동안 질소분위기 하에서 가수분해를 유도하였다. 가수분해 반응 시간이  $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 합성에 미치는 영향을 분석하기 위하여, 가수분해 반응 시간을 0, 4, 8 및 12 h으로 변화시켰다. 가수분해 반응이 완료되면 반응 용액 중에 질소 대신 공기를 일정속도 (500 cc/min)로 공급하여  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ 의  $\alpha\text{-FeOOH}$ 로의 산화를 유도하였다. 이 단계에서 산화 반응 시간의 영향을 고찰하기 위하여 유지 시간을 5, 10 및 15 h으로 변화시키면서 실험하였다. 산화반응이 완료된 후 침전물은 원심 분리하였으며, 증류수를 이용하여 3회 반복 세척하였다. 수세가 완료된 시료는 120°C에서 10 h 동안 건조하여 분말상  $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 얻었다.

### 2.3. 분석

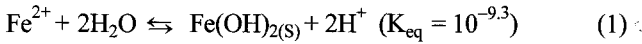
합성된 분말의 X-선 회절 분석은 회절 분석기(MXP3, MAC Science Co. Ltd.)을 사용하였으며,  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )과 Ni filter를 사용하여 40 kv/30 mA의 조건에서 scan speed:  $2^\circ/\text{min}$ , scan width: 0.02 degree의 일정 조건으로 10~50°의 2θ 범위에서 측정하였다. X-선회절분석시 내부표준물질 Si를 시료의 1 wt%가 되게 혼합하여 측정하였으며, X-선 회절 패턴의 선폭증가(line broadening)로부터 합성  $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 결정입자의 크기를 계산하였다.

주사전자현미경(SEM) 분석은 TOPCON社의 SM-300을 사용하였으며, 합성된 분말을 에탄올에 수 분 동안 초음파 분산 후, 실리콘 기판에 코팅, 상온에서 6 h 동안 건조하여 관찰용 시편을 제조하였다. 시편은 진공 하에서 90 초간 Au 코팅 한 후 입자의 형태 및 크기를 관찰하였다.

합성 분말의 질소 흡착/탈착 등온선 분석은 Micromeritics ASAP 2010을 이용하였다. 약 0.1 g의 분말을 질소 흡착/탈착 등온선 분석에 사용하였으며, 진공하에서 120°C, 6 h 동안 전처리 한 후 액체 질소(77 K) 온도에서 측정하였다. 이 등온선으로부터 BET 식을 이용하여 분말의 비표면적을 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

황산 제1철 수용액에서  $\text{Fe}^{2+}$  이온의 가수분해는 다음과 같이 진행되는 것으로 알려져 있다.<sup>14)</sup>



따라서 수용액 중에서 황산 제1철의 Fe<sup>2+</sup> 이온은 염기성 물질(OH<sup>-</sup>)의 첨가에 따라 Fe(OH)<sub>2</sub>의 형태의 침전물을 형성한다. 이 과정에서 Fe(OH)<sub>2</sub> 입자의 크기 및 형태는 Fe<sup>2+</sup> 이온, OH<sup>-</sup>의 농도, 가수분해시간, 반응 용액의 pH, 반응 온도, 용액 내 음이온의 종류 (예를 들면, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>) 및 음이온의 농도에 의해 좌우되게 된다. 또한 Fe(OH)<sub>2</sub>는 용액 중에 산소를 공급함에 따라 식 (2)와 같이 α-FeOOH로 전환 되며, 이때 α-FeOOH 입자의 특성은 Fe<sup>2+</sup>의 농도, 산소의 농도, 반응 용액의 pH 및 반응 온도 등에 의해 영향을 받는다.



