

운모표면에 대한 α 산화철 흡착

김대웅 * · 조동회 ** · 김명숙 · 박면용
전국대학교 화학과
* 고려화학(주) 연구소
** 한국섬유공사 시험소
(1986년 10월 14일 접수)

Adsorption of α -Fe₂O₃ on the Surface of Mica Particles

Dae-Woong Kim *, Dong-Hoe Cho **, Myoung-Sook Kim and Myon-Yong Park

Chemistry department Kon-Kuk University

* Research Institute of Korea Chemical Co. Ltd.

** Korea Textile Inspection and Testing Institute.

(Received October 14, 1986)

요 약

α -FeOOH와 α -Fe₂O₃를 다음과 같은 방법으로 처리하여 만들었다. 질산제이철 용액을 pH 6~8 되게 암모니아수로 조절하고 침전을 80°C에서 1시간 환류한 다음 물과 메탄올(95%)로 씻고 60°C에서 건조하여 α -FeOOH를 얻고 대기중의 450°C에서 1시간 가열하여 α -Fe₂O₃를 얻었다.

물중에서 초음파기(45 KHz)를 이용하여 세척한 운모입자를 질산제이철 용액과 섞고 위에서 설명한 과정으로 처리하여 운모입자의 표면에 α -Fe₂O₃를 