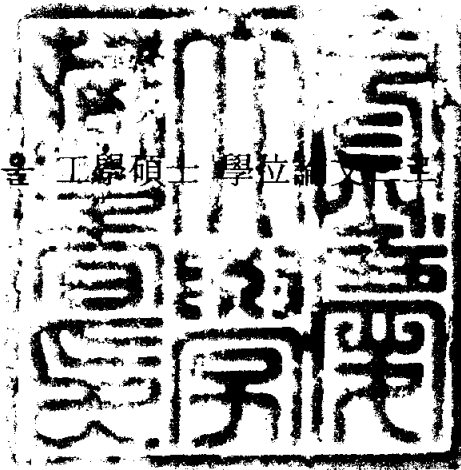


工學碩士 學位論文

계면 활성제가 단분산 산화철 입자의 성장과 형태에 미치는 영향

指導教授 千 再 其

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2004年 8月

釜慶大學校 産業大學院

化學工學科

金 相 泰

이 論文을 金相泰의 工學碩士 學位論文으로 認准함

2004年 6月

主 審

工學博士

鄭 容 玉

委 員

工學博士

洪 性 秀

委 員

工學博士

千 再 基



목 차

목 차	(i)
List of figures	(ii)
List of Tables	(iv)
Abstract	(v)
1. 서 론	1
2. 이 론	5
3. 실험	6
3.1 실험 장치	6
3.2 실험 방법	7
3.3 사용 기기	7
3.4 실험재료 및 시약	8
3.5 분석 결과	10
4. 결과 및 고찰	11
4.1 계면활성제 첨가없이 FeCl_3 수용액으로부터 표준입자의 제조	11
4.2 FeCl_3 수용액 농도의 영향	11
4.3 양쪽성 계면활성제의 영향	19
4.4 양이온성 계면활성제의 영향	19
4.5 음이온 계면활성제의 영향	27
5. 결 론	36
Reference	37

List of Figures

Fig. 1.	The principal methods of preparation of iron oxide.	4
Fig. 2.	Schematic diagram of experimental apparatus.	6
Fig. 3.	Preparation method of α -Fe ₂ O ₃ particles.	9
Fig. 4.	X ray diffraction pattern of α -Fe ₂ O ₃	10
Fig. 5.	X ray diffraction pattern of β -FeOOH.	10
Fig. 6.	Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with 0.02M FeCl ₃ solution at 100°C and 12h.	12
Fig. 7.	Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with 0.02M FeCl ₃ solution at 100°C and 24h.	13
Fig. 8.	Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with 0.02M FeCl ₃ solution at 100°C and 36h.	14
Fig. 9.	Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with 0.02M FeCl ₃ solution at 100°C and 48h.	15
Fig. 10.	Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with 0.05M FeCl ₃ solution at 100°C and 48h.	16
Fig. 11.	Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with 0.08M FeCl ₃ solution at 100°C and 48h.	17
Fig. 12.	Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with 1.0M FeCl ₃ solution at 100°C and 48h.	18
Fig. 13.	Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with amphoteric surfactant MITAIN CA (0.1g/L) at 0.02M FeCl ₃ and 100°C, 12h.	20

Fig. 14. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with amphoteric surfactant MITAIN CA(0.5g/L) at 0.02M FeCl ₃ and 100°C, 12h.	21
Fig. 15. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with amphoteric surfactant MITAIN CA(1.0g/L) at 0.02M FeCl ₃ and 100°C, 12h.	22
Fig. 16. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with cation surfactant MICONIUM DSDM75 (0.1g/L) at 0.02M FeCl ₃ and 100°C, 12h.	23
Fig. 17. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with cation surfactant MICONIUM DSDM75 (0.5g/L) at 0.02M FeCl ₃ and 100°C, 12h.	24
Fig. 18. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with cation surfactant MICONIUM DSDM75 (1.0g/L) at 0.02M FeCl ₃ and 100°C, 12h.	25
Fig. 19. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with anion surfactant Pionin CLS (0.1g/L) at 0.02M FeCl ₃ and 100°C, 12h.	28
Fig. 20. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with anion surfactant Pionin CLS (0.5g/L) at 0.02M FeCl ₃ and 100°C, 12h.	29
Fig. 21. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with anion surfactant Pionin NDA-50 (0.1g/L) at 0.02M FeCl ₃ and 100°C, 12h.	30
Fig. 22. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with anion surfactant Pionin NDA-50 (0.5g/L) at 0.02M FeCl ₃ and 100°C, 12h.	31
Fig. 23. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with anion surfactant T-N (0.1g/L) at 0.02M FeCl ₃ and 100°C, 12h.	32
Fig. 24. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with anion surfactant T N (0.5g/L) at 0.02M FeCl ₃ and 100°C, 24h.	33
Fig. 25. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with anion surfactant T-N (1.0g/L) at 0.02M FeCl ₃ and 100°C, 24h.	34

List of Tables

Table 1. Chemical formula and structure of iron oxyhydroxide	2
Table 2. Components of surfactants used for manufacture of α -Fe ₂ O ₃	8
Table 3. Properties of products formed with FeCl ₃ concentration	26
Table 4. Properties of products formed with surfactant of reactants ...	35

The Effect of the Surfactants on the Growth and Morphology of Monodispersed Hematite Particles from Ferric Chloride Solution

Sang Tae Kim

Department of Chemical Engineering
Graduate School of Industry
Pukyong National University

Abstract

This study was investigated the effect of the surfactants on the size and shape of monodispersed ferric oxide particles prepared by forced hydrolysis of ferric chloride solution.

In the absence of the surfactants, both akaganeite and hematite formed initially.

As the reaction proceeded, however, akaganeite disappeared while hematite enlarged to form spherical particles.

To investigate the effect of the surfactants, cationic, amphoteric or anionic the surfactants were added to 0.2 M $FeCl_3$ solution.

In the presence of the cationic or the amphoteric surfactants, the spherical particles were obtained within 12 hours and, with longer aging times, the particles were finally combined to form larger secondary particles.

In contrast, addition of anionic surfactants either formed only the akaganeite or delayed the growth of particles.

These results were suggested that, in the view of the growth of particles and the reaction time needed, the surfactants either increase or decrease the surface tension of the reaction solution by affecting the diffusion rate and thereby affecting the rate of crystallization.

1. 서 론

산화철 입자는 촉매, 안료, 자성재료, 충전제, 세라믹 제조분야 등 산업적 응용이 넓으며 부식학의 중요한 연구 대상이 되어 왔다.

특히, 단분산 입자는 입자의 크기와 형태가 균일하여 물리화학적 성질이 균일하기 때문에 촉매, 안료, 자기기록용 소재, 세라믹 제조 등에서 그 중요성이 커지고 있다[1].

단분산 산화철 입자의 제조는 수용액의 pH, 숙성온도, 숙성시간, 음이온 및 철이온 농도, 이온의 세기 등의 여러 공정변수에 큰 영향을 받으며 이들 공정 변수들 중 어느 하나의 변화로 인하여 모양과 크기가 전혀 다른 입자가 생성된다[2].

