

## 단분산 산화철 입자의 성장과 형태에 대한 첨가제 영향

이진성\* · 노승백\*\* · 김종득

한국과학기술원 화학공학과  
(1988년 9월 15일 접수, 1989년 7월 12일 채택)

## The Effect of Additives on the Growth and Morphology of Monodispersed Hematite Particles from Ferric Chloride Solutions

Jin Seong Lee\*, Seungbaik Rho, and Jong-Duk Kim

Department of Chemical Engineering, KAIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea  
(Received 15 September 1988; accepted 12 July 1989)

### 요 약

염화철 용액으로부터 강제 가수분해법에 의하여 단분산 산화철 입자를 제조할 경우 인산염, Citric acid, Tartaric acid, Oxalic acid, Acetic acid, 탄산염 등의 첨가제가 입자의 크기와 형태에 미치는 영향을 전자현미경으로 관찰하였다. 첨가제없이  $\text{FeCl}_3$  0.02 M,  $100^\circ\text{C}$ 에서 48시간 동안 숙성하여 제조된 입자를 표준 입자로 하여 여러 조성의 첨가제하에서 제조된 입자를 비교하였다. 인산염, Citric acid, Tartaric acid의 경우, 농도가 증가함에 따라 입자의 형태가 달라졌을 뿐만 아니라 입자의 성장이 지연되었고, Oxalic acid, Acetic acid, 탄산염의 경우는 입자의 성장을 지연시키지는 않았으나 입자의 형태를 구형으로 변화시켰다. 입자의 모양과 성장을 고려해보면 첨가제의 영향이 주로  $\beta\text{-FeOOH}$ 의  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  전환단계에 있으며 이때 첨가제는 입자의 형태에도 주된 영향을 끼치고 있음을 알 수 있었다.

**Abstract**—The effects of acidic additives on the size and shape of the monodispersed ferric (hydrrous) oxide particles prepared by forced hydrolysis from aqueous ferric chloride solutions, were investigated by transmission and scanning electron microscopes. Incubating 0.02M ferric chloride solutions for 48 hours at  $100^\circ\text{C}$  with sodium and potassium phosphates, citric acid and tartaric acid, various shapes of particles were produced with the retardation of the growth rates of hematite as the concentrations increased. On the other hand, the addition of oxalic acid, acetic acid and sodium hydrogen carbonate formed more spherical shapes without affecting the growth rate of hematite. The shape and growth of particles with additives is attributed to the adsorption of additives on the preferred surface that controls the morphology of particles and the phase transformation from  $\beta\text{-FeOOH}$  to  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

### 1. 서 론

산화철 입자는 촉매, 촉매 담체, 자성 재료, 충전제, 응집제, 안료 등 산업적 응용이 넓고 부식학(Corro-

sion Science)의 중요한 연구 대상이 되어 왔으며[1, 2], 단분산 입자의 제조는 콜로이드, 재료 분야에서 중요한 과제이다[1]. 단분산 입자 즉 크기와 형태가 균일한 입자들은, 분산 필름 혹은 소성 가공시에 얻어지는

현주소 : \*현대전자(주) CVD 실  
\*\*계명대학교 화학공학과

물리적인 성질을 균일하게 할 뿐만 아니라 그러한 입자 사이에서 일어나는 상호작용의 이론적 해석 및 광학적 성질, 자성, 계면의 동적 성질 등의 계산에 필수적 모델이 되기도 한다[1, 3, 4]. 산화철 입자의 제조는 수용액의 pH, 숙성 온도, 숙성 시간, 음이온 등의 여러 변수에 따라 아주 민감하게 변화하여 용액에 존재하는 착화합물의 농도 및 착화합물의 종류가 입자의 생성과정에 따라 크게 변화한다[1, 5].

Heller 등[6, 7]이  $\beta$ -FeOOH를 제조한 이래 Spiro 등[8]은 아주 작지만 균일한 Ferric Hydroxide를 제조하였고, 1960년대 후반부터 Matijevic 등은 강제 가수분해, 착화합물의 열분해, 균질 침전, 상 변태, 에어로졸을 이용한 화학반응 등의 방법을 이용하여 여러 종류의 단분산 산화철 입자의 제조에 성공하게 되었다[1, 3-5, 9-14]. 특히 Matijevic 과 Scheiner[5]는 여러 종류의 단분산 산화철을 제조하였는데 주로 Fe(III) 염의 음이온을  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  등으로 변화시켜 가면서 제조되는 입자의 조성, 크기, 형태 등을 연구하였으며, 첨가제는  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  등을 사용하여 침상 Hematite 입자를 제조하였다[13]. 단분산 미세입자를 제조하는 방법은 분쇄법과 분자상태로 과포화되어 있는 상태로부터 화학반응 혹은 냉각 등에 의하여 입자를 형성시키는 용침방법이 있으며[15] 단분산 콜로이드 입자를 얻기 위해서는 핵생성단계와 성장단계의 분리가 중요하다. 입자의 형성은 모액에서 입자생성 물질의 농도가 점점 증가하다가 어느 단계에서 급격하게 핵이 생성하고 용질의 확산에 의하여 입자가 성장하게 된다[16]. 따라서 단분산 입자 제조시 가장 중요한 조건은 한 농도에서 일정시간에 핵의 급격한 형성과 확산에 의한 입자 성장이며, 성장할 동안에는 생성을 억제해야 한다.

