

H₂O₂ 산화제를 이용한 δ-FeOOH의 합성과 입자 크기 제어

신성민, 김경환, 홍정수 

가천대학교 전기공학과

Synthesis and Particle Size Control of δ-FeOOH Using H₂O₂ Oxidizing Agent

Seongmin Shin, Kyunghwan Kim, and Jeongsoo Hong

Department of Electrical Engineering, Gachon University, Seongnam 13120, Korea

(Received January 22, 2024; Accepted January 29, 2024)

Abstract: In this study, Iron (III) oxide-hydroxide (δ-FeOOH) was successfully synthesized using hydrogen peroxide (H₂O₂) as an oxidizing agent. The synthesis of δ-FeOOH was carried out by controlling the amount of H₂O₂, and pure δ-FeOOH was successfully synthesized in ranges from 0.2 mL to 0.6 mL of H₂O₂. The size of the synthesized δ-FeOOH particles was compared by controlling the amount of oxidant H₂O₂. The average particle size of the synthesized pure δ-FeOOH particles increased from 875.1 nm to 897.2 nm as the amount of H₂O₂ was increased. The optical properties of δ-FeOOH synthesized under these specific conditions were investigated. All δ-FeOOH showed a similar trend of increasing and decreasing light absorption from 800 nm to 400 nm, although there was a slight difference in the amount of light absorption, with the largest amount of light absorption at 410 nm. The band gap energy of δ-FeOOH through the Tauc plot method was about 2.1~2.2 eV when H₂O₂ was 0.2~1.4 mL. With a sufficient small particle size, simple control of that particle size, and a small band gap energy enough to absorb light in the visible spectrum, δ-FeOOH could be useful in a variety of applications, including photoelectrochemistry and battery electrodes.

Keywords: δ-FeOOH synthesis, Particle size control, H₂O₂, Oxidizing agent, Optical property

1. 서론

철(Fe)은 산화철(Fe₃O₄, Fe₂O₃), 수산화철[Fe(OH)₂, FeOOH] 등 다양한 형태로 결합되는데, 그중 옥시수산화철(FeOOH)은 3가의 철이온과 수산화물이 결합한 무기 화학물이다. FeOOH는 자연에서 광물의 형태로 존재할 수 있고 Fe₂O₃와 함께 부식된 철의 성분으로 존재할 수도 있다 [1-3]. FeOOH는 네 가지의 결정 구조를 가지는데, goethite

(α-FeOOH), akaganeite (β-FeOOH), lepidocrocite (γ-FeOOH), feroxyhyte (δ-FeOOH)가 있다 [4]. FeOOH는 촉매, 흡착제, 염료, 광전기화학, 전지의 전극 재료 등 많은 분야에서 쓰여 왔고 그에 따른 다양한 연구가 진행되어 왔다 [5-7]. 본 실험에서는 hexagonal 결정 구조를 갖는 δ-FeOOH가 연구되었다 [8].

δ-FeOOH를 제작하기 위해 다양한 합성 방법이 연구되어 왔는데, 그중 이번 실험에서는 간단하면서 저비용의 산화제를 이용한 합성 방법을 이용했다 [9]. 식 (1)에 보이는 것처럼 용액 내에 철 이온(Fe²⁺)이 수산화물(OH⁻)과 결합하여 철(II) 수산화물[Fe(OH)₂]을 형성시킨다 [10]. Fe²⁺ 이온은 식 (2)의 반응식에 따라 산소에 의해 산화되어 δ-FeOOH를 침전시킨다 [11].

✉ Jeongsoo Hong; hongjs@gachon.ac.kr

Copyright ©2024 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.