본 연구에서 제조하고자 하는 Hematite는 산화철의 한 종류이다.

산화철에는 Hematite(α -Fe₂O₃), Goethite(α -FeOOH), Akagancite(β -FeOOH), Maghemite(γ -Fe₂O₃), Magnetite(Fe₃O₄) 등이 있다. Hematite는 육방형 결정 구조를 가지고 있으며 적색 안료로 사용되고 있다[3-7].

Goethite는 직방형 결정 구조를 가지며 황색 안료로 쓰인다.

Maghemite와 Magnetite 는 자기 기록용 소재로 많이 사용된다. 자기 기록용 재료로 사용되는 침상형 Maghemite는 Goethite를 출발 물질로 하여 탈수반응에 의해 Hematite를 만들고, Hematite의 환원과 산화 반응에 의해서 제조된다. Hematite의 입자 형태가 Maghemite를 결정하므로 Hematite의 크기와 입자 형태의 제어가 매우 중요하게 된다[8-12].

Table 1에 산화철의 종류를 나타내었다.

이러한 Hematite 입자는 여러 가지 방법에 의해서 만들어 진다.

Matijevic[13-16]. 등은 강제 가수분해, 착화합물의 열분해, 균일 침전, 상 변태, 에어로졸 등을 이용하여 다양한 형태의 Hematite 입자를 제조 하였다.

Table 1. Chemical formula and structure of iron oxyhydroxide

Oxide	Formula	Structure	Color
Wustite	FeO		
Goethite	α - FeOOH	Orthorhombic	Yellow brown
Akaganeite	β - FeOOH	Tetragonal	Yellow brown
Lepidocrocite	γ - FeOOH	Orthorhombic	Orange
Feroxyhyte	δ - FeOOH	Hexagonal	Red brown
Ferrihydrite	Fe ₅ HO ₈ · 4H ₂ O	Trigonal	Red brown
Magnetite	Fe ₃ O ₄	Cubic	Black
Hematite	α - Fe ₂ O ₃	Trigonal	Bright red
Maghemite	γ - Fe ₂ O ₃	Tetragonal	Red brown

단분산 산화철의 미세입자를 제조하는 방법은 기계적인 분쇄에 의한 건식법과 과포화 상태에서부터 화학적 침전에 의한 습식법 등이 있으며[17]. 단분산 콜로이드 입자를 얻기 위해서는 핵 생성 단계와 성장 단계의 분리가 중요하다. 입자의 형성은 모액에서 입자 생성 물질의 농도가 점점 증가하다가 어느 단계에서 급격하게 핵이 생성하고 용질의 확산에 의해서 입자가 성장하게 된다[18]. 따라서 단분산 입자 제조시 가장 중요한 조건은 한 농도에서 일정한 시간에 핵의 급격한 형성과 확산에 의한 입자 성장이며, 성장할 동안 생성을 억제해야 한다.

Fig. 1에 중요한 산화철 제조법을 나타내었다.

본 연구에서는 FeCl_3 수용액으로부터 강제 가수분해법에 의해서 단분산 산화철 입자를 제조할 경우 계면 활성제의 첨가가 입자의 성장과 형태에 미치는 영향을 고찰하였다.

계면 활성제를 첨가하지 않고 얻어지는 입자를 표준으로 하여 계면 활성제의 종류와 농도를 변화시킬 경우 얻어지는 입자의 조성, 형태, 크기 등의 변화를 TEM 및 XRD분석으로 조사하였다.

양이온 및 양쪽성 계면 활성제는 농도와 관계없이 반응시간 12시간 이내에 구형의 hematite가 생성되었고, 음이온 계면 활성제의 경우 농도가 증가할수록 akaganeite만 생성되거나, 48시간의 반응시간으로는 결정이 거의 생성되지 않는 투명한 상태로 전자현미경으로는 입자 모양을 고찰할 수 없었다.

단분산 산화철의 계면 활성제에 의한 입자의 분산 안정도는 Moriyama, Corkill, Meguro 등[19-20]에 의해 오래전부터 연구가 이루어져 왔지만 강제 가수분해반응에서 계면 활성제의 첨가가 입자의 형태와 크기에 대한 영향을 고찰한 체계적인 연구는 많지 않다.

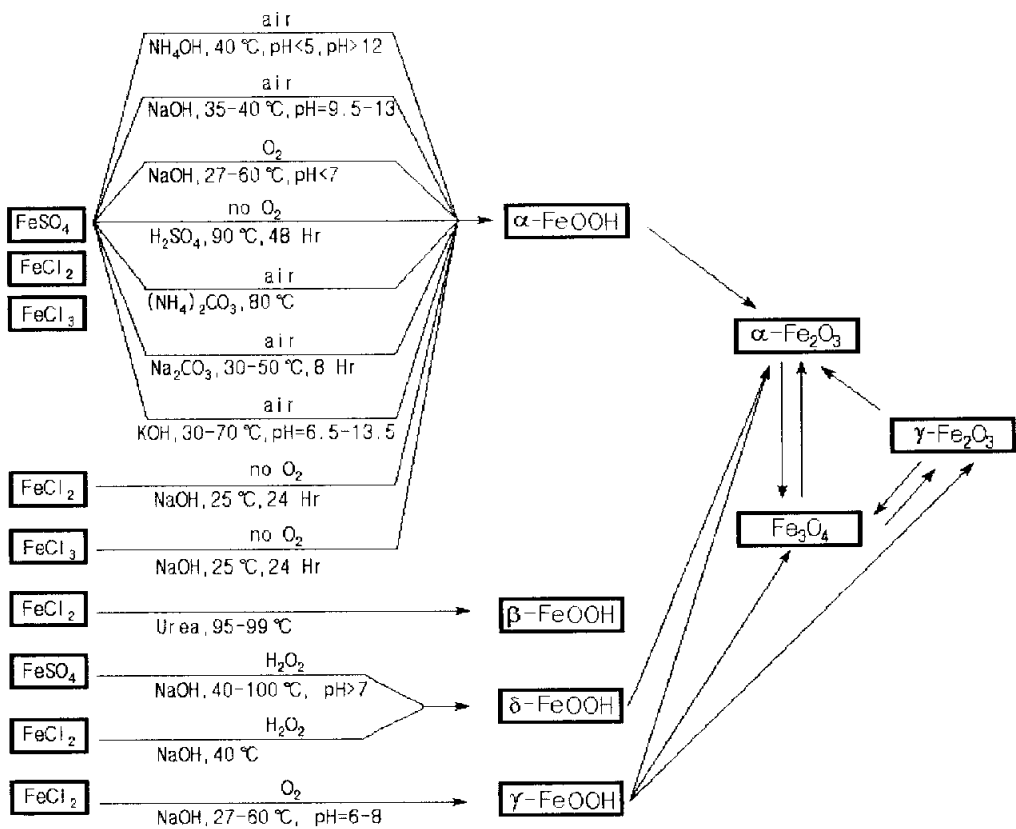
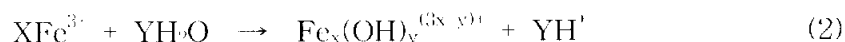


Fig. 1. The principal methods of preparation of iron oxide.

