Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 29, No. 9, pp. 552-558 September 2016
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.9.552
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

Goethite의 합성 및 형상제어

최현빈, 전명표[a], 전승엽, 황진아
한국세라믹기술원 나노융합소재센터

Synthesis and Shape Control of Goethite Nano Particles

Hyun-Bin Choi, Myoung-Pyo Chun[a], Seung-Yeop Chun, and Jin-Ah Hwang
Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Advanced Materials Convergence Division, Jinju 52851, Korea

(Received July 8, 2016; Revised August 16, 2016; Accepted August 23, 2016)

Abstract: Goethite, α-FeOOH have various applications such as absorbent, pigment and source for magnetic materials. Goethite particles were synthesized in a two step process, where $Fe(OH)_2$ were synthesized in nitrogen atmosphere using $FeSO_4$ as a raw material in the first process, and after that acicular goethite particles were obtained in an air oxidation process of $Fe(OH)_2$ in highly alkaline aqueous solution. Their phase and microstructure were investigated with XRD and FE-SEM. It was found that the morphology of goethite and the ratio of length-to-width (aspect ratio) of acicular goethite are dependent on the some factors such as R value (OH^-/Fe^{2+}), air flow rate and pH conditions. In particular, R value has the strongest influence on the synthesized goethite morphology. It is considered that the optimal value R is 4.5 because X-ray diffraction peaks of goethite have the highest intensity at that value. Morphology of goethite particles was controlled by air flow rates, showing that their size and aspect ratio are getting smaller and decrease, respectively as air flow rate increases. The largest goethite particle obtained is about 1,500 nm in length and 150 nm in diameter.

Keywords: Goethite, Aspect ratio, Air flow rate, pH, Synthesis

1. 서 론

Goethite(α-FeOOH)는 철의 수산화 광물로서 황색의 안료로 주로 사용되어 왔으며, 종횡비가 큰 침상형의 구조로 인하여 비표면적이 크고, 중금속 등에 대한 강한 친화력으로 인하여 환경 분야 응용을 연구도 진행되어 지고 있다 [1]. 한편, 페라이트 합성원료로 goethite를 이용할 수 있다. 침상형을 가지는 goethite는 crystal anisotropy, shape anisotropy 중 침상형태의 장축으로 자화가 용이하여 shape anisotropy를 가진다. Shape anisotropy을 높여 포화자화 값이 우수한 페라이트를 합성하고자 하는 연구가 이루어지고 있다 [2-5].

Goethite의 합성을 주원료인 Fe는 염화물 또는 질화물이 주로 사용되며, Fe^{2+} 수산화에 의한 $Fe(OH)_2$ 침전 및 $Fe(OH)_2$의 산화에 의해 합성된다. 합성 변수로는 합성온도, 반응시간 및 산화 조건 등이 있다 [6-10]. 또한, 반응물질의 비율인 R= $[OH^-]/[Fe^{2+}]$, pH 그리고 Fe 이온 농도도 goethite의 합성 및 형상에 크게 영향을 미친다.

a. Corresponding author; myoungpyo@kicet.re.kr

Copyright ©2016 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$ (1)

$Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow FeOOH + OH^-$ (2)

본 연구에서는 출발원료로 chloride 또는 nitride가 아닌 황화물 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$을 사용하고, 수산화철 $Fe(OH)_2$의 산화를 촉진하기 위하여 용기의 바닥에서 산소를 균일하게 투입할 수 있는 노즐을 이용하여 goethite(α-FeOOH)를 합성하고 형상을 제어하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 Goethite 합성 방법

그림 1과 2는 각각 goethite 합성공정 및 합성장치의 모식도를 보여준다. 먼저 증류수를 1 L의 3구 플라스크 반응 용기에 채운 뒤 N_2 가스를 1시간 정도 흘려주어 용액 내의 산소를 제거하였다. 만일 air 분위기에서 $Fe(OH)_2$ 석출 반응을 유도한 경우에는 OH^-와 Fe^{2+}의 반응에 의한 $Fe(OH)_2$ 의 중간 생성물의 형성보다도 Fe^{2+}이온이 반응 용기 내의 산소와 반응하여 Fe_3O_4 (magnetite)와 같은 이차상을 생성할 수 있으므로 합성물에 goethite 이외에 다수의 이차상이 발생될 수 있다 [1,6,8]. 따라서, 반응용액 내에 가스를 균일하게 투입하기 위하여 유리관의 노즐을 제작하여 사용하였다.