초기 Fe<sup>2+</sup>의 농도가 α-FeOOH의 합성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 반응 온도 50°C, 가수분해 반응 4 h, 산화 반응 5 h의 고정된 조건에서 초기 Fe<sup>2+</sup>의 농도를 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0 M로 변화시키면서 합성하였다. Fig. 2에는 초기 Fe<sup>2+</sup>의 농도에 따른 X-선 회절 패턴을 도시하였다. 네 가지 농도 조건의 실험에서 모두 α-FeOOH 상이 주된 결정상으로 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 1.5 M와 2.0 M의 농도 조건에서는 단일상의 α-FeOOH가 얻어졌으며, 상대적으로 낮은 초기 농도 조건인, 0.5 M와 1.0 M의 경우 α-FeOOH 상과 함께 불순물로서 마그네타이트(magnetite) 상이 공존하는 것을 관찰 할 수 있다. 마그네타이트가 불순물상으로 혼재한다는 것은 Fe 이온의 산화상태가 2+와

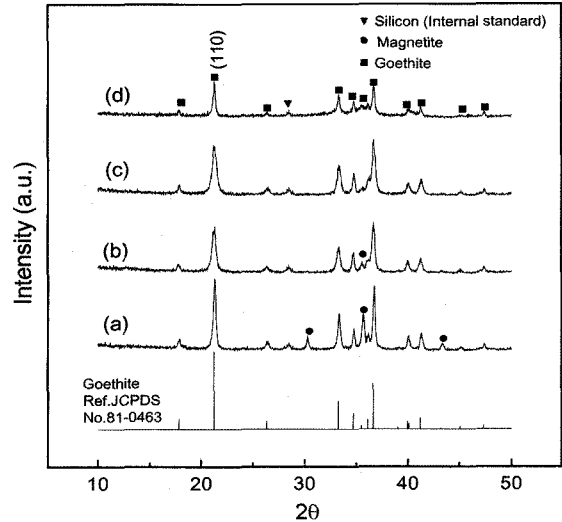


Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of the α-FeOOH as a function of the initial Fe<sup>2+</sup> concentration; (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5, and (d) 2.0 M, respectively.

3+가 공존한다는 의미로 산화 반응시 Fe<sup>2+</sup>에서 Fe<sup>3+</sup>로의 산화가 불충분하게 진행되었음을 나타낸다. 한편, α-FeOOH의 (110) 회절선의 X-선 선폭 증가로부터 Scherrer 방정식을 이용하여 계산된 합성된 괴타이트 나노 입자의 일차 결정 크기는 0.5 M 초기 농도에서 56 nm, 1.0 M에서 38 nm, 1.5 M에서 35 nm, 2.0 M에서 67 nm로 확인되었다 (Table 1).

Fig. 3에는 초기 Fe<sup>2+</sup> 농도를 변화시켜면서 합성한 α-

Table 1. Particle Characteristics of α-FeOOH Characterized by XRD, SEM, and BET

| Sample ID | Synthetic parameters       |                     |                      | SEM             |           |        | XRD          |                                 | BET                                 |                                  |                             |
|-----------|----------------------------|---------------------|----------------------|-----------------|-----------|--------|--------------|---------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
|           | Fe <sup>2+</sup> conc. (M) | Hydrolysis time (h) | Oxidation period (h) | Shape           | Size (nm) |        |              | Crystalline phase <sup>1)</sup> | Crystallite size (nm) <sup>2)</sup> | Surface area (m <sup>2</sup> /g) | Diameter (nm) <sup>3)</sup> |
|           |                            |                     |                      |                 | Width     | Length | Aspect ratio |                                 |                                     |                                  |                             |
| A         | 0.5                        | 4                   | 5                    | Spherical       | -         | 130    | -            | G + M                           | 56                                  | -                                | -                           |
| B         | 1.0                        | 4                   | 5                    | Spherical       | 75        | 105    | 1.4          | G + M                           | 38                                  | -                                | -                           |
| C         | 1.5                        | 4                   | 5                    | Spindle         | 60        | 125    | 2.1          | G                               | 35                                  | 99                               | 142                         |
|           |                            |                     |                      | Spherical       | -         | 65     | -            |                                 |                                     |                                  |                             |
| D         | 2.0                        | 4                   | 5                    | Irregular shape | -         | 130    | -            | G                               | 67                                  | -                                | -                           |
| E         | 1.5                        | 0                   | 5                    | Spindle         | 65        | 105    | 1.75         | G + M                           | 34                                  | -                                | -                           |
| F         | 1.5                        | 8                   | 5                    | Spindle         | 110       | 260    | 2.4          | G                               | 54                                  | -                                | -                           |
| G         | 1.5                        | 12                  | 5                    | Spherical       | -         | 115    | -            | G                               | 35                                  | -                                | -                           |
| H         | 1.5                        | 4                   | 10                   | Spindle         | 70        | 200    | 2.9          | G                               | 48                                  | 130                              | 108                         |
| I         | 1.5                        | 4                   | 15                   | Spherical       | -         | 85     | -            | G                               | 40                                  | 142                              | 99                          |