본 연구에서는  $\text{FeCl}_3$ 수용액으로부터 강제 가수분해법에 의하여 입자를 제조할 경우 균일한 입자가 얻어지는 조건을 선정하고 여러 가지 첨가제를 첨가하였을 때의 첨가제의 영향을 알아보고자 한다. 즉 0.02 M  $\text{FeCl}_3$ 를 100°C에서 48시간 동안 숙성시켜 얻어지는 입자를 표준으로 하여 첨가제의 종류와 농도를 변화시킬 경우 얻어지는 입자의 조성, 형태, 크기 등의 변화를 TEM, SEM을 통하여 알아 보았다.

## 2. 실험

### 2-1. 시 약

실험에 사용된 염과 첨가제는 EP grade로 제조회사

에서 구입한대로 정제하지 않고 사용했으며  $\text{FeCl}_3$ , Oxalic acid, Tartaric acid는 Kanto Chem. Co.에서, EDTA, Acetic acid, Citric acid는 Junsei Chem. Co.에서,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 Yakuri Pure Chem. Co.에서,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 Tokyo Chem. Co.에서,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 는 Hayashi Chem. Co.에서 각각 구입하였다. 사용된 증류수는 본 실험에서 이중 증류하여 사용하였다.

### 2-2. 기기 및 장치

산화철 입자의 제조에 사용한 항온조는 내부를 100±3°C로 유지시켰으며, 제조된 산화철 입자의 결정구조는 Rigaku Denki 사 모델 Geigerflex CN-2013 X-Ray Diffractometer로, 입자의 모양과 크기는 ISI(International Scientific Instruments Inc.)사 모델 DS-130 SEM, JEOL 사 모델 JEM-200CX TEM을 사용하였다.

### 2-3. 실험 및 분석방법

용량 80 ml의 Screw Cap Culture Tube 내에  $\text{FeCl}_3$  용액과 여러 농도의 첨가제 용액을 넣은 뒤 Teflon으로 밀폐한 후 항온조에서 숙성시킨다. 시료의  $\text{FeCl}_3$  농도는 0.02 M로 첨가제는 Phosphate의 경우 0.1, 0.3, 0.45, 0.5 mM로 하였으며 유기첨가제의 경우 0.1, 0.3, 0.5 mM로 하였다. 원하는 숙성 시간이 경과하면 항온조에서 꺼내 물로 급냉시킨 뒤 상온에서 보관한다. 용액의 pH의 측정은 숙성시키기 전후 상온에서 측정하였는데 본 실험 범위 내에서는 첨가제의 종류와 양에 관계없이 숙성 전에는 2.20±0.05이었으며 숙성 후에는 1.40±0.05로 일정하였다. 용액에 분산 또는 침전되어 있는 산화철을 원심분리기를 이용하여 약 4000 rpm에서 분리하고 세척하였다. 세척 과정이 끝나면 깨끗한 증류수에 잘 분산시켜 TEM을 찍었다. 한편 Millipore Filter로 여과한 입자는 약 70°C로 유지되는 항온조에 여러 시간 건조시킨 뒤 SEM을 찍고 X 선회절분석을 하였다.