본 실험에서는 Fe(OH)₂ 전구체를 산소로 산화시키지 않고 과산화수소(H₂O₂)를 산화제로 이용하여 Fe(OH)₂를 빠르게 산화시켜 δ-FeOOH 침전을 유도했다. 촉매, 광촉매, 흡착제 등 표면 활동에 의한 반응들은 사용된 화합물의 입자 크기에 따라 높은 효율성 차이를 보인다 [12-14]. 따라서 합성 과정에서 산화제로 사용된 H₂O₂의 양을 변화시키며 δ-FeOOH의 합성이 제대로 이루어졌는지 확인했고 합성된 δ-FeOOH 분말의 입자 크기의 변화를 측정했다. 또한, H₂O₂ 양의 변화에 따라 합성된 δ-FeOOH 분말의 광학적 특성과 밴드 갭 에너지를 조사하기 위하여 흡광도를 측정했다.

2. 실험 방법

항산제일철암모늄 6수화물[Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6H₂O, 99.0%]은 철 이온 공급을 위해 사용되었고 수산화나트륨(NaOH, 97.0%)은 pH 조절을 위해 사용되었다. 과산화수소(H₂O₂, 30%)는 철 이온의 산화를 위한 산화제로서 사용되었다. 상온에서 증류수(D.I water) 40 mL에 Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6H₂O 1.1 g을 용해시켰다. 2 M의 NaOH 용액 40 mL를 준비하여 두 수용액 각각 충분히 교반시키고 NaOH 수용액을 철 이온 수용액에 넣고 10분간 교반시켰다. 그 후 H₂O₂(30%)를 표 1에 나와 있는 양만큼 넣고 1시간 동안 총

Table 1. Different amounts of hydrogen peroxide as oxidizing agent.

Oxidizing agent	mL
H ₂ O ₂ (30%)	0.2
	0.6
	1.0
	1.4

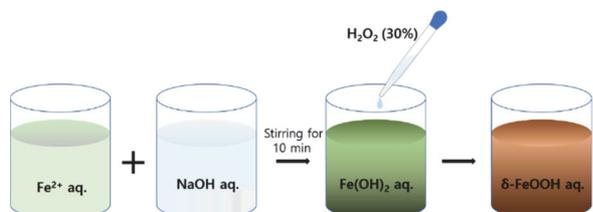


Fig. 1. Schematic diagram of δ-FeOOH synthesis procedure.

분히 교반시켰다. 모든 과정은 상온에서 진행했다.

반응이 끝난 혼합물은 불순물을 제거하기 위하여 원심분리기로 4,000 rpm에서 20분간 이용하여 수차례 D.I water로 세척했다. 원심분리가 끝난 후 용액을 60°C의 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 합성 방법을 그림 1에 나타냈다.

합성된 분말의 입자의 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절분석기(XRD, X'pert MRD, Philips)를 사용하여 분석하였고 입도분석기(DLS, BI9000AT/200SM, Brookhaven Instruments)를 통해 H₂O₂의 양에 따라 합성된 입자의 크기 변화를 관찰하였다. 합성된 δ-FeOOH 분말의 광학적 특성을 조사하기 위해 광학분광기(UV-Vis spectrometer, V-770, Jasco)를 사용하여 흡광도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 산화제 역할을 하는 과산화수소를 0.2 mL에서 1.4 mL까지 변화시키며 합성 실험을 진행하였다. 합성된 분말의 회절 피크를 그림 2에 나타내었다. 그림 2 (a)~(d)를 보면 모두 FeOOH에서 hexagonal 결정 구조를 갖는 ferroxhyte 결정상(JCPDS 13-87)과 일치함을 보여주고 이는 표 1의 모든 범위의 H₂O₂에서 성공적으로 δ-FeOOH가 합성되었음을 나타낸다 [15]. 하지만 (c)와 (d)는 28° 부분에서 철 산화물로 추측되는 작은 불순물 피크가 나타났고 이는 H₂O₂가 1.0 mL 이상부터는 순수한 δ-FeOOH 합성이 이루어지지 못했다는 것을 보여준다. δ-FeOOH는 2θ=35.2°, 40.6°, 54.2°, 63.2°에서 결정면 (100), (101), (102), (110)을 갖는다 [16].