<sup>1)</sup>G : Goethite, M : Magnetite

<sup>2)</sup>Calculated by the Scherrer's formula from the (110) diffraction peak.  $d_{\text{hkl}} = 0.9\lambda / B \cdot \cos\theta$  ( $d_{\text{hkl}}$ : Miller indices of crystallite,  $\lambda$ : Wave length of Cu  $\alpha$  X-ray( $\text{\AA}$ ), B: Line broadening (radian))

<sup>3)</sup>Estimated from the specific surface area under the assumption that the particle shape are ideal sphere.  $D(\text{diameter}) = 6/\rho \cdot S_{\text{BET}}$ . ( $\rho=4.28 \text{ g/mL}$  for α-FeOOH)

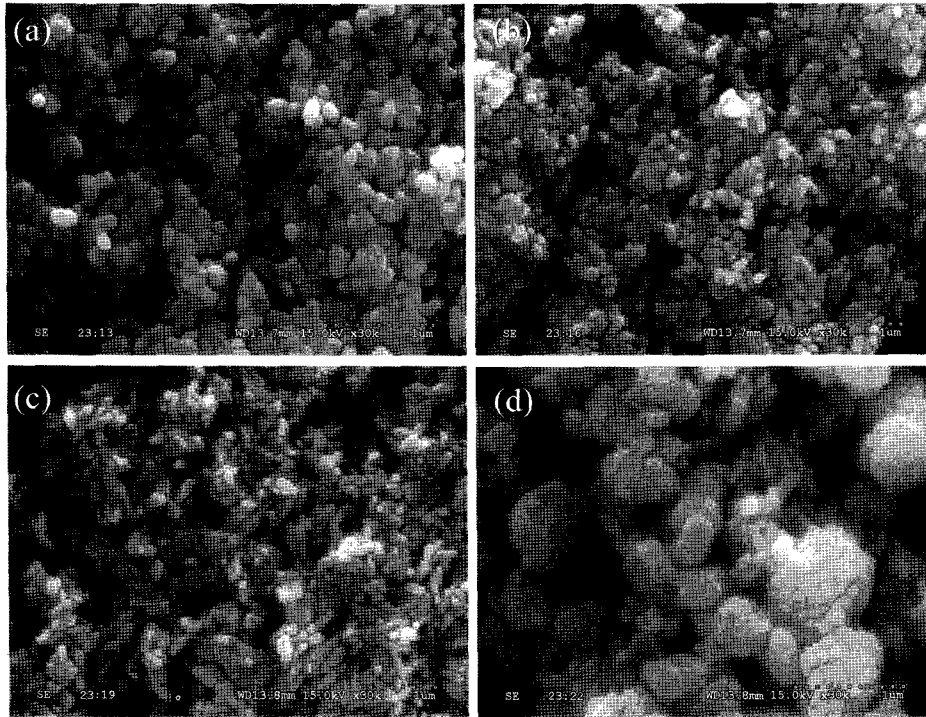


Fig. 3. SEM images of the  $\alpha$ -FeOOH as a function of the initial  $Fe^{2+}$  concentration; (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5, and (d) 2.0 M, respectively.