본 실험의 주 반응생성물은  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\beta$ -FeOOH이며  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우 X 선회절 결과 회절각(2 $\theta$ ) 24.3, 33.3, 35.7, 41.0, 49.5, 54.2, 62.5, 64.1도(degree)에서 피크가 있었으며, JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)의 값으로 Miller Index를 구해보면  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우 (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214), (300)이고,  $\beta$ -FeOOH의 경우 회절각 17.3, 27.3, 34.7, 35.7, 39.8, 47.0, 52.5,

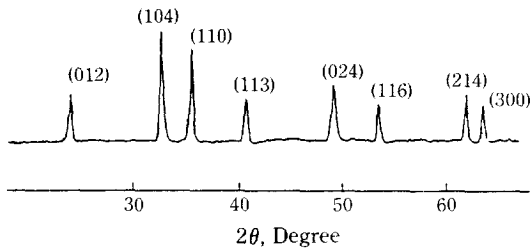


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of hematite ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

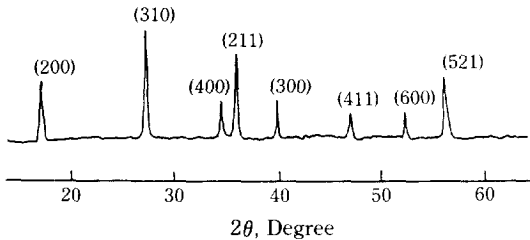


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of  $\beta$ - $\text{FeOOH}$ .

56.2도에서 피크가 있었으며, Miller Index는 (220), (310), (400), (211), (300), (411), (600), (521)이었다.  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\beta$ - $\text{FeOOH}$ 에 대한 X 선회절 결과는 Fig.1 과 2에 나와 있다.

### 3. 결과 및 검토

#### 3-1. 형태와 크기에 대한 첨가제의 영향

##### 3-1-1. 첨가제가 없는 $\text{FeCl}_3$ 수용액에서의 표준입자 제조

첨가제의 영향을 알기 위하여 첨가제가 없는 경우의 표준입자를 선정하여[5, 9, 12, 13] 첨가제가 존재하는 경우에 만들어진 입자와 상대적인 크기, 형태 등의 변화를 관찰하였다. Fig.3은 0.02 M  $\text{FeCl}_3$ 를 100°C에서 48시간 숙성시켜 얻은 입자의 사진인 데 이들 입자의 평균 크기는 약  $0.14\mu\text{m}$ 이며 평균 축비는 약 1로서, 구형 또는 약간 각진 구형의 입자로 구성되어 있었다. X 선회절분석 결과 이들 입자는 Hematite임을 알 수 있었다.

##### 3-1-2. 인산염계 첨가제의 영향

첨가제 Phosphate Ion의 영향을 알아보기 위하여 표준용액(0.02 M  $\text{FeCl}_3$ )에 첨가제  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 의 농도를 0.1, 0.3, 0.45, 0.5mM  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 의 농도를 0.1, 0.3, 0.5mM로 변화시켜 가면서 100°C에서 48시간 숙성시

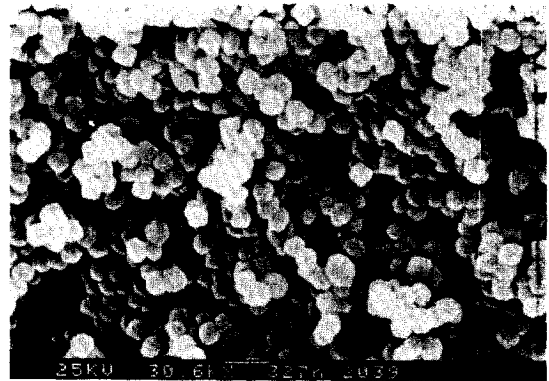


Fig. 3. Scanning electron microscopy of the particles prepared without additives ( $\times 30000$ ).

$\text{FeCl}_3$  conc.: 0.02M, aging temp.: 100 °C, aging time: 48 hrs

켰을 때의 TEM과 SEM 사진을  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 에 대하여 Fig.4에 나타내었다.

첨가제  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 의 경우는 모두 Phosphate Ion의 영향으로 적정 농도까지는 농도가 증가함에 따라 생성되는 입자의 축비가 증가하지만, 첨가제  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 의 경우 0.5mM 이상이 되면 48시간 동안의 숙성으로는 침전물이 거의 형성하지 않는 투명한 상태로 되어 전자현미경으로는 축비를 관측할 수가 없었다. 첨가제  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 의 경우는 농도가 증가함에 따라 평균 입자 크기와 축비가 0.45mM 농도까지는 단순 증가한다. 그러나  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 의 경우 0.1, 0.3, 0.45mM 일 때의 전자현미경 사진을 보면 입자 크기의 최대점이 0.3mM임을 알 수 있다.