식 (2)는 산소가 Fe²⁺ 이온을 Fe³⁺ 이온으로 천천히 산화시키지만 본 실험에서는 식 (3)에 나타난 것처럼 산소 대신

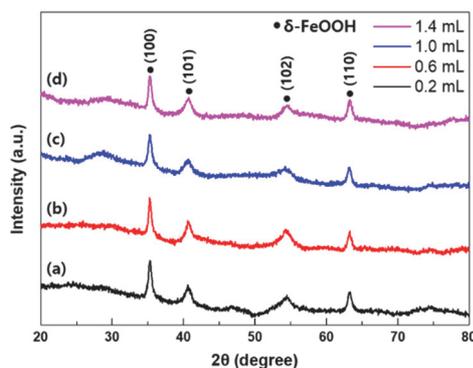


Fig. 2. XRD diffraction patterns of as-synthesized powder based on the amount of H₂O₂.

H₂O₂를 이용하여 빠르게 철이온을 산화시켰다 [17].



그림 2에서 H₂O₂의 양을 조절하며 합성된 δ-FeOOH의 결정립의 크기를 비교하기 위하여 Scherrer 방정식을 이용하였다 [18]. 그림 2(a)~(d)의 δ-FeOOH는 2θ=35.2°에서 결정면 (100)의 방향성을 가지는데 이때의 결정립의 크기는 식 (4)를 이용하여 구할 수 있다.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

식 (4)에서 τ은 결정립의 크기, K는 Scherrer 상수=0.94, λ는 XRD의 X선 파장=0.1541 nm, β는 반치폭(FWHM), θ는 Bragg 각도이다. 따라서 식 (4)를 이용하여 결정면 (100)에서 구한 결정립의 크기는 그림 2(a)~(d) 각각 15.3 nm, 16.8 nm, 14.7 nm, 15.2 nm이다. 그림 3에 나온 것처럼 순수한 δ-FeOOH가 합성되었을 때 H₂O₂의 양이 많아질수록 결정립의 크기는 커지게 된다. 이는 산화제가 양이 증가할수록 더 빠른 산화 반응이 일어나 많은 δ-FeOOH의 핵

생성이 이루어지지만 그보다 더 빠른 결정 성장이 일어나 H₂O₂가 커질수록 결정립의 크기가 커지는 결과를 보였다. 그림 2(c), (d)는 불순물에 의해 결정립의 크기가 줄어들지만 H₂O₂가 증가할수록 다시 크기가 커지게 된다.

그림 4는 입도분석기를 통해 H₂O₂의 양에 따른 합성된 δ-FeOOH의 입자 크기를 분석한 것이다. 그림 4(a)~(d) 모

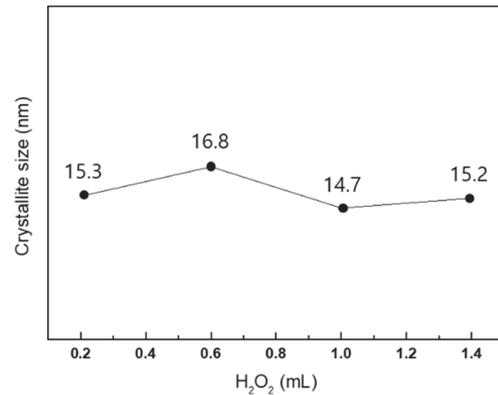


Fig. 3. Crystallite size according to H₂O₂ amount.