FeOOH의 SEM 사진을 도시하였다. 0.5 M의 초기 농도 조건에서 합성한  $\alpha$ -FeOOH 입자(a)는 130 nm 정도의 크기를 갖는 구형에 가까운 입자 모양으로 관찰되었으며, 1.0 M의 경우(b) 전반적으로 구형에 가까운 형태를 나타내었으며 부분적으로 방추형으로 성장한 입자가 관찰되었다. 입자의 크기는 평균 105 nm로 0.5 M의 경우에 비해 약간 작은 입자로 구성되어 있음을 관찰할 수 있다. 또한 1.5 M의 실험 조건에서 합성한  $\alpha$ -FeOOH 입자(c)의 경우 입자의 형태는 구형보다는 방추형을 나타내며, 폭 60 nm, 길이 125 nm, 장경비(aspect ratio) 2.1 정도의 비교적 균일한 입자로 구성되어 있음을 알 수 있다. 초기  $Fe^{2+}$  농도가 상대적으로 고농도인 2.0 M의 조건에서 합성된  $\alpha$ -FeOOH(d)는 65 nm의 미세한 구형 입자와 130 nm의 크기를 갖는 기둥형(Columnar shape) 입자가 심하게 응집되어 있는 형태로 관찰되었다. SEM 사진 분석 결과,  $Fe^{2+}$  이온의 초기 농도에 따라 형성된  $\alpha$ -FeOOH의 입자 형태, 크기 및 입도 분포가 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 또한 초기  $Fe^{2+}$  이온의 농도가 1.5 M일때 입도 분포가 균일하고 뚜렷한 방추형 모양을 갖는  $\alpha$ -FeOOH 입자가 합성됨을 확인 할 수 있다.

$\alpha$ -FeOOH 합성에서 가수분해 반응 시간이  $\alpha$ -FeOOH의 결정상, 입형 및 입도에 미치는 영향을 고찰하기 위해서, 초기  $Fe^{2+}$  농도 1.5 M, 산화반응 시간은 5 h으로 고정시킨 조건에서, 가수분해 반응 시간을 0, 4, 8 및 12 h로 변화시키면서 합성하였다. Fig. 4에는 가수분해 시간에 따른

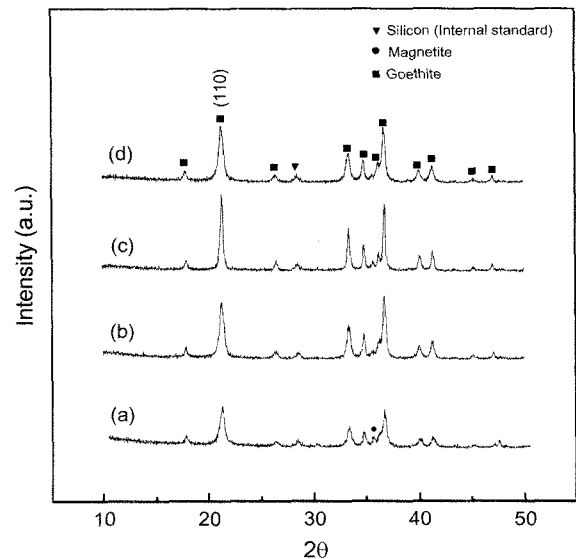


Fig. 4. Powder X-ray diffraction patterns of the  $\alpha$ -FeOOH depending upon the aging period during hydrolysis process; (a) 0, (b) 4, (c) 8, and (d) 12 h, respectively.

-FeOOH 분말의 X-선 측정 결과를 도시하였다. 가수분해 반응 0 h, 즉 원료의 혼합만이 이루어진 경우만 약간의 마그네타이트 상이 불순물로 관찰되었으며, 나머지 경우는 모두 단일상의  $\alpha$ -FeOOH가 생성되었음을 확인 하였다. 이것은 가수분해반응이 초기 4 h 이내에 비교적 빠르게 완료됨을 의미하는 결과로 해석할 수 있다. X-선 회절 패턴