첨가제  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 의 경우 평균 입자 크기와 축비를 Ozaki의 실험결과[13]와 비교해 보면 Fig.5에서 나타낸 바와 같이 평균 축비는 같은 결과를 평균 입자 크기는 약간 작은 결과를 얻었는데 이런 결과는 항온조의 가열이력(Heating History)차에 기인한다[15, 16]. 또한 첨가제의 농도가 0.5mM 이상 증가하면 침전물을 형성하지 않는 투명한 용액이 되며 이 용액에는 아주 작은  $\beta$ - $\text{FeOOH}$ 가 존재함을 전자현미경과 X 선회절 결과를 통해 알 수 있고,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 가 일정농도 이상이 되면 단분산 침전물(Hematite) 형성이 억제됨을 알 수 있다. 따라서 이들의 첨가제 농도가 증가하면 입자의 축방향 성장이 촉진되나 일정농도 이상이 되면 입자의 성장이 현저히 지연되거나 혹은  $\beta$ - $\text{FeOOH}$ 는 생성되나  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 생성은 용이하지 않음을 알 수 있다.

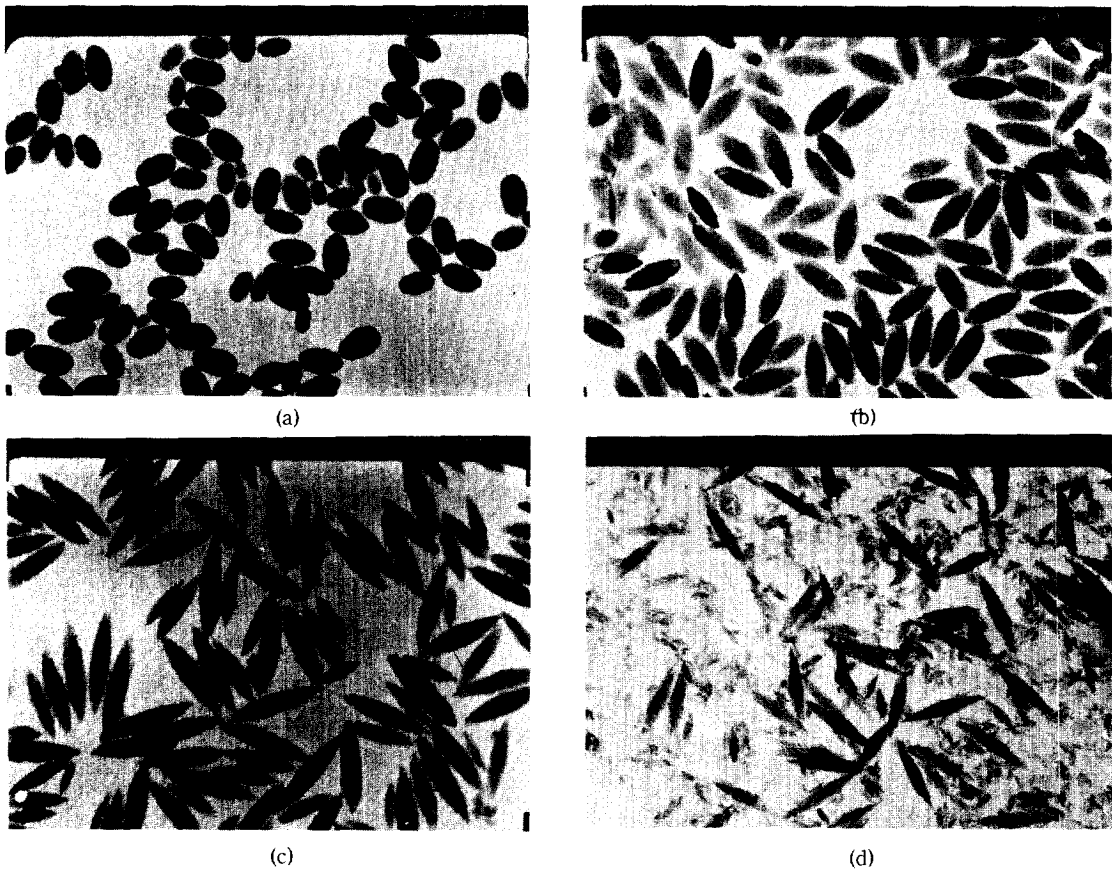


Fig. 4. Transmission electron microscopy of the particles prepared with  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ( $\times 50000$ ).  
 $\text{FeCl}_3$  conc.: 0.02M, aging temp.: 100 °C, aging time: 48 hrs,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  concentrations (a) 0.1 mM, (b) 0.3 mM, (c) 0.45 mM, (d) 0.5 mM