2. 이 론

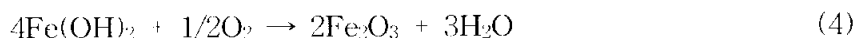
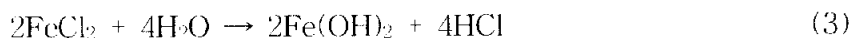
2.1 α -Fe₂O₃의 합성

금속이온은 핵생성 단계에서 가수분해 반응시 Hydroxo 혹은 Oxo 그룹을 형성할 수 있도록 탈 양성자 반응을 일으킨다. 이때 물 분자는 Proton acceptor로서, 금속이온은 Conjugated base로 작용한다.

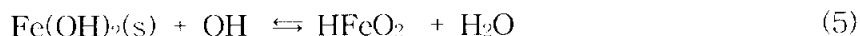


금속이온의 가수분해는 물 분자가 더 강산이므로 O-H 결합력이 약화되고 O-M 결합력이 강할수록 분해 정도가 더 커지게 된다. 이러한 가수분해 생성그룹들은 다핵족으로 등장하여 전체적으로 복잡한 반응 메카니즘을 가지며 반응을 계속하여 입자가 생성되는 핵의 모체 역할을 한다.

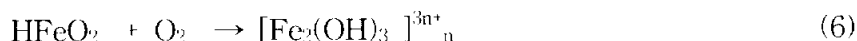
α -Fe₂O₃는 염화철 수용액의 가수분해 반응에 의해서 다음과 같이 합성된다.



Fe(OH)₂는 일반적으로 FeOH⁺와 HFeO₂의 복합이온의 형태로 용해한다.



즉, 이들 HFeO₂가 용존된 산소에 의해 산화되어 다핵복합체를 생성하고



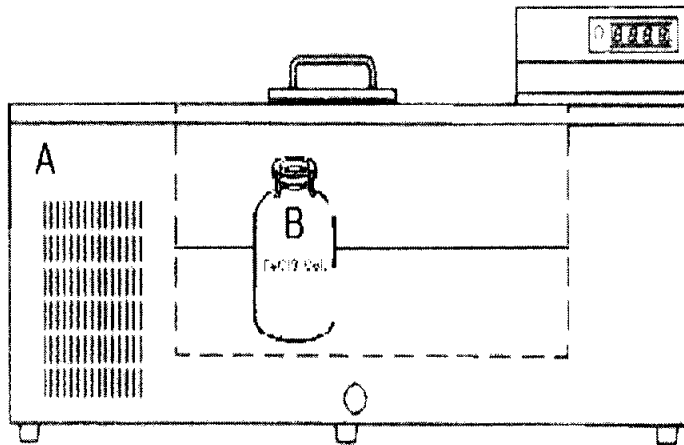
이것은 다시 가수분해되어 α -Fe₂O₃를 생성한다.



3. 실험

3.1 실험 장치

본 실험에서 사용한 실험 장치는 500mL Erlenmeyer flask(pyrex)에 0.02M FeCl_3 용액과 여러 농도의 계면 활성제를 넣은 뒤 Teflon으로 밀봉한 후 $100^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 의 일정한 온도를 유지하는 자동 온도 조절 장치가 부착된 항온조에서 숙성하였다.



A : Temp control thermostat

B : Erlenmeyer flask(pyrex, 500mL)

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

3.2 실험 방법

이차 증류수를 사용하여 0.02M FeCl_3 용액과 여러 농도의 계면 활성제를 500mL Erlenmeyer flask(pyrex)에 넣은 뒤 Teflon으로 밀봉한 후 $100^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 의 일정한 온도를 유지하고 있는 항온조에서 숙성 하였다. 계면 활성제의 첨가 농도는 0.1, 0.5, 1.0g/L로 하였다. 원하는 숙성 시간 후 항온조에서 꺼내 물로 급냉시킨 뒤 상온에서 보관한다. 용액에 분산 또는 침전되어 있는 산화철을 원심분리기를 이용하여 약 2000 rpm에서 분리 세척한 후 상온에서 건조 하였다. 얻어진 산화철 입자를 메탄올에 잘 분산시킨후 TEM을 찍고 XRD로 분석 하였다. 실험순서는 Fig. 3에 나타내었다.

3.3 사용 기기

1) Transmission Electro Microscope(TEM)

Japan, JEOL, Model JEM-2010

2) X-Ray Diffractometer(XRD)

Netherlands, PHILIPS, X'Pert-MPD System

3.4 실험 재료 및 시약

본 실험에서 사용한 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 일본 Junsei Chemicals의 특급시약을 사용하였고, 첨가제로 사용한 계면 활성제는 현재 시장에서 유통되고 있는 공업용 약품을 그대로 사용하였으며, Table 2에 나타내었다.

또한 본 실험에서 사용한 증류수는 이차 증류수를 사용하였다.

Table 2. Component of surfactants used for manufacture of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Common name	Type	Chemical component	Producer
MICONIUM DSDM75	Cation	Dimethyldioctadecyl ammonium chloride	Miwon Chem.
MITAIN CA	amphoteric	N Cocamidopropyl- N,N- dimethylglycine	Miwon Chem.
T N	Anion	Sodium salt of sulfonated naphthalene formaldehyde	Dongnam Chem.
Pionin NDA 50	Anion	Sodium dodecylbenzene sulfonate	Cosel Chem.
Pionin CLS	Anion	Calcium ligno sulfonate	Cosel Chem.