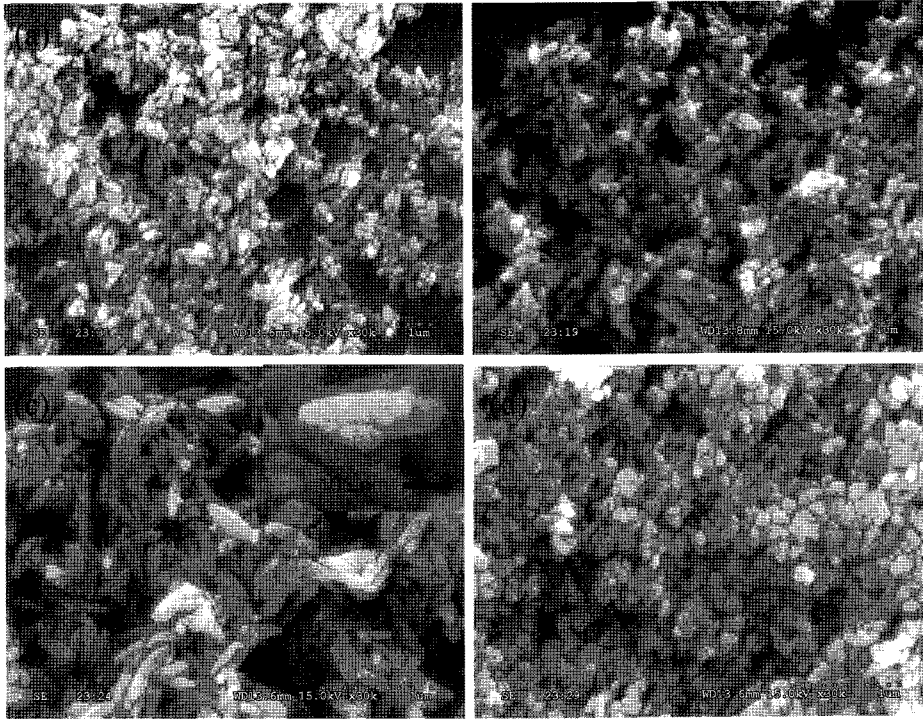


Fig. 5. SEM images of the  $\alpha$ -FeOOH depending upon the aging period during hydrolysis process; (a) 0, (b) 4, (c) 8, and (d) 12 h, respectively.

의 선폭 증가로부터 계산한 결정입자의 크기(Table 1)는 34에서, 54 nm로 초기 8 h까지는 시간에 따라 결정입자의 크기가 커지는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향은 SEM 사진(Fig. 5)에서도 관찰되었다.

Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 초기에는 가수분해 반응시간이 길어짐에 따라 방추형의 입자 모양이 좀 더 선명하게 관찰되며, 이에 따라 단일 입자의 크기와 장경비도 증가함을 볼 수 있다. 가수분해 반응 시간이 8 h인 경우(c) 비교적 일정한 형태의 방추형 입자가 균일하게 분포되어 있음을 관찰할 수 있다. 그러나, 이 방추형 입자를 확대해 자세히 관찰해 보면((c). Inset) 단결정 입자가 아니라 30~50 nm의 미세한 입자가 방추형 모양의 응집상을 이루고 있음을 관찰할 수 있다. 이 결과는 X-선 선폭 증가로부터 계산된 일차 입자의 크기와도 잘 일치함을 알 수 있다(Table 1). 가수분해 시간이 12 h의 경우(d) 방추형 대신 구형에 가까운 응집체의 형성이 관찰되는데 이것은 방추형 모양의 응집상을 형성하고 있던 일차결정입자들의 반응과정에서 분해, 구형으로 재응집이 일어나기 때문인 것으로 해석된다.

$\alpha$ -FeOOH 합성과정에서 산화반응 시간이  $\alpha$ -FeOOH 입자의 입형, 입도 및 분포에 미치는 영향을 고찰하기 위해 초기  $\text{Fe}^{2+}$  농도 1.5 M, 가수분해 반응 시간 4 h로 고정하고, 산화반응 시간을 5, 10 및 15 h로 변화시키면서  $\alpha$ -FeOOH 분말을 합성하였다. 합성된 분말의 X-선 회절 분

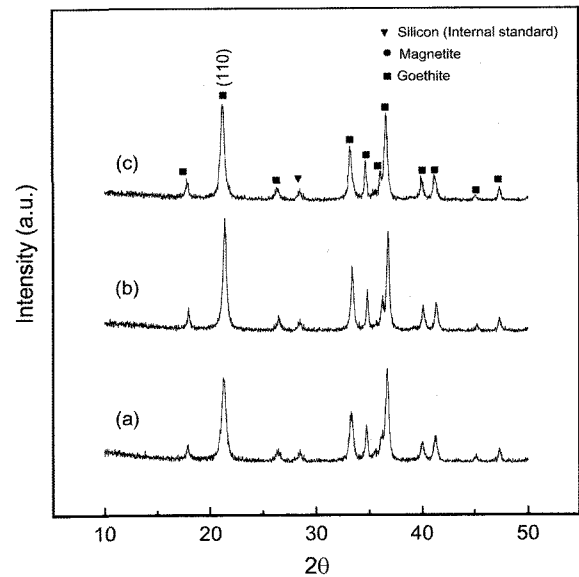


Fig. 6. Powder X-ray diffraction patterns of the  $\alpha$ -FeOOH depending upon the aging period during oxidation process; (a) 5, (b) 10, and (c) 15 h, respectively.