### 3-1-3. 유기산계 첨가제의 영향

Citric acid 농도를 0.1, 0.3, 0.5 mM로 유지하고 100°C에서 48시간 숙성시켜 얻은 입자의 사진을 Fig. 6에 나타내었다. Citric acid의 농도가 0.1 mM인 경우 원기둥 형태의 입자와 소량의 구형 입자가 혼합하여 존재하는 것을 알 수 있다. 반면 0.3 mM인 경우, 비교적 고른 형태의 입자가 얻어졌다. 0.5 mM인 경우는 침전되는 입자가 거의 없고 아주 작은 입자가 부유되어 존재한다. 한편 농도가 0.1 mM 경우보다 0.3 mM인 경우가 평균 축비는 더 크지만 평균 크기는 더 작아진다는 것을 관찰할 수 있다. 이들 입자의 조성은 모두 Hematite이지만 0.5 mM의 조건에서 얻은 아주 미세한 입자들은 X 선회절분석 결과를 JCPDS 값과 비교하여  $\beta\text{-FeOOH}$ 임을 알 수 있었다.

$\text{CH}_3\text{COOH}$ 의 농도 0.1 mM, 100°C에서 48시간 숙성시킬 때 얻어지는 입자의 모양은 첨가제가 없는 경우

에 비해 별 변화가 없었으나 0.3, 0.5 mM 농도의 경우 입자가 불균일해지고 입자 크기 분포가 비교적 커졌다. X 선회절분석 결과 첨가제  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 의 경우 얻어지는 입자는 농도에 관계없이 Hematite였다.

Oxalic acid의 농도에 따른 입자의 변화가 거의 없고 전체적으로 입자가 구형으로 변화하는 경향을 갖는다. 비교적 균일한 구형의 입자로 구성이 됨을 알 수 있다. 0.1, 0.3, 0.5 mM 농도에서 얻은 입자의 평균직경은 0.12, 0.13, 0.13  $\mu\text{m}$ 이었으며, X 선회절분석 결과 모두 Hematite이었다.

Tartaric acid의 농도가 0.1 mM 농도인 경우 입자가 모두 Cubic 또는 Cubic에 가까운 모양으로 바뀔 수 관찰할 수 있다. 이때의 입자의 조성은  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 이다. 그러나 0.3, 0.5 mM 농도의 경우는 아주 작은 입자로 구성이 됨을 알 수 있다. 이때의 입자의 조성은  $\beta\text{-FeOOH}$ 이며, 0.3 mM 농도에서 형성된 입자의 형

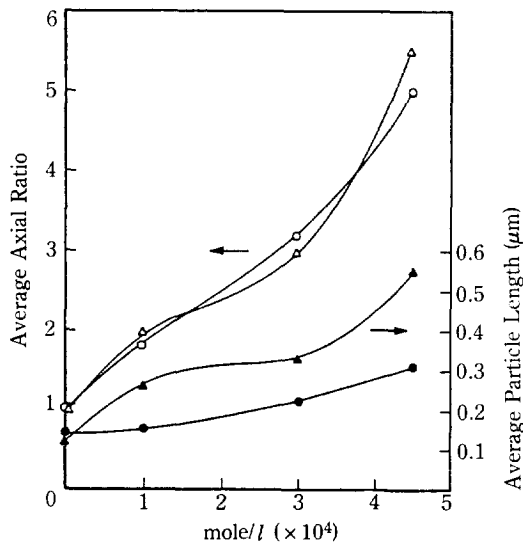


Fig. 5. The variation of average axial ratio and average particle length depending on the concentrations of  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

$\text{FeCl}_3$  conc.: 0.02M, aging temp.: 100 °C, aging time: 48 hrs,  $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ : reference [13],  $\circ$ ,  $\bullet$ : experimental data

태는  $\beta\text{-FeOOH}$ 의 전형적 모양임을 알 수 있다[5]. 즉 Tartaric acid의 경우 농도가 증가함에 따라,  $\beta\text{-FeOOH}$ 가  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로의 변환이 억제됨을 알 수 있다.

첨가제로서  $\text{NaHCO}_3$ 가 사용된 경우 0.1, 0.3mM의 농도에서 100°C, 48시간 숙성시킬 경우 첨가제가 없는 경우와 별 다른 경향이 보이지 않고 크기만 약간 커진다. 그러나 0.5mM에서 숙성시킬 경우 입자는 비교적 고른 구형이고 첨가제가 없는 경우와 비교할 때 입자가 커진 것을 알 수 있다. 0.1, 0.3, 0.5mM에서 얻은 입자의 평균 입자크기는 0.16, 0.17, 0.19  $\mu\text{m}$ 이었으며,

Table 1. Effect of the additives on average axial ratio and average length ( $\text{FeCl}_3$  conc.: 0.02M, aging temp.: 100°C, aging time: 48 hours, ( ): ref. [13])