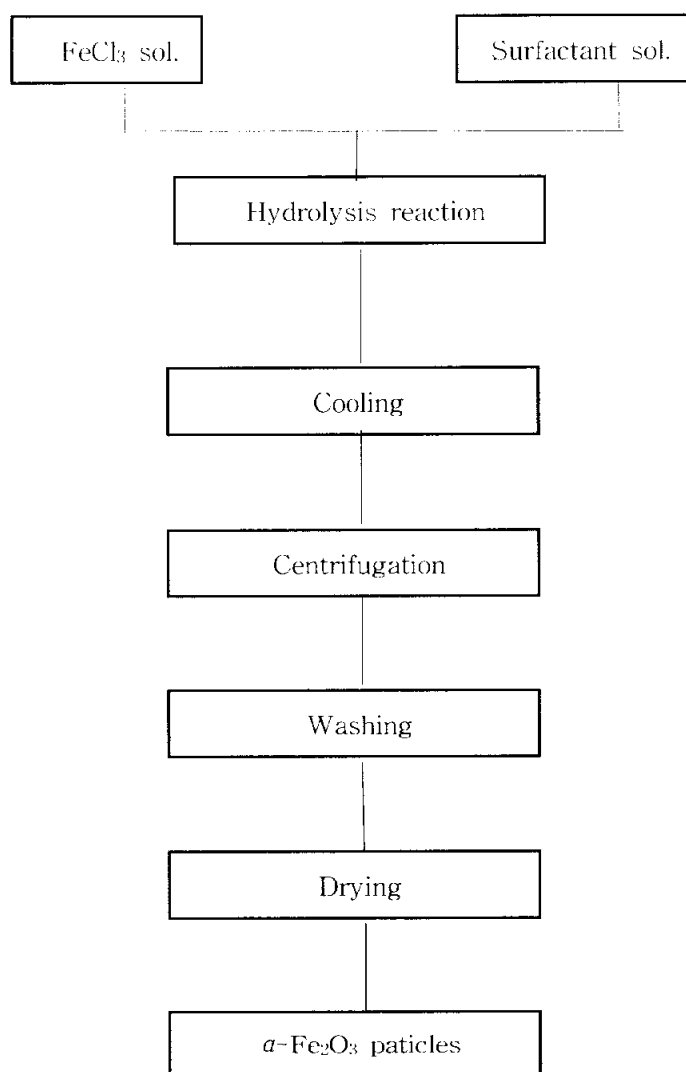


Fig. 3. Preparation method of α -Fe₂O₃ particles.

3.5 분석 결과

본 실험의 주된 생성물은 α -Fe₂O₃ 와 β -FeOOH 였으며 α -Fe₂O₃의 X-선 회절 분석결과 회절각(2θ) 24.3, 33.5, 35.6, 41.2, 49.6, 54.5, 62.5, 64.1에서 β -FeOOH의 X-선 회절 분석결과 회절각(2θ) 17.3, 27.4, 34.6, 35.7, 39.8, 47.0, 52.5, 56.2에서 피크가 있었다.

α -Fe₂O₃ 및 β -FeOOH에 대한 X-선 회절 분석결과를 Fig. 4 와 5에 나타내었다.

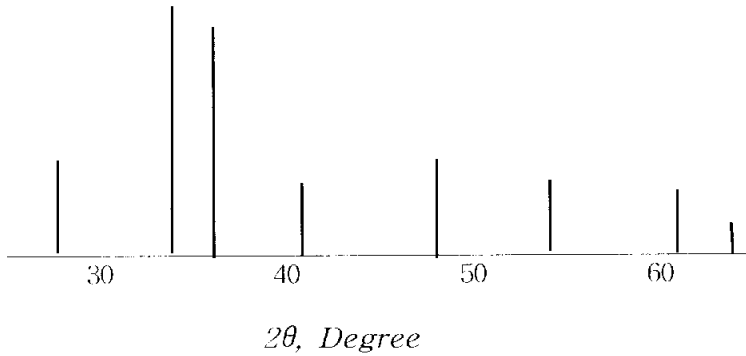


Fig. 4. X ray diffraction pattern of α -Fe₂O₃.

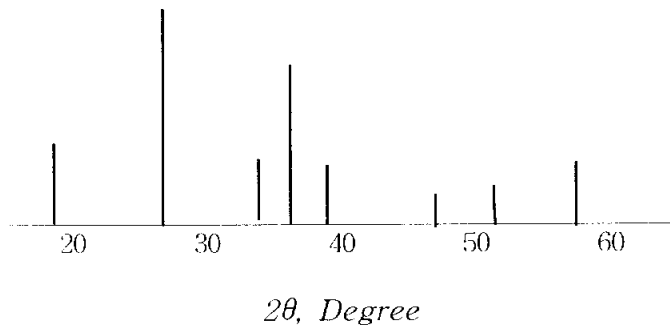


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of β -FeOOH.

4. 결과 및 고찰

4.1 계면 환성제 첨가없이 FeCl_3 수용액으로부터 표준입자의 제조

0.02M FeCl_3 수용액을 100℃에서 48시간 동안 숙성하여 제조한 입자의 크기와 모양을 TEM으로 관찰하였다. 그 결과를 Fig. 6, 7, 8, 9에 나타내었다. 12시간 단위로 시료를 채취하여 TEM 및 XRD를 분석해보면 12시간 경과에서는 구형의 Hematite와 침상형의 Akaganeite가 서로 공존하고 있으며, 24시간 경과 후부터는 구형의 Hematite만 관찰 되었다. X - 선회절 분석 결과 역시 동일한 결과를 나타내었다.

이 결과에 의하면 0.02M FeCl_3 수용액을 100℃에서 강제가수분해 할때 반응시간은 24시간 이내에 종결되는 것을 알 수 있었다.

4.2 FeCl_3 수용액 농도의 영향

FeCl_3 수용액의 농도를 증가 시키면 막대기 모양의 입자가 만들어졌으며, 이들은 X 선회절 분석 결과 Akaganeite로 판명 되었다.

즉, FeCl_3 의 농도가 증가 할수록 입자의 성장이 현저하게 지연되거나 반응 중간물인 Akaganeite가 생성되나 Hematite의 생성은 용이하지 않음을 알 수 있었다. TEM 이미지 사진을 Fig. 10, 11, 12에 나타내었다.

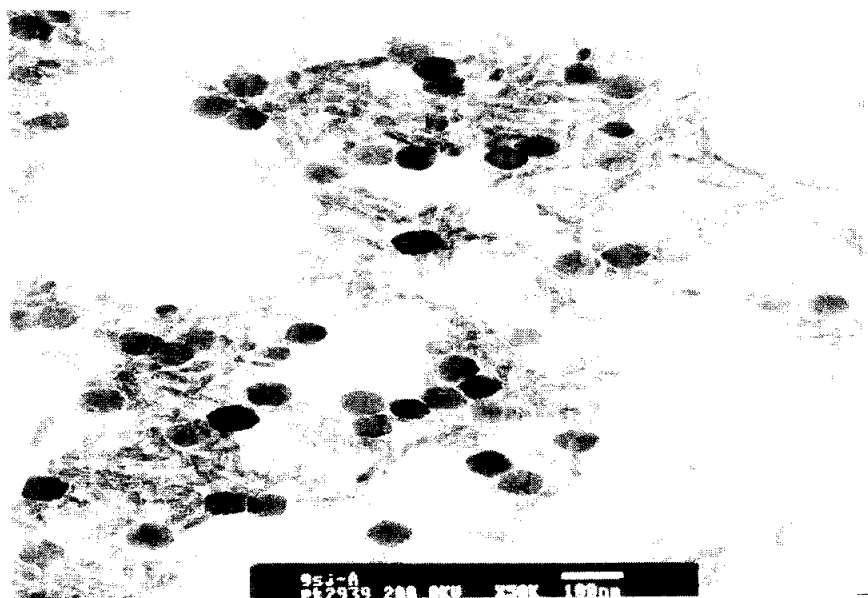


Fig. 6. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with 0.02M FeCl_3 solution at 100°C and 12h.