석 결과 결정상은 산화반응 시간에 관계없이 모두 단일상의  $\alpha$ -FeOOH임이 확인되었다(Fig. 6). X-선 회절 패턴의 선폭 증가(Table 1)로부터 계산된 결정입자 크기는 산화 반응 시간에 따라 35~48 nm의 범위로 시간에 따라

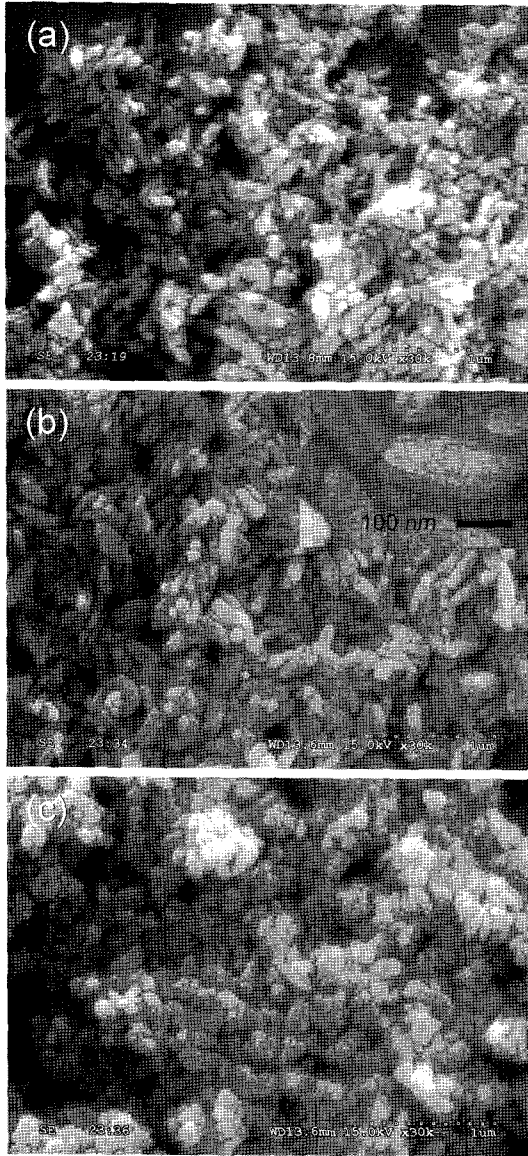


Fig. 7. SEM images of the  $\alpha$ -FeOOH depending upon the aging period during oxidation process; (a) 5, (b) 10, and (c) 15 h, respectively.

큰 차이를 보이지는 않았다. Fig. 7에는 산화반응 시간을 변화시키면서 합성한 분말의 SEM 사진을 도시하였다. 반응 시간이 5 h인 경우(a), 폭 60 nm, 길이 125 nm 정도의 방추형 입자가 주로 관찰되었으며, 10 h의 산화반응 시간에서는(b) 폭 70 nm, 길이 200 nm 정도의 방추형 입자가 관찰되어 입자의 크기가 시간에 따라 성장하였음을 관찰할 수 있다. 그러나 이 경우도 관찰되는 방추형 입자가 단결정성 입자라기 보다는 작은 방추형 또는 구형 입자가 응집되어 나타나는 것으로 관찰된다(b), inset). 즉, 반응시간에 따른 입자의 성장은 작은 일차 입자들의 입자간 병합(interparticle coalescence)에 의하여 발생하는 것