Additives	Conc. (mM)	Ave. Axial Ratio	Ave. Length ( $\mu\text{m}$ )
—		1	0.14
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	0.10	1.8(2)	0.15(0.26)
	0.30	3.2 (3)	0.22 (0.33)
	0.45	5 (5.5)	0.31 (0.55)
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	0.10	1.8	0.16
	0.30	2.5	0.32
	0.45	3.4	0.33
Citric Acid	0.10	1.85	0.16
	0.30	3.0	0.15
	0.50	—	—
Oxalic Acid	0.10	1	0.12
	0.30	1	0.13
	0.50	1	0.13
Tartaric Acid	0.10	1.2	0.16-0.17
	0.30	—	—
	0.50	—	—
$\text{NaHCO}_3$	0.10	1	0.16
	0.30	1	0.17
	0.50	1	0.19

입자는 X 선회절분석 결과 모두 Hematite임이 밝혀져 이 첨가제는 Hematite의 성장을 억제하지 않음을 알 수 있다.

### 3-2. 입자의 형태와 크기 분포 제어 기구

각 첨가제에 대한 입자의 형태와 크기에 대한 실험결과를 요약하면 Table 1과 같으며 인산염과 Citric acid는 입자의 비대칭 성장을 촉진하고 다른 첨가제는 구형 혹은 모가난형으로 입자를 성장시킴을 알 수 있

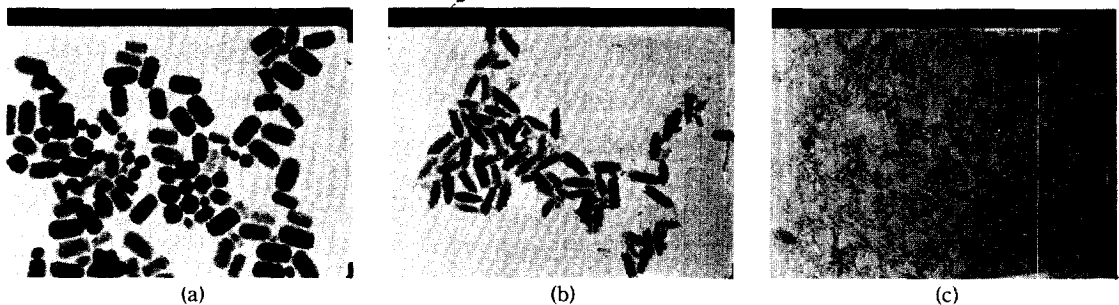


Fig. 6. Transmission electron microscopy of the particles prepared with citric acid ( $\times 50000$ ).

$\text{FeCl}_3$  conc.: 0.02M, aging temp.: 100 °C, aging time: 48 hrs, concentrations of citric acid (a) 0.1 mM, (b) 0.3 mM, (c) 0.5 mM.

다. 입자의 크기는 장축을 기준으로 하였기 때문에 비대칭 성장을 할 경우 상대적으로 크게 나타났으나 유기 첨가제의 경우 비교적 작게 나타났다.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 는 촉비의 성장을 크게 한 반면 다른 유기 산성 첨가제는 영향이 없거나 입자의 성장을 억제한 실험결과와 pH 1.2의 산성용액에서 생성된 Hematite의 표면 전위를 Zeta Potentio Meter로 잰 결과, 0.5mM  $\text{FeCl}_3$ 용액에서 +35mV의 양의 전위[17]를 나타낸 결과로부터 X-형의 첨가제는 입자의 표면에 흡착하여 입자의 생성, 성장에 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 생성 초기 단계에 입자의 표면 상태는 Fig. 7에서와 같이 첨가제는 종류와 농도에 따라 입자의 성장에 다른 구실을 하며 표면과 첨가제의 상호작용이 중요하다. 즉 첨가제의 표면흡착은 이 방향으로의 성장을 억제하고 그에 따라 입자의 최종 형태를 비대칭 성장이 되도록 유도한다. 유기산의 경우 비흡착성 분자단의 구조적 특징 때문에 표면흡착 선택성이 감소되어 고르게 흡착되고 입자가 구형이 되고 입자의 성장이 지연되었다.