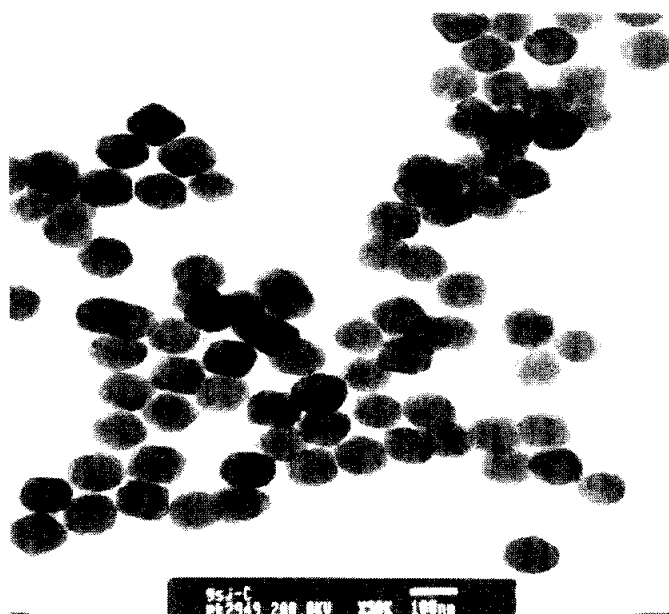


Fig. 7. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with 0.02M FeCl_3 solution at 100°C and 24h.

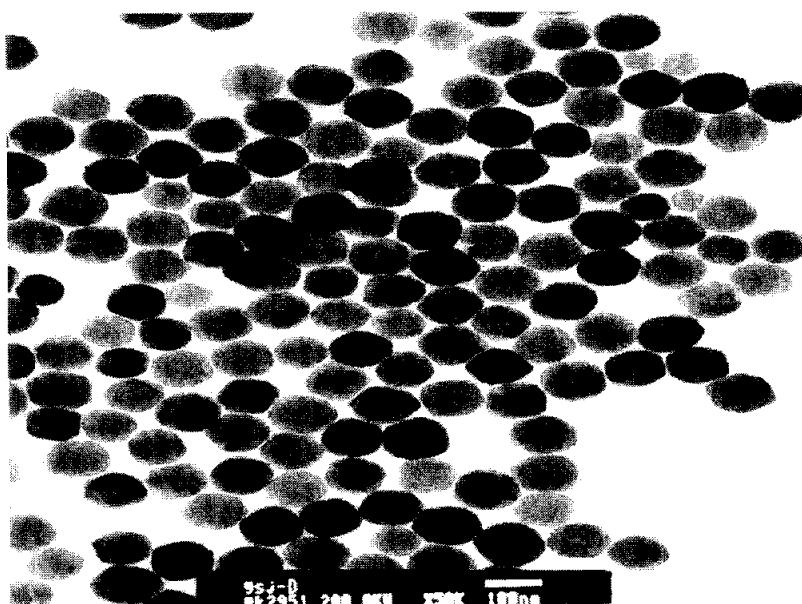


Fig. 8. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with 0.02M FeCl_3 solution at 100°C and 36h.

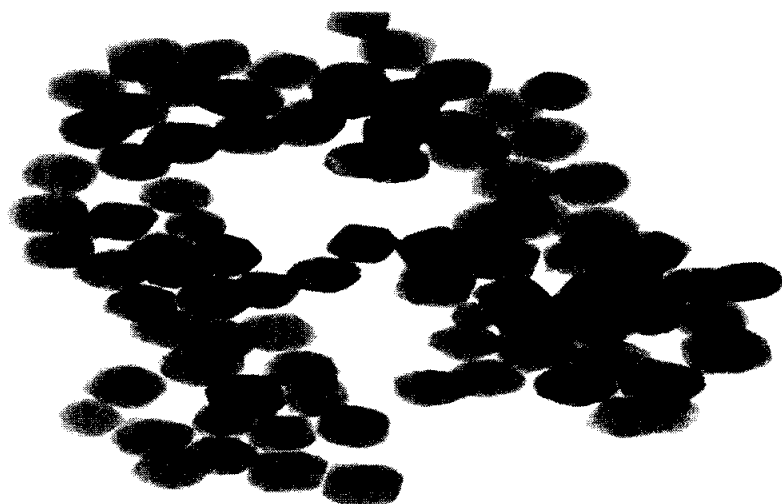


Fig. 9. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with 0.02M FeCl_3 solution at 100°C and 48h.



Fig. 10. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with 0.05M FeCl_3 solution at 100°C and 48h.

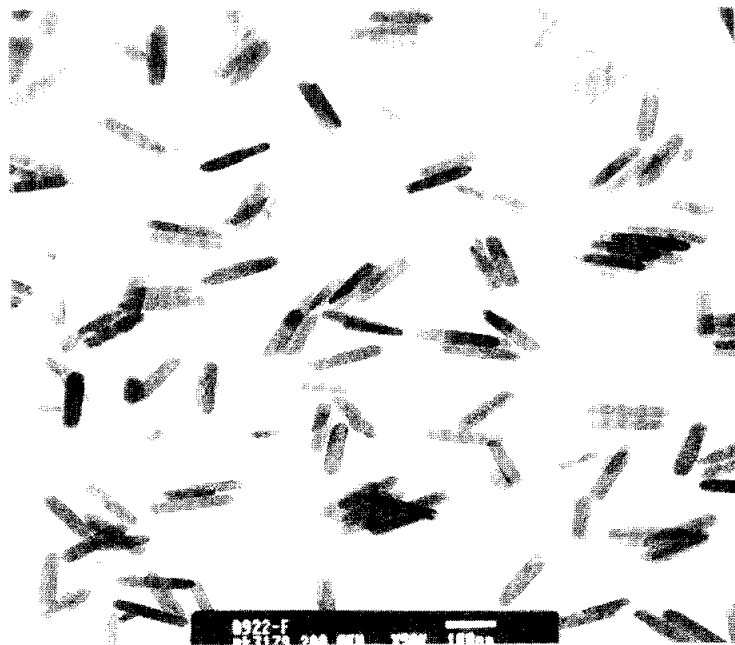


Fig. 11. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with 0.08M FeCl_3 solution at 100°C and 48h.

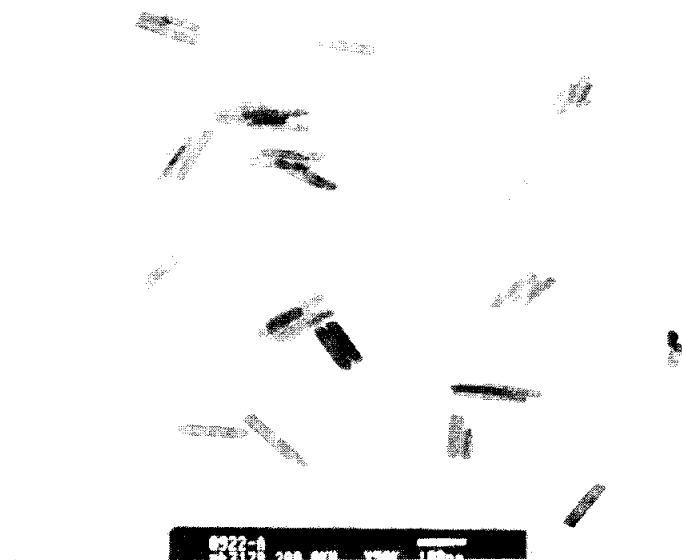


Fig. 12. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with 1.0M FeCl_3 solution at 100°C and 48h.