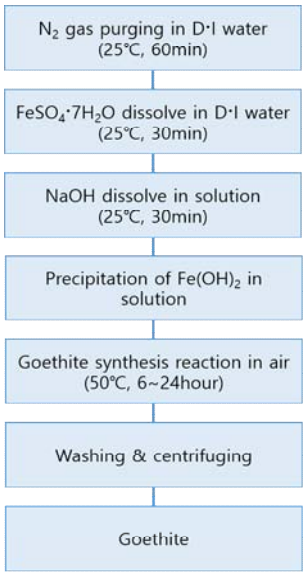

Fig. 1. Synthesizing process of goethite particles.

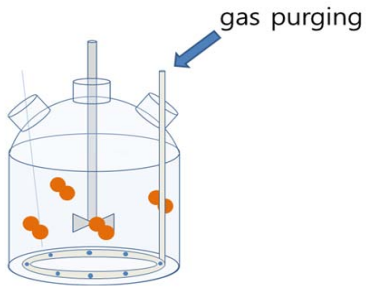

Fig. 2. Schematic diagram of the apparatus for synthesis of goethite particles.

Fe의 출발원료인 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (sigma aldrich)를 질소 분위기 하에서 증류수에 30분가량 교반하여 충분히 용해시킨다. 이후 pH 조절을 위하여 일정량의 NaOH 수용액을 반응 용기에 첨가하고 2시간 반응시키면 반응용액의 색상이 옅은 하늘색으로 변하며 $Fe(OH)_2$가 생성된 것을 의미한다. 이후 $Fe(OH)_2$를 산화시켜 goethite를 합성하기 위하여 그림 2의 반응용기에서 보이듯이 공기 주입 유리관 노즐에 공기를 투입하면서 50℃의 합성 온도에서 6~24시간 동안 교반하여 반응을 완성하였다. 반응이 완료된 용액은 원심분리기를 사용하여 3,000 rpm으로 5분 동안 원심 분리하여 입자를 수거하였다. 이후 박스형 건조기에서 50℃에서 24시간 동안 건조하였다.

2.2 특성평가

합성된 goethite 분말은 응집 현상을 줄이고 균질한 입도 분포를 얻기 위하여 유발에서 약 30분가량 분쇄하였다. Goethite의 상합성은 X-ray 회절기(D/max 2,200 V/PC, Rigaku Co., Japan)를 사용하여 4°/min.의 스캔 속도로 측정하였으며, 정성분석은 Rigaku Jade 프로그램을 사용하여 진행하였다. Goethite 입자의 형상은 FE-SEM (JSM-6710F, Joel, Japan)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 R(OH^-/Fe^{2+}) 값의 영향

R값은 철이온과 수산이온 농도의 비율 즉, R=$(OH^-)/(Fe^{2+})$로 나타낸다. 본 실험에서는 R값을 R= 1, 4.5, 9의 3가지 조건에서 합성을 실시하였다.

Table 1. Synthesizing conditions of goethite particles: R= 1, 4.5, and 9.

R (OH^-/Fe^{2+})	pH	NaOH (mol)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (mol)	Air flow rate (ml/min)	Reaction time (hr)
1	7.2	0.25	0.2144	100	24
4.5	13.0	1.0	0.2144	100	24
9	12.2	2.0	0.2144	100	24

Table 2. Crystallite sizes of goethite particles: R = 1, 4.5, and 9.