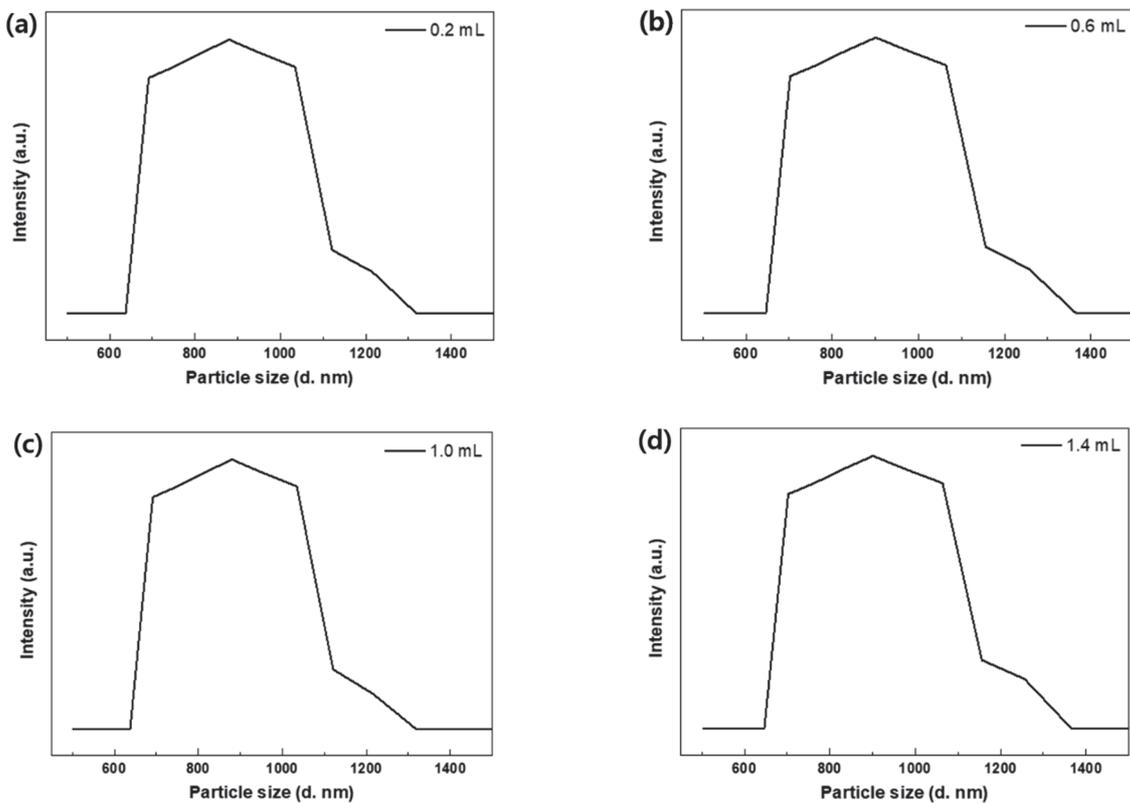


Fig. 4. DLS analysis of as-synthesized δ-FeOOH for particle size: (a) 0.2 mL, (b) 0.6 mL, (c) 1.0 mL, and (d) 1.4 mL of H₂O₂ amount.

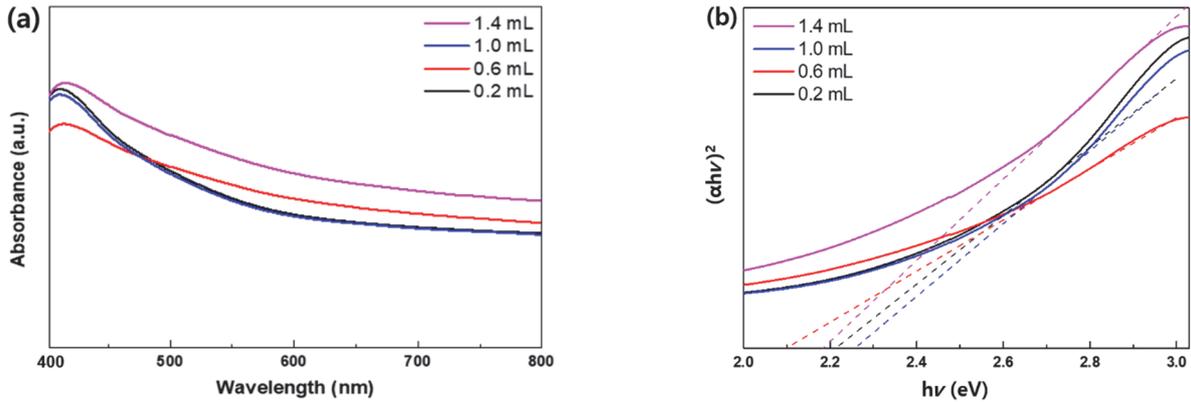


Fig. 5. (a) Absorbance of δ -FeOOH with H_2O_2 adjustment from 0.2 to 1.4 mL and (b) optical band gap energy of δ -FeOOH using Tauc plot method.