4.3 양쪽성 계면 활성제의 영향

양쪽성 계면 활성제의 영향을 고찰하기 위하여 표준용액(0.02M FeCl_3)에 양쪽성 계면 활성제(N Cocamidopropyl N,N dimethylglycine)의 농도를 0.1, 0.5, 1.0g/L로 변화시키며 100℃에서 숙성시켰을 때의 TEM 사진을 Fig. 13, 14, 15에 나타내었다.

양쪽성 계면 활성제의 경우 농도가 증가할수록 핵 생성은 빨리 되나 성장은 오히려 느려지는 경향을 나타내었다. 전체 반응시간은 12시간 이내에 반응이 종결되었으며, 반응시간을 늘리면 입자들이 서로 응집되어 2차 입자를 형성하여 오히려 입자의 크기가 증가하는 현상이 관찰되었다.

4.4 양이온성 계면 활성제의 영향

양이온성 계면 활성제(Dimethyldioctadecyl ammonium chloride)의 농도를 0.1, 0.5, 1.0g/L 반응온도를 100℃에서 숙성한 사진을 Fig. 16, 17, 18에 나타내었다.

양이온성 계면 활성제 또한 양쪽성 계면 활성제와 마찬가지로 12시간 이내에 반응이 종결되었으나, 양쪽성 계면 활성제와는 다르게 농도가 증가할수록 핵생성 및 결정 입자의 성장도 빠른 경향을 나타내었다.

이와 같은 계면활성제의 영향은 입자의 성장과 반응시간에서 계면 활성제가 반응액의 표면장력을 감소 또는 증가시켜 핵생성 및 결정 성장시 확산속도를 증가 또는 감소시켜 반응시간에 영향을 미치는 것으로 사료되었다.



Fig. 13. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with amphoteric surfactant MITAIN CA (0.1g/L) at 0.02M FeCl_3 and 100°C, 12h.



Fig. 14. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with amphoteric surfactant MITAIN CA (0.5g/L) at 0.02M FeCl_3 and 100°C, 12h.

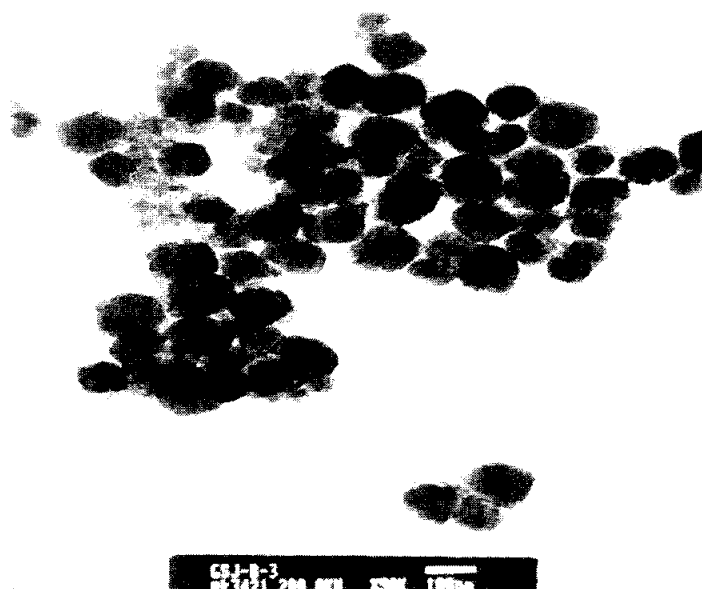


Fig. 15. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with amphoteric surfactant MITAIN CA (1.0g/L) at 0.02M FeCl_3 and 100°C, 12h.

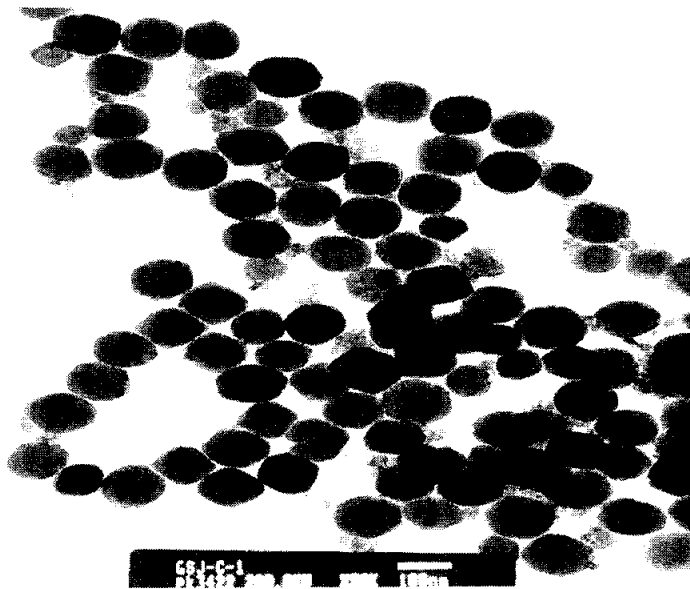


Fig. 16. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with cation surfactant MICONIUM DSDM75 (0.1g/L) at 0.02M FeCl_3 and 100°C, 12h.

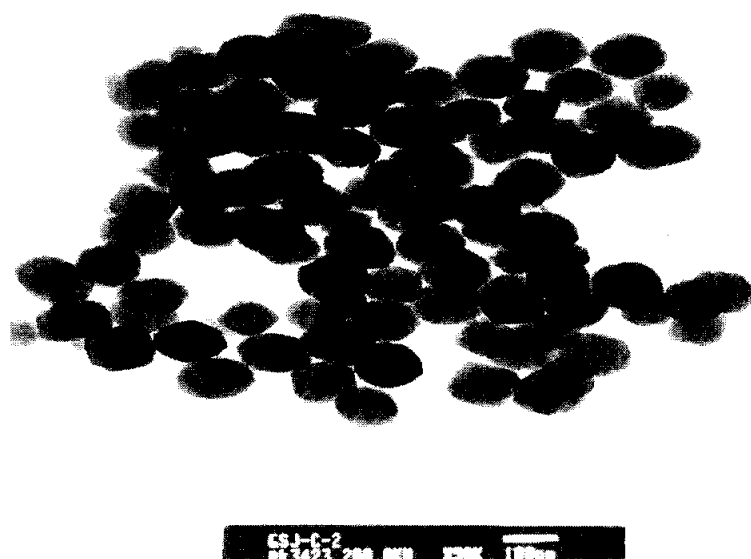


Fig. 17. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with cation surfactant MICONIUM DSDM75 (0.5g/L) at 0.02M FeCl_3 and 100°C, 12h.