R(OH^-/Fe^{2+})	R1	R4.5	R9
Cu wavelength(Ang)	1.54056	1.54056	1.54056
Peak width(FWHM)	0.37211	0.32798	0.36129
Peak position(degrees)	21.0331	21.08585	21.14035
Crystallite size(nm)	22.69 nm	25.74 nm	23.37 nm

Table 3. Synthesizing conditions (reaction time, air flow rate) of goethite particles.

	Time(H)	6 H	24 H
R= 4.5	Air flow rate	500 cc/min.	500 cc/min.
		100 cc/min.	100 cc/min.

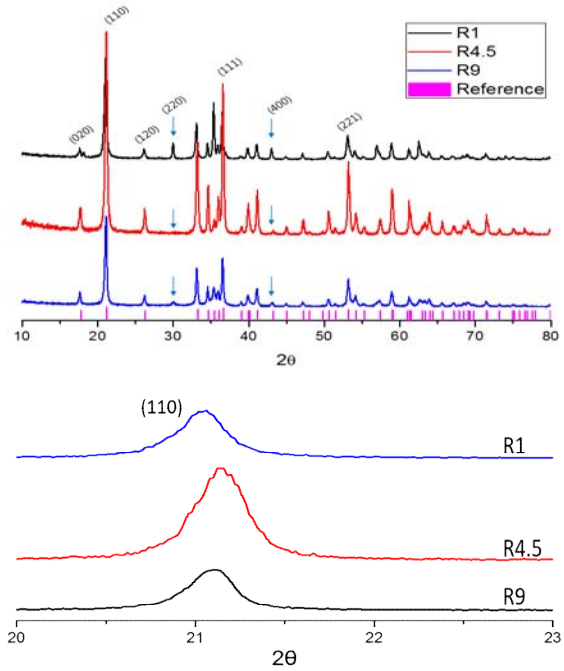

Fig. 3. XRD patterns of goethites synthesized at three different R-values.

표 1은 goethite 합성에 사용된 조성 및 합성조건을 나타낸다. R값의 조절은 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$의 함량은 고정한 상태에서 NaOH 함량을 변화시켜 이루어졌다. Goethite의 합성은 그림 1의 모식도에 따라 N_2가스를 100 ml/min. 속도로 흘려주면서 증류수에 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 시약을 투입하고 30분간 용해시킨 후, NaOH 수용액을 첨가하여 다시 2시간 반응시켰다. 이때 용액이 무색에서 옅은 하늘색으로 색상이 바뀌면 중간 생성물인 $Fe(OH)_2$가 합성되어 반응을 종료시킨다. 이후 중간 생성물인 $Fe(OH)_2$로부터 goethite을 합성하기 위하여 공기 주입 유리관을 통하여 100 ml/min. 속도로 공기를 용액 내에 흘려주면서 24시간 동안 반응시켜 황색의 goethite 침전물을 얻었다. 이때 합성은 50°C의 용액 온도에서 실시하였다.

표 3은 R값에 따른 XRD 패턴의 변화를 보여준다. R값에 관계없이 모든 조건에서 goethite phase에 일치하는 peak을 보여주고 있다. 한편, R1과 R9 조건에서 합성된 분말의 경우에는 goethite peak 이외에 2 θ= 30°, 42.5°에서 이차상인 magnetite (Fe_3O_4) peak (220), (400)가 관찰되고 있다. pH가 중성인 R1의 경우 2 θ= 30°에서 이차상인 magnetite peak이 크게 나타났으며 pH가 강알칼리인 R9의 경우에는 미세하게 magnetite의 peak을 볼 수 있으나, R4.5에서는 이차상의 magnetite peak이 거의 관찰되지 않았다.

pH가 거의 중성인 R1의 경우 초기 $Fe(OH)_2$ 석출 과정에서 OH^- 부족에 의해 Fe^{2+}가 미반응 상태로 남아 산화 분위기 제어 시 magnetite 석출에 영향을 주었을 것으로 예상된다. R9의 경우 수용액 내의 OH^- 과포화로 인해 용존 산소량이 급격히 감소하였을 것으로 판단되며 그 결과 식 (2)에 의한 goethite의 합성이 완전히 일어나지 않고 소량의 Magnetite가 생성된 것으로 사료된다 [8].