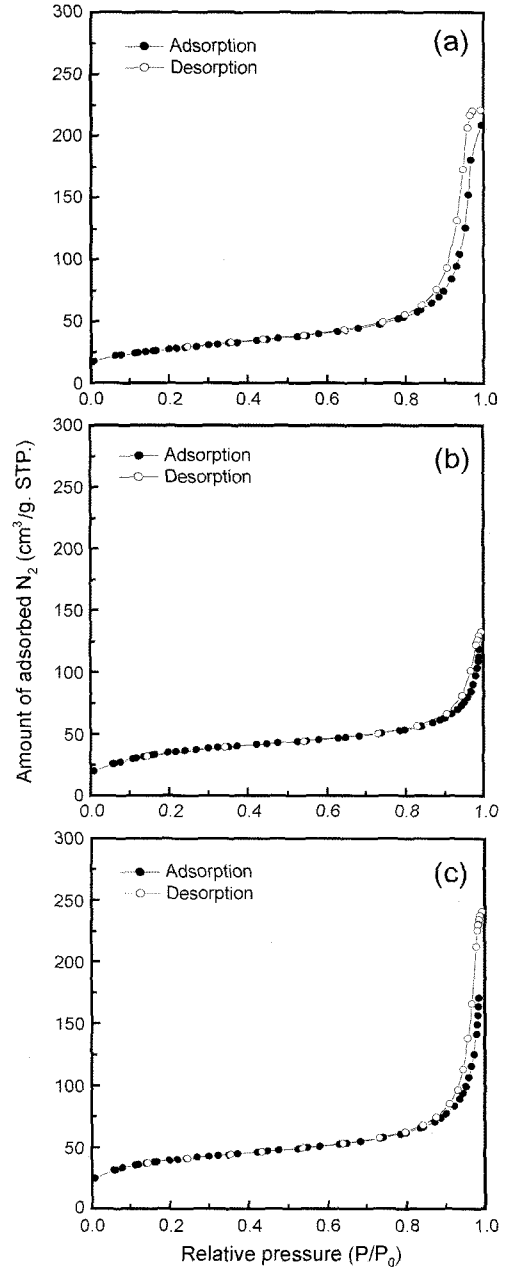


Fig. 8. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the  $\alpha$ -FeOOH depending upon the aging period during oxidation process; (a) 5, (b) 10, and (c) 15 h, respectively.

로 해석할 수 있다. 이것은 X-선 선폭 증가로부터 계산된 일차 결정입자의 크기로 부터도 확인할 수 있는데 (Table 1), 선폭 증가에 의한 결정의 크기는 35~50 nm 정도로 산화반응 시간에 따라 크게 변화가 없음을 볼 수 있다. 한편, 산화 반응시간이 15 h인 경우(c), 방추형 입자를 구성하고 있던 미세 입자들이 개개의 입자로 해체되어 구형에 가까운 형태의 응집체를 이루고 있음을 관찰할 수 있다.

Fig. 8에는 산화반응 시간에 따른 질소 흡착-탈착 등온선을 도시하였다. 전체적인 등온선 형태는 특이한 미세동공(micropore)이나 메소동공(mesopore)이 없는 비다공성 특성을 나타내는 Type II의 곡선을 나타낸다.<sup>15)</sup> BET 비표면적을(Table 1) 보면 시간에 따라 99 m<sup>2</sup>/g, 130 m<sup>2</sup>/g, 142 m<sup>2</sup>/g으로 조금씩 증가함을 보이는데, 특히 반응 시간이 10 h에서 15 h으로 길어지면서 나타나는 급격한 입자의 형태의 변화에는 크게 상관없이 BET 비표면적은 130 m<sup>2</sup>/g에서 142 m<sup>2</sup>/g으로 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 나타나 방추형 입자의 모양이 작은 일차 결정 입자의 응집체 형태로 구성되어 있음을 나타내는 결과로 해석될 수 있다. 한편, 일차 결정 입자를 구형으로 가정하고, BET 비표면적으로 계산된 결정입자의 크기를 비교해 보면(Table 1), 시간이 경과함에 따라 큰 차이는 아니지만 결정의 크기가 조금씩 감소함을 확인 할 수 있다.