Fig. 18. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with cation surfactant MICONIUM DSDM75 (1.0g/L) at 0.02M FeCl_3 and 100°C, 12h.

Table 3. Properties of products formed with FeCl₃ Concentration

Concentration of FeCl ₃ sol. (g/L)	Product				
	Time (h)	Color	Particle shape (TEM)	Particle size (TEM)	Crystal structure (XRD)
0.02	48	Bright red	Sphere (trigonal)	100nm	α -Fe ₂ O ₃
0.05	48	Yellow	Rod (tetragonal)	L:150nm, L/W=3.5:1	β -FeOOH
0.08	48	Yellow	Rod (tetragonal)	L:150nm, L/W=3.5:1	β -FeOOH
0.1	48	Yellow	Rod (tetragonal)	L:140nm, L/W=3.5:1	β FeOOH

4.5 음이온성 계면 활성제의 영향

음이온성 계면 활성제의 농도를 0.1, 0.5, 1.0g/L 반응온도를 100℃에서 숙성한 사진을 Fig. 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25에 나타 내었다.

그림들을 보면 음이온 계면 활성제의 경우는 화학 조성에 따라 다른 경향을 나타내고있다. Calcium ligno sulfonate와 Sodium dodecylbenzene sulfonate은 농도가 증가할수록 반응 중간물인 Akaganeite가 생성되나 Hematite의 생성은 용이하지 않음을 알 수 있었다. 또한 48시간의 반응 시간으로도 결정이 거의 생성되지 않는 투명한 상태로 전자 현미경으로는 입자 모양을 관찰 할 수 없었다. Sodium salt of sulfonated naphthalene formaldehyde의 경우는 0.1g/L 농도에서는 양이온 및 양쪽성 계면 활성제와 같은 경향을 나타내었으나, 0.5g/L 이상의 농도에서는 Akaganeite와 Hematite가 서로 공존하였으며, 반응시간을 늘려 주어도 변화가 없었다.

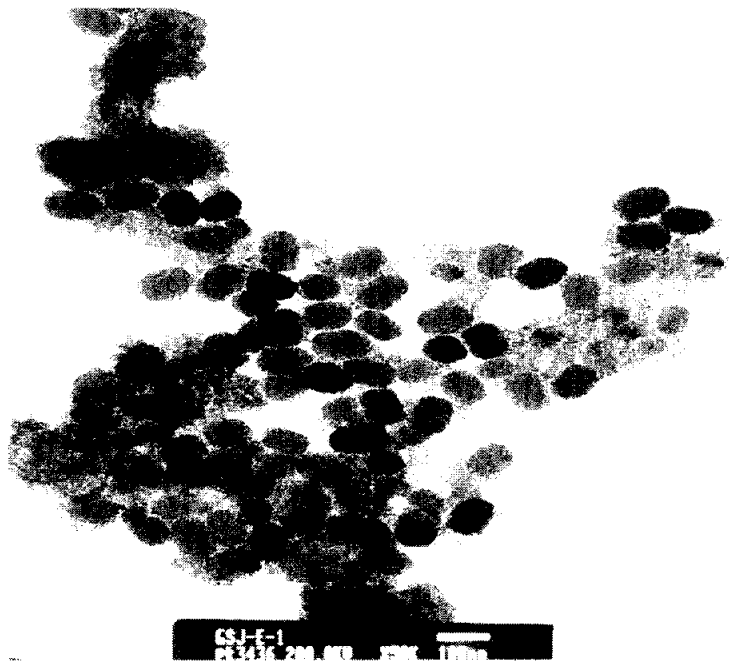


Fig. 19. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with anion surfactant Pionin CLS (0.1g/L) at 0.02M FeCl_3 and 100°C, 12h.



Fig. 20. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with anion surfactant Pionin CLS (0.5g/L)at 0.02M FeCl_3 and 100°C, 24h.

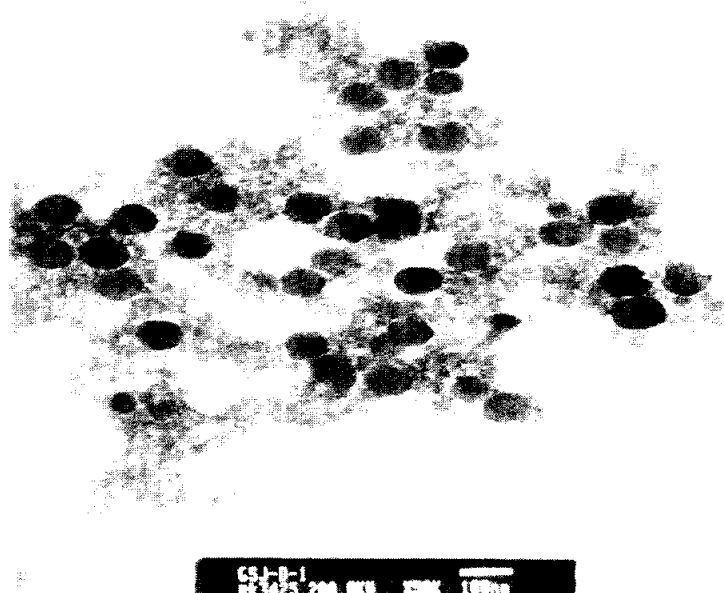


Fig. 21. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with anion surfactant Pionin NDA-50 (0.1g/L) at 0.02M FeCl_3 and 100°C , 12h.



Fig. 22. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with anion surfactant Pionin NDA-50 (0.5g/L) at 0.02M FeCl_3 and 100°C , 12h.

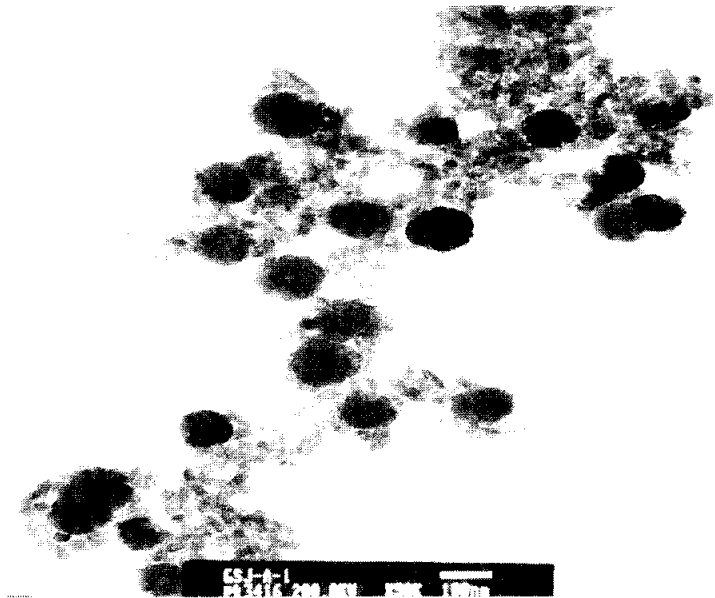


Fig. 23. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with anion surfactant T-N (0.1g/L) at 0.02M FeCl_3 and 100°C, 12h.