그림 3은 2 θ= 21° 부근에서 goethite의 main peak을 R값에 따른 multiple plot으로 보여준다.

$$Xs = 0.9\ \lambda\ /\ (FWHM \times \cos\theta) \quad (1)$$

식 (1) Scherr's eq에서 Xs (crystallite size [nm]); λ (λ=0.15406 nm for Cu Kα radiation); FWHM (main peak의 반폭 차 값[rad]); θ (main peaks 위치[°])를 나타낸다.

표 2는 식 (1)의 Scherr's eq을 통하여 각 R값에 따라 결정입자의 크기를 계산하였다. 결정입자의 크기가 크면 결정화도가 높다고 할 수 있다. XRD 패턴의 peak broadening을 통하여 결정입자의 크기를 계산할 때 R= 4.5일 때가 결정입자의 크기가 25.74 nm로 크게 나타남을 알 수 있다.

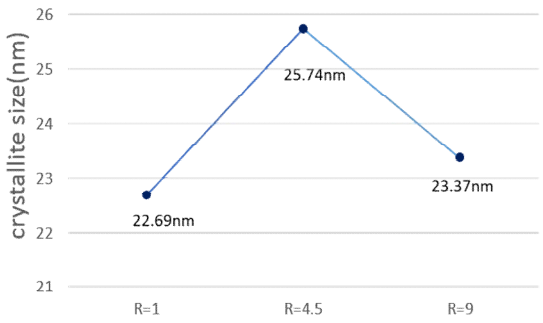

Fig. 4. Crystallite sizes of goethite particles: R= 1, 4.5, and 9.

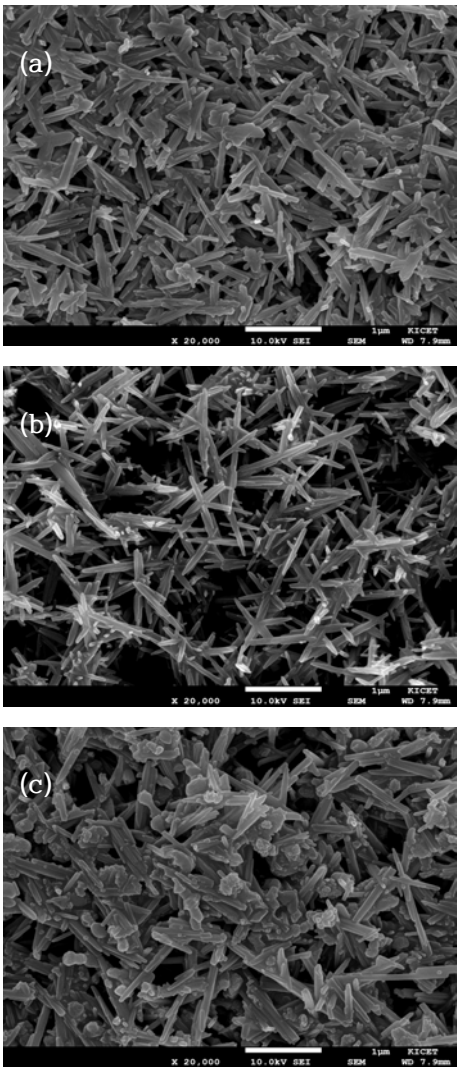

Fig. 5. FE-SEM images of goethite. (a) R= 1, (b) R= 4.5, and (c) R= 9.

그림 4는 R값에 따른 결정 입자의 크기를 비교하였다.