두 입자 크기의 분포도는 비슷한 경향을 나타냈다. 하지만 입자의 평균 직경 크기를 구하면 (a)~(d) 각각 875.1 nm, 897.2 nm, 873.9 nm, 899.2 nm를 나타낸다. 이것은 위 그림 3에서 보았던 결정립 크기의 변화와 유사한 것을 볼 수 있다. δ -FeOOH 입자 합성 과정에서 산화제의 양이 증가할수록 많은 입자가 생성되어 크기가 줄어들 것이라 생각되지만 H_2O_2 가 증가할수록 입자 크기는 증가하였다. 이는 많은 입자가 생성되어 그로 인해 입자끼리 더욱 응집 반응을 많이 일으켜 입자의 크기가 커지는 결과를 나타내게 되었다.

본 연구에서 합성된 δ -FeOOH 분말 입자의 광학적 특성을 알아보기 위하여 UV-Vis 광학분광기를 이용해 400~800 nm의 범위에서 흡광도를 측정하였다. 그림 5(a)를 보면 빛의 파장이 감소함에 따라 모든 δ -FeOOH의 파장에 따른 흡광도가 비슷한 양상으로 증가하다 감소하는 것을 알 수 있다. 합성된 δ -FeOOH는 모두 600 nm 부분에서 빛의 흡수량이 증가하기 시작하였고 410 nm 부분에서 빛의 흡수량이 최대가 되었다. 이 결과에서 δ -FeOOH는 빛을 흡수하여 반응할 때 가시광선에서 활발한 반응을 보일 것이라 추측된다. 그림 5(b)는 (a)를 이용하여 Tauc plot 방법을 통해 얻은 δ -FeOOH의 광학적 밴드 갭 에너지이다. H_2O_2 가 0.6 mL에서 합성된 δ -FeOOH의 밴드 갭 크기는 2.1 eV이고 0.2 mL, 1.0 mL, 1.4 mL에서 합성된 δ -FeOOH의 밴드 갭 크기는 약 2.2 eV이다. 결국 그림 5는 표 1에서 보인 H_2O_2 의 범위에서 합성된 δ -FeOOH는 가시광선을 충분히 흡수하여 반응할 수 있다는 것을 나타낸다.

4. 결론

δ -FeOOH 합성 중 산화제 역할을 하는 H_2O_2 가 합성된 입자의 크기에 어떤 변화를 미치는지 알아보았다. 먼저 δ -FeOOH 분말이 제대로 합성되었는지 알아보기 위하여 XRD를 이용하여 합성된 분말의 결정상을 δ -FeOOH 결정상과 비교해 보았다. 과산화수소가 0.2 mL에서 1.4 mL까지의 범위에서 성공적으로 δ -FeOOH가 합성되었지만 1.0 mL 이상부터는 약간의 불순물도 같이 합성된다. 입도분석기를 통해 합성된 δ -FeOOH의 입자 크기의 변화를 관찰했다. 과산화수소가 0.2~0.6 mL 범위에서는 H_2O_2 양이 커질수록 입자의 크기는 증가하였고 1.0 mL에서는 입자의 크기가 감소하였다가 1.4 mL까지 다시 증가하게 된다. 추가적으로 광학분광기를 이용하여 합성된 δ -FeOOH의 광학적 특성을 알아보았다. 모든 δ -FeOOH는 600 nm에서 410 nm 부분까지 충분한 빛의 흡수를 나타내었고 이는 δ -FeOOH가 가시광선을 충분히 흡수할 수 있다는 것을 보여 주었다. Tauc plot 방법을 통해 δ -FeOOH의 밴드 갭 에너지 크기를 구하였다. H_2O_2 가 0.2 mL에서 1.4 mL까지의 범위에서 합성된 δ -FeOOH의 밴드 갭 크기는 약 2.1~2.2 eV를 나타냈다. 나노미터의 작은 입자 사이즈와 간단한 입자 크기 조절, 가시광선을 흡수하기에 충분히 작은 밴드 갭 에너지를 가진 δ -FeOOH는 광전지화학, 배터리 전극 등 다양한 분야에서 활용될 것이라고 예상된다.