Fig. 24. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with anion surfactant T-N (0.5g/L) at 0.02M FeCl_3 and 100°C, 24h.

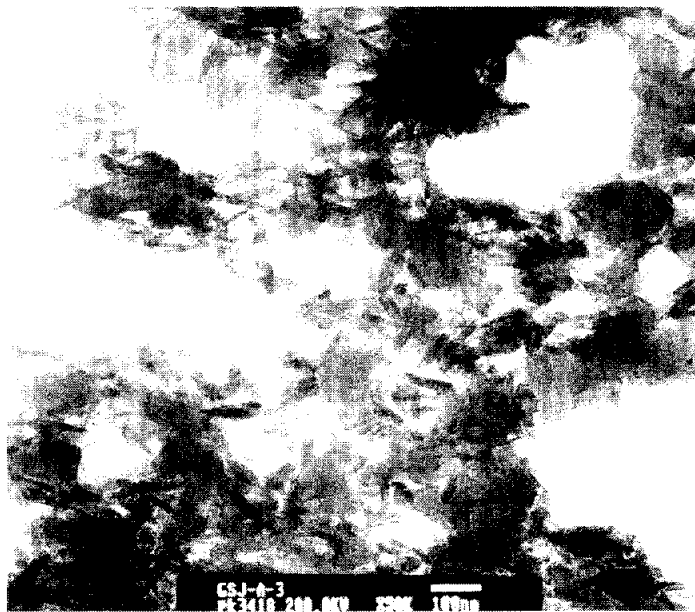


Fig. 25. Transmission electron micrographs(TEM) of hematite particles obtained with anion surfactant T-N (1.0g/L) at 0.02M FeCl_3 and 100°C , 24h.

Table 4. Properties of products formed with surfactant of reactants

Surfactants	Products					
	Conc. (g/L)	Time (h)	Color	Particle shape (TEM)	Particle size (TEM)	Crystal structure (XRD)
None		24	bright red	sphere (trigonal)	100nm	α -Fe ₂ O ₃
DSDM-75	0.1	12	bright red	sphere (trigonal)	100nm	α -Fe ₂ O ₃
	0.5	12	bright red	sphere (trigonal)	100nm	α -Fe ₂ O ₃
	1.0	12	bright red	sphere (trigonal)	100nm	α -Fe ₂ O ₃
M - CA	0.1	12	bright red	sphere (trigonal)	100nm	α -Fe ₂ O ₃
	0.5	12	bright red	sphere (trigonal)	100nm	α -Fe ₂ O ₃
	1.0	12	bright red	sphere (trigonal)	100nm	α -Fe ₂ O ₃
NDA	0.1	12	bright red	sphere (trigonal)	100nm	α -Fe ₂ O ₃
	0.5	12	yellow	rod (tetragonal)	-	β -FeOOH
	1.0	48	-	-	-	-
CLS	0.1	12	dull red	sphere (trigonal)	100nm	α -Fe ₂ O ₃
	0.5	12	yellow	rod (tetragonal)	60nm	β -FeOOH
	1.0	48	-	-	-	-
T-N	0.1	12	dull red	sphere (trigonal)	100nm	α -Fe ₂ O ₃
	0.5	24	yellow	trigonal + tetragonal	-	α -Fe ₂ O ₃ + β -FeOOH
	1.0	24	yellow	trigonal + tetragonal	-	α -Fe ₂ O ₃ + β -FeOOH

5. 결 론

0.02M FeCl_3 수용액을 100°C 에서 강제가수분해하여 hematite 입자를 제조하는 과정에서 계면 활성제 첨가에 따른 입자의 형태와 반응시간을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) FeCl_3 의 농도가 증가할수록 반응 중간물인 akaganeite가 생성되고, hematite는 생성되지 않았다.
- 2) 양이온 및 양쪽성 계면 활성제는 농도에 관계없이 반응시간 12시간 이내에 구형의 hematite가 생성되었다.
- 3) 음이온의 경우 농도가 증가할수록 akaganeite만 생성되거나, 48시간의 반응시간으로는 결정이 거의 생성되지 않는 투명한 상태로 전자현미경으로는 입자 모양을 관찰할 수 없었다.
- 4) 계면 활성제를 첨가할 경우 반응액의 표면장력을 저하시키거나 또는 증가시킴으로써 확산속도에 영향을 미치므로 핵생성 및 결정 성장을 증가 또는 감소 시키는 것으로 사료되었다.

References

1. Matijevic, E.: *Acc. Chem. Res.*, 14, 22 (1981).
2. Matijevic, E. and Scheiner, P.: *J. Colloid Interface Sci.*, 63, 509 (1978).
3. JP 48029718 B4 (1973).
4. Sastry. V. V. Rama, Suryanarayana. A., Prasad. T. P. and Sant. B.R., *J. Sci. Ind. Res.*, 35(3), pp. 168~172 (1976).
5. Polinszky and Karly, *Zh Prikl. Khim.*, (Leningrad), 42(2), pp. 272~276 (1969).
6. Satpathy. B. K. and Rao. D. V. Ramana, *Res. Ind.*, 28(2), pp. 99~103 (1983).
7. Leskela. Tuula, Leskela. Markku and Niinisto. Lauri, *Thermochim Acta*, 72(1-2), pp. 229~237 (1984).
8. Leskela, *Thermochim. Acta*, 77(1-3), pp. 177~184, (1984).
9. Jang H. D, Park K. Y and Choi C. S, *Korean J. of Chem. Eng.*, 13(4), pp. 573~577 (1996).
10. *Kawasaki steel. Tech. rep.*, (JPN), No. 28, pp. 32~33 (1993).
11. R.M. Taylor and U. Schwertmann, *Clay Miner.*, Vol. 10, pp.299~310, (1974).
12. Matijevic, E., Sapieszko, R.S., and Melville, J.B.: *J. Colloid Interface Sci.*, 50, 567 (1975).
13. Watson, J.H.L., Heller, W., and Wojtowicz, W.: *J. Chem Phys.*, 16,997 (1948).
14. Matijevic, E., Sapieszko, R.S., and Melville, J.B.: *J. Colloid Interface Sci.*, 50,567 (1975).
15. Matijevic, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, 58, 374 (1977).
16. Moriyama, N.: *J. Colloid Interface Sci.*, 50, 80 (1975).
17. Eisenlauer, J. and Matijevic, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, 75, 199 (1980).
18. Matijevic, E., Kuo, R.J., and Kolny, H.: *J. Colloid Interface Sci.*, 80, 94(1981).
19. Corkill, J. M., Goodman J. F., Tate J. R.: *Trans. Faraday Soc.*, 62, 979 (1966).
20. Meguro, K.,S. Tomioka, N. Eawashima, and Esumi. K.: *Prog. Colloid and Polymer Sci.*, 68, 97 (1983).