그림 5의 FE-SEM 미세구조 사진을 통해 확인하였다. R= 4.5의 조건에서 불순물이 적고 결정화도가 높은 rod형 goethite 입자를 얻을 수 있었다. 반면 R= 1, 9 조건에서는 침상의 goethite 이외에 둥근 형태와 뭉쳐있는 입자들을 다수 발견할 수 있었다.

Fe-SEM을 통해 입자를 관찰한 결과 (b) R4.5의 경우 상대적으로 (a) R1과 (c) R9 조건보다 결정화도가 높고 이차상이 없는 침상형의 goethite 입자를 얻을 수 있었다. 이차상인 magnetite는 중간상인 $Fe(OH)_2$ 핵형성 후 미반응 Fe^{2+}이온의 산화에 의한 것으로 보인다. 따라서 반응 식 (1)을 만족하기 위해서는 R= 2, 즉 OH^- 이온은 Fe^{2+}이온보다 2배 이상 많아야 한다.

3.2 합성 시간에 따른 goethite 합성

합성시간에 따른 goethite의 형상 변화를 관찰하기 위하여 표 3에서 나타나듯이 R= 4.5로 고정하고, 공기의 유량을 100 cc/min.과 500 cc/min.에서 각각 6시간과 24시간으로 반응시간을 달리하여 goethite 합성 상태를 조사하였다.

그림 6의 XRD pattern 분석 결과 6시간 100 cc/min의 조건의 경우 이차상 magnetite peak가 나타났다. 24시간 동안 합성한 goethite는 산화 조건에 관계없이 황색의 침전물을 얻을 수 있었다. 6시간 합성한 goethite는 500 cc/min의 조건에서만 황색의 침전물을 얻었으며 100 cc/min 조건에서 검정색 침전물을 얻었다.

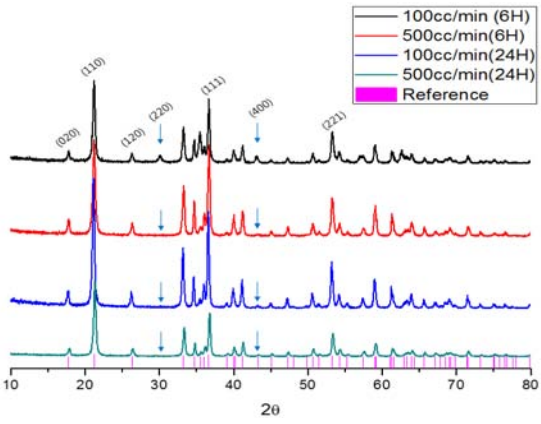

Fig. 6. XRD Patterns of goethite particles synthesized at four different conditions (air flow rate, reaction time).