#### 4. 결 론

저가의 원료인 황산 제1철(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)을 이용하여 습식합성법을 통해 나노크기의 방추형의 괴타이트( $\alpha$ -FeOOH) 입자를 합성하였다. 또한 초기 Fe<sup>2+</sup> 농도와 가수분해 반응 시간 및 산화 반응 시간을 변화시키며, 반응 변수의 괴타이트의 결정상, 입자모양 및 크기에 미치는 영향을 고찰하였다. 연구결과 초기농도 1.5 M, 가수분해 시간 4 h, 및 산화반응 시간 10 h인 경우 가장 효과적으로 방추형 모양을 갖는 결정상 괴타이트를 합성 할 수 있었으며, 이때 입자의 평균 크기는 폭 70 nm, 길이 200 nm 및 장경비는 2.9로 관찰되었다. 또한, 가수분해 및 산화반응을 통해 합성된 입자는 30~50 nm의 미세한 일차결정 입자가 방추형의 응집상을 이루고 있음을 확인 할 수 있었고, 일정시간 이상의 반응시간에서는 응집상을 이루고 있던 일차 입자들이 개개의 입자로 해체되어 다른 입자 형태의 응집상으로 전환됨을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

이 연구는 2005년 중소기업 기술 혁신 개발사업 지원에 의해 일부 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. K. J. Klabunde (ed), *Nanoscale Materials in Chemistry*, A John Wiley & Son Inc, New York, 2001.
2. J. H. Adair, T. Li, T. Kido, K. Havey, J. Moon, J. Mecholsky, A. Morrone, D. R. Talham, M. H. Ludwig, and L. Wang, "Recent Developments in the Preparation and Properties of Nanometer-Size Spherical and Platelet-Shaped Particles and Composite Particles," *Mater. Sci. Eng.*, **R23** 139-242 (1998).
3. A. P. Alivisatos, P. F. Barbara, A. W. Castlemen, J. Chang, D. A. Dixon, M. L. Klein, G. L. Mclendon, J. S. Miller, M. A. Ratner, P. J. Rossky, S. I. Stupp, and M. E. Thompson, *Adv. Mater.*, **16** 1297-336 (1998).
4. Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, and Y. Lu, "Monodispersed Colloidal Spheres; Old Materials with New Applications," *Adv. Mater.*, **10** 693-713 (2000).
5. J. H. Adair and E. Suvaci, "Morphological Control of Particles," *Curr. Opin. Colloid & Inter. Sci.*, **5** 160-67 (2000).
6. W. M. Sigmund, N. S. Bell, and L. Bergstron, "Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [7] 1557-74 (2000).
7. A. Sayari, M. Jaroniec, and T. J. Pinnavia (eds), *Nanoporous MaterialsII*, Elsevier, Tokyo, 2000.
8. W. R. Moser (ed), *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials*, Academic Press, New York, 1996.
9. P. Li, D. E. Miser, S. Rabiei, R. T. Yadav, and M. R. Hajaligol, "The Removal of Carbon Monoxide by Iron Oxide Nanoparticles," *Appl. Catal. B.*, **43** 151-62 (2003).
10. Z. Feng, J. Zhao, E. Huggins, and G. P. Huffman, "Agglomeration and Phase Transition of a Nanophase Iron Oxide Catalyst," *J. Catal.*, **143** 510-19 (1993).
11. J. S. Walker, G. I. Straguzzi, W. H. Manogue, and G. C. A. Schuit, "Carbon Monoxide and Propene Oxidation by Iron Oxides for Auto-Emission Control," *J. Catal.*, **110** 298-309 (1993).
12. A. Loaiza-Gil, B. Fontal, F. Rueda, J. Mendialdua, and R. Casanova, "On Carbonaceous Deposit Formation in Carbon Monoxide Hydrogenation on a Natural Iron Catalyst," *Appl. Catal. A.*, **177** 193-203 (1999).
13. T. Imai, Y. Fujii, T. Nakai, and Tanaka, "Combustion Properties of Polyethylene Added Iron Oxide," pp. 1-18 in *Proceedings of the 1st ISFR'99*, Sendai Japan, 1999.
14. C. F. Baes and R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of cations*, pp. 226-237, John Wiley & Sons, Toronto, 1976.
15. S. Lowell and J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, pp. 11-13, Chapman & hall, 1991.