ORCID

Jeongssoo Hong

<https://orcid.org/0000-0002-5946-7815>

감사의 글

이 연구는 2023년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원(RS-2023-00227306) 및 2022년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(P0012451, 2022년 산업혁신인재성장지원사업).

REFERENCES

- [1] X. Song and J. F. Boily, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 9241 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1021/es4020597>
- [2] T. Ishikawa, S. Miyamoto, K. Kandori, and T. Nakayama, *Corros. Sci.*, **47**, 2510 (2005).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.10.016>
- [3] A. N. Christensen, T. R. Jensen, C.R.H. Bahl, and E. DiMasi, *J. Solid State Chem.*, **180**, 1431 (2007).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.01.032>
- [4] J. Fan, Z. Zhao, Z. Ding, and J. Liu, *RSC Adv.*, **8**, 7269 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1039/C7RA12615H>
- [5] X. Liu, G. Qiu, A. Yan, Z. Wang, and X. Li, *J. Alloys Compd.*, **433**, 216 (2007).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.06.029>
- [6] X. Wang, X. Chen, L. Gao, H. Zheng, M. Ji, C. Tang, T. Shen, and Z. Zhang, *J. Mater. Chem.*, **14**, 905 (2004).
doi: <https://doi.org/10.1039/B310722A>
- [7] W. D. Chemelewski, H. C. Lee, J. F. Lin, A. J. Bard, and C. B. Mullins, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 2843 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1021/ja411835a>
- [8] H. Liu, H. Guo, P. Li, and Y. Wei, *J. Phys. Chem. Solids*, **70**, 186 (2009).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.10.001>
- [9] I. V. Korolkov, A. A. Mashentseva, O. Güven, D. T. Niyazova, M. Barsbay, and M. V. Zdorovets, *Polym. Degrad. Stab.*, **107**, 150 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.008>
- [10] R. Nisticò, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, **60**, 29 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.bsecev.2020.01.011>
- [11] B. Xu and N. D. Chasteen, *J. Biol. Chem.*, **266**, 19965 (1991).
doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)54877-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)54877-8)
- [12] S. Gu, Z. Yang, Z. Chen, H. Wang, H. Liu, W. Zhang, and C. You, *Fuel*, **305**, 121444 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121444>
- [13] I.S.X. Pinto, P.H.V.V. Pacheco, J. V. Coelho, E. Lorençon, J. D. Ardisson, J. D. Fabris, P. P. de Souza, K.W.H. Krambrock, L.C.A. Oliveira, and M. C. Pereira, *Appl. Catal., B*, **119**, 175 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.02.026>
- [14] N. Murakami, T. Matsuo, T. Tsubota, and T. Ohno, *Catal. Commun.*, **12**, 341 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.10.012>
- [15] M.C.S. Faria, R. S. Rosemberg, C. A. Bomfeti, D. S. Monteiro, F. Barbosa, L.C.A. Oliveira, M. Rodriguez, M. C. Pereira, and J. L. Rodrigues, *Chem. Eng. J.*, **237**, 47 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.006>
- [16] L. Hao, T. Zheng, J. Jiang, Q. Hu, X. Li, and P. Wang, *Rsc Adv.*, **5**, 10723 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1039/C4RA11901K>
- [17] J.M.R. Génin, C. Ruby, A. Géhin, and P. Refait, *C. R. Geosci.*, **338**, 433 (2006).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.crte.2006.04.004>
- [18] Y. Yoon, K. I. Katsumata, N. Suzuki, K. Nakata, C. Terashima, K. H. Kim, A. Fujishima, and J. Hong, *ACS Omega*, **6**, 30562 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04251>