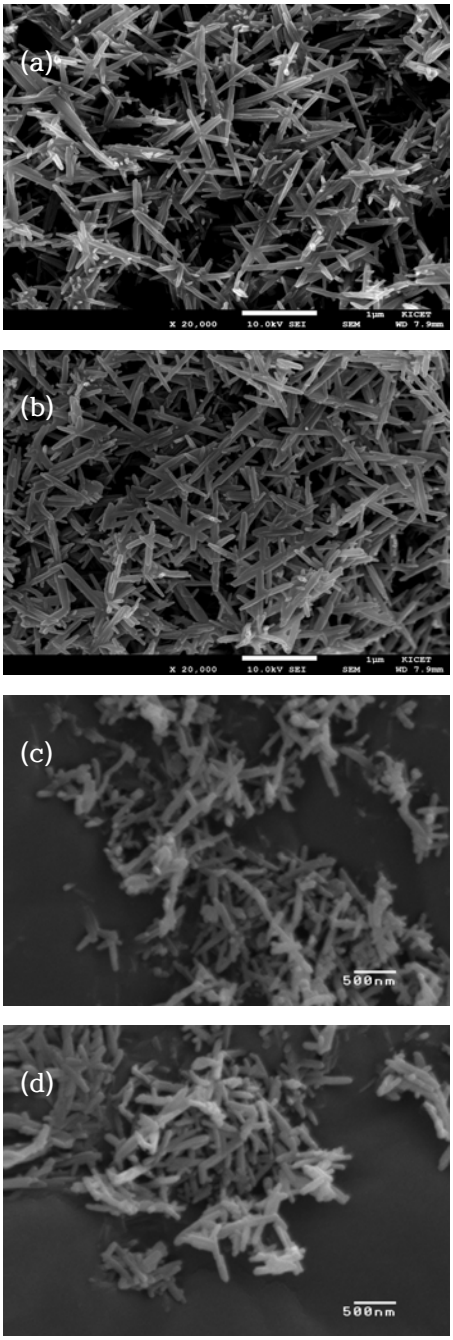

Fig. 7. FE-SEM images of goethite particles synthesized at four different conditions (reaction time, air flow rate): (a) 24 H, 100 cc/min., (b) 24 H, 500 cc/min., (c) 6 H, 100 cc/min., and (d) 6 H, 500 cc/min.

그림 7에서 Fe-SEM image를 살펴 본 결과 강한 산화 분위기(air flow rate 500 cc/min)의 경우 짧은 합성 시간에도 rod 형태의 goethite를 얻을 수 있었다. 반면 상대적으로 약한 산화 분위기(air flow rate 100 cc/min)의 경우 합성시간이 짧을 때는 둥근 입자 형태의 불순물들이 다수 석출되었다. 한편 강한 산화 분위기에서 24시간 합성한 (b)의 경우 입자들이 뭉쳐 있는 현상을 볼 수 있었는데 합성이 완료된 goethite 입자는 계속해서 자라지 않고 주변 입자들과 응집현상이 발생하는 것으로 생각된다.

3.3 Air flow rate에 따른 Goethite 입자

우리는 R 값과 합성 시간 그리고 산화 조건에 따라 goethite 합성에 대한 메커니즘을 규명할 수 있었다. 최종적으로 입자의 형상, 크기 및 종횡비 제어를 위하여 R= 4.5, 24시간의 조건에서 다양한 산화 속도 (air flow rate 10, 40, 100, 500 cc/min)의 통제 하에 goethite를 합성하였다. 합성 결과 이차상이 없는 goethite를 얻을 수 있었으며 XRD 분석 결과를 그림 8에 나타내었다. 느린 산화 속도일수록 peak intensity는 강하게 나타났다.

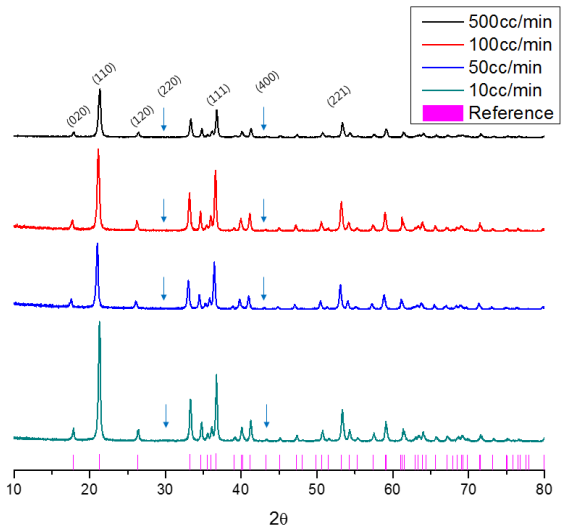

Fig. 8. XRD pattern of goethite at four different conditions (reaction time, air flow rate).