Fig. 8은  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 와 Oxalic acid의 농도가 0.1mM 일 경우에 대한 입도분포를 약 백여개의 입자를 대상으로 측정한 것인데 입도의 분포가 단분산되어 있음을 알 수 있다. 전자의 경우 입자의 평균 길이  $0.167\mu\text{m}$ , 표준편차  $0.011\mu\text{m}$ , 후자의 경우 입자 크기  $0.122\mu\text{m}$ , 표준편차  $0.012\mu\text{m}$ 이었다. 입자의 크기분포는

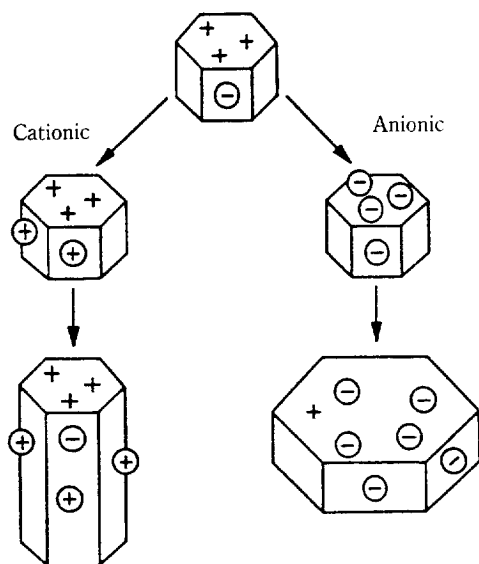
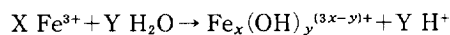


Fig. 7. Influence of ionic additives on the shape of hematite particles growing from aqueous  $\text{FeCl}_3$  solutions.

입자 생성 초기의 과포화도를 제어하는 방법에 따라 좌우되는 데 그 방법에는 화학반응, 냉각 혹은 강제 가수분해 방법 등이 있으며[15], 이들 방법에 의하면 입자의 형성은 모액에서 입자생성 물질의 농도가 점점 증가하다가 어느 단계에서 급격하게 핵이 생성하고 용질의 확산에 의하여 입자가 성장하게 된다[16]. 따라서 단분산 미세입자를 제조하기 위하여 핵생성단계와 성장단계의 분리가 중요하며 이때 첨가제는 일정 과포화 농도에서 어떤 순간에 핵을 급격히 형성시키고 확산에 의한 입자 성장을 제어하고, 핵생성 후 확산에 의한 입자 성장시 핵생성을 억제하는 구실을 해야 한다.

금속이온으로부터 핵생성단계에서는 가수분해 반응시 Hydroxo 혹은 Oxo 군을 형성할 수 있도록 탈 양성자 반응을 일으킨다. 이때 물 분자는 Proton Acceptor로서 금속이온은 Conjugated Base로 작용하며, 배위 물분자를 배제하고 반응식을 쓰면



로 쓸 수 있고 금속이온의 가수분해는 자유 물분자보다

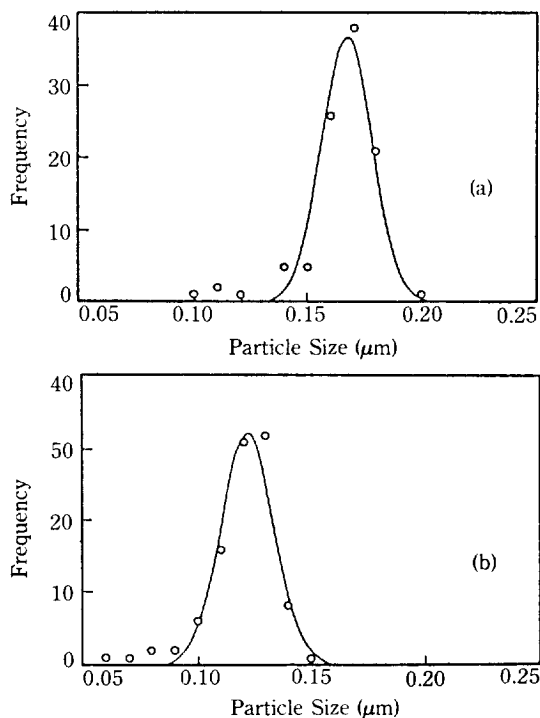


Fig. 8. Particle size distribution of hematites prepared from aqueous solutions of  $\text{FeCl}_3$ , 0.02 mole/l.

Aging time: 48 hrs, aging temperature:  $100^\circ\text{C}$ , (a) for  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and (b) for oxalic acid

배위된 물분자가 더 강산이어서 O-H 결합력이 약화하고 O-M 결합력이 강할수록 분해 정도가 커지게 된다. 이러한 가수분해 생성종들이 다핵종으로 등장하여 전체적으로 복잡한 기구를 가지며 반응을 계속하여 입자가 생성되는 핵의 모체(Precursor) 역할을 하게 된다.  $\text{FeCl}_3$  수용액은 다른 음이온의  $\text{Fe}^{3+}$  수용액과는 달리 첨가제의 농도에 따라, 특히 첨가제가 산인 경우 그 농도에 상당히 민감하게  $\beta\text{-FeOOH}$  또는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 생성한다[5, 12].