XRD 분석 결과를 토대로 느린 산화 조건일수록 goethite 입자의 결정화도가 좋을 것으로 예상되었다. 중간 정도의 산화 속도에서는 차이가 미미하였으며 빠른 산화 조건일 경우 가장 결정화도가 낮을 것으로 보

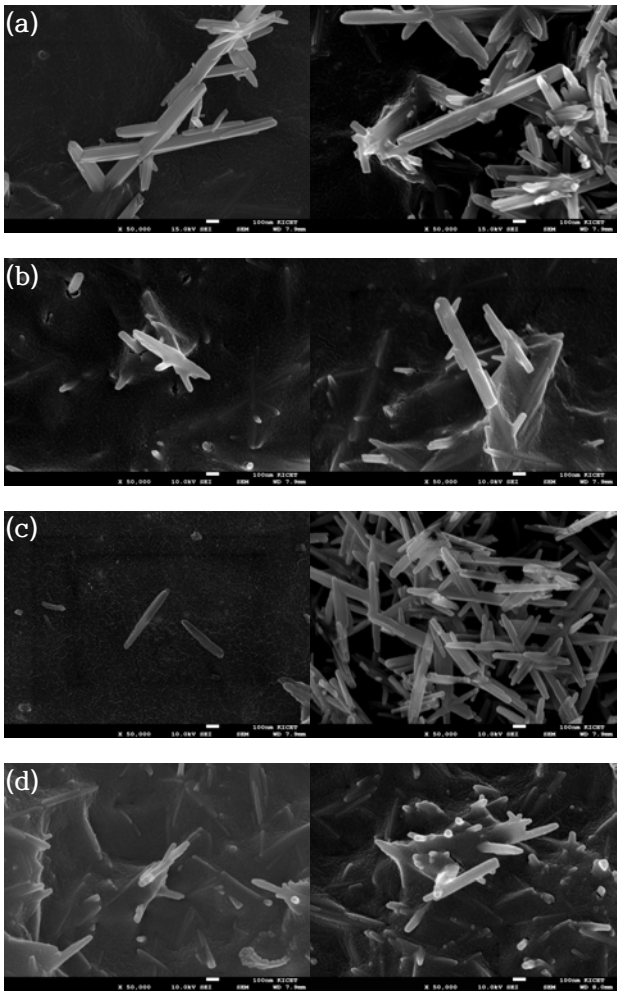

Fig. 9. FE-SEM images of goethite particles synthesized at four different air flow rates for a reaction time of 24 hours: (a) 10 cc/min., (b) 50 cc/min., (c) 100 cc/min., and (d) 500 cc/min.

Table 4. Aspect ratio (length to width ratio) of goethite particles synthesized at four different air flow rates.

Air flow rate (cc/min.)	Length (nm)	Width (nm)	Aspect ratio (L/W)
10	800~1,500	100~150	8.0~10.0
50	650~800	60~150	5.3-10.8
100	400~750	60~100	6.7-7.5
500	400~500	60~80	6.3-6.7

인다. 이는 그림 9의 Fe-SEM image 분석 결과로 확인하였는데 (a) 10 cc/min (24 Hour) 조건에서 입자는 가장 크게 나타났으며 (d) 500 cc/min (24 Hour) 조건에서 가장 작은 입자를 얻었다. 또한, (d) 조건은 결정 입자들이 뭉쳐 있는 형태가 많았으며 그로 인해 순수한 rod 형태의 goethite를 찾아보기 힘들었다. 각 조건의 길이와 폭의 평균치와 ratio를 표 4에 정리하였다.

Fe-SEM image를 통해 관찰 하였듯 느린 산화 분위기에서 입자 크기는 가장 큰 수준으로 나타났으며 강한 산화 분위기에서 합성된 goethite 입자는 점점 크기가 작아지는 것을 알 수 있었다.

또한, 표 4에서 보이듯이 종횡비도 감소함을 나타내었다. Goethite는 자성원료로서 많이 쓰이며 특히, 고순도의 결정화도가 높은 goethite를 원료로 하는 침상형의 페라이트의 경우 기존 구형 입자를 가지는 페라이트에 비해 자기 이방성이 뛰어난 경향을 보인다. 그 중 침상형의 goethite는 장축 방향으로 자화가 용이한 shape anisotropy를 가진다. 따라서 종횡비가 증가함에 따라 포화 자화값이 높아짐을 보여준다 [11]. 또한 일축 배열을 통해 높은 결정자기 이방성과 더불어 소결밀도를 높여 포화 자화값을 높일 수 있다 [12].