실험결과인 Fig. 4 또는 6에서와 같이 첨가제 농도가 적정량 이상이 되면  $\beta\text{-FeOOH}$  입자만 생성되고  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  생성이 억제됨을 알 수 있었다. 또한 첨가제의 종류에 따라 입자 형태에 대한 영향이 뚜렷이 나타나 첨가제의 입자 표면 흡착이 입자의 생성반응에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 그러나 본 실험에서는 입자 생성단계에서 첨가제에 의해 이온 복합체로부터  $\beta\text{-FeOOH}$ 가 생성되거나  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성되어 어느 입자가 먼저 생성되는지 분명하게 구별할 수는 없으나, 고농도의 음이온성 첨가제에서는 Hematite 입자의 성장과 성장이 지연되는 것으로 보아 생성 초기 입자표면에 첨가제의 흡착으로  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 생성이 방해를 받으며, 저농도에서는 생성반응에 대한 영향보다 입자표면에서의 흡착으로 성장과정에서 형태의 변화가 일어남을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

$\text{Fe(III)}$  이온의 수용액을 강제 가수분해하여  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자를 제조하는 과정에서 음이온 및 첨가제에 따른 입자의 생성, 형태 및 크기에 대한 영향을 조사하였다.

$\text{FeCl}_3$  수용액에서는 첨가제의 종류 및 농도에 따른 형태와 크기의 다양한 변화가 관측되었다. 즉  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , Citric acid 등은 평균 축비를 증가시키고 Tartaric acid는 입자를 cubic으로 변화시키는 경향이 있고(0.1 mM에서)  $\text{NaHCO}_3$ , Tartaric acid 등은 입자를 구 형태로 변화시키는 경향을 갖는다.

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 는 농도가 적정 수준까지 증가함에 따라 평균 축비 및 크기가 증가하며,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 는 평균 축비는 증가하지만 크기는 그렇지 않다. Citric acid는 평균 축비는 증가하지만 크기는 오히려 감소한다.

Oxalic acid는 농도에 따라 크기의 변화가 거의 없고  $\text{NaHCO}_3$ 는 약간 증가하는 경향을 갖는다.

$\text{FeCl}_3$  수용액에서는 첨가제의 종류 및 농도에 따라 생성물질의 조성이 변화한다.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , Citric acid 등은 농도가 증가하면서 전체적으로 침전 양이 적어지며, Hematite의 성장이 억제되어  $\beta\text{-FeOOH}$ 의 양이 증가한다. Oxalic acid,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  등은 실험 범위 내에서 전혀 영향이 없었다. 이러한 현상은 첨가제에 의하여 착화합물의 형성단계에서 첨가제에 의해  $\beta\text{-FeOOH}$  혹은  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성되며 입자표면에 첨가제의 흡착으로 입자의 크기와 형태 변화를 유도할 수 있었다.

#### REFERENCES

- Matijevic, E.: *Acc. Chem. Res.*, **14**, 22 (1981).
- Stinson, S.C.: *C&EN*, **9**, 26 (1982).
- Matijevic, E.: *Pure & Appl. Chem.*, **50**, 1193 (1978).
- Matijevic, E.: *Pure & Appl. Chem.*, **52**, 1179 (1980).
- Matijevic, E. and Scheiner, P.: *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 509 (1978).
- Watson, J.H.L., Heller, W., and Wojtowicz, W.: *J. Chem. Phys.*, **16**, 997 (1948).
- Watson, J.H.L., Cardell, Jr. I.I., and Heller, W.: *J. Phys. Chem.*, **66**, 1757 (1962).
- Spiro, T.G., Allerton, S.E., Renner, J., Terzis, A., Bills, R., and Saltmann, P.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2721 (1966).
- Matijevic, E., Sapiesszko, R.S., and Melville, J.B.: *J. Colloid Interface Sci.*, **50**, 567 (1975).
- Sapiesszko, R.S. and Matijevic, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 405 (1980).
- Sugimoto, T. and Matijevic, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 227 (1980).
- Hamada, S. and Matijevic, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **84**, 274 (1981).
- Ozaki, M., Kratochvil, S., and Matijevic, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 146 (1984).
- Matijevic, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 374 (1977).
- Eisenlauer, J. and Matijevic, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 199 (1980).
- Matijevic, E., Kuo, R.J., and Kolny, H.: *J. Colloid Interface*, **80**, 94 (1981).
- Rho, S.B. and Kim, J.-D.: in preparation, 1988.