본 연구로 고순도의 결정화도가 높은 goethite를 얻었고 이를 원료로 우수한 포화 자화값의 ferrite 합성이 가능하다.

4. 결 론

본 연구에서는 $R(OH^-/Fe^{2+})$값 합성시간 그리고 air flow rate 3가지 변수의 상관관계를 통해 합성을 진행하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. R값이 2 이상이고 pH 12 이상의 강염기 조건에서 $Fe(OH)_2$ 결정의 석출 후 산화 과정을 거쳐 goethite 합성이 진행되며 용존 산소량을 현저히 낮추지 않을 정도의 OH^- 포화상태인 4.5가 최적화 값이었다. 같은 R값 내에서 air flow rate 100 cc/min의 느린 산화 조건은 24시간 합성 시 순수한 rod 형태의 goethite를 얻었으나 6시간 합성 시 goethite와 함께 이차상인 magnetite가 석출되었다.

Air flow rate 500 cc/min의 빠른 산화 조건에서 6시간 합성 시 순수한 침상 형태의 goethite를 얻었으나 24시간 합성 시 합성초기 석출된 goethite 입자가 손상을 입어 뭉쳐있는 현상이 발생하였다. 최적화된 R 값과 합성 시간을 바탕으로 air flow rate 10 cc/min에서 air flow rate 500 cc/min까지 변화를 주어 합성하였을 때 air flow rate가 느려질수록 length와 wide 모두 평균치가 증가하였으며 종횡비도 감소하였다. 고순도의

결정화도가 높은 goethite는 shape anisotropy이 우수하여 이를 원료로 한 ferrite의 포화자화 값을 높일 수 있다.

감사의 글

이 논문은 산업통상자원부에서 지원하는 벤처형 전문 소개 기술 개발 사업의 일환으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

[1] S. D. Seul, and D. O. Shin, *Thesis*, p. 245-262, Dong-A University, Pusan (1997).

[2] Y. S. Han, H. J. You, J. W. Moon, and Y. K. Oh, *J. Korean. Cer. Soc.*, **42**, 722-728 (2005).

[3] M. Kosmulski, S. Durand-Vidal, E. Mączka, and J. B. Rosenholm, *J. Coll. Interf. Sci.*, **271**, 261-269 (2004). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2003.10.032]

[4] Z. Jia, Q. Wang, J. Liu, L. Xu, and R. Zhu, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **436**, 495-503 (2013). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.07.025]

[5] X. Cao, H. Dong, and J. Meng, *J. Sun, Sol. State. Sci.*, **13**, 1804-1808 (2011). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.07.011]

[6] M. Kiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan,* **47**, 1646-1650 (1974). [DOI: http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.47.1646]

[7] T. B. Byeon and J. G. Shon, *Korean. J. Mat. Res.*, **6**, (1996).

[8] F. Gilbert, P. Refait, F. Lévêque, C. Remazeilles, and E. Conforto, *J. Phy. Chem. Sol.*, **69**, 2124-2130 (2008). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.03.010]

[9] S. Krehula, S. Popović, and S. Musić, *Mat. Lett.*, **54**, 108-113 (2002). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00546-8]

[10] Y. S. Han, H. J. You, J. W. Moon, and Y. K. Oh, *J. Korean. Cer. Soc.*, **42**, 722-728 (2005).

[11] R. Jain, V. Luthra, and S. Gokhale, *J. Magn. Magn. Mater.,* **414**, 111-115 (2016). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.04.069]

[12] G. Jian, F. Meng, D. Zhou, Q. Fu, Z. Du, and C. Yan, *Mater. Chem. Phys.*, **162**, 380-385 (2015). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.06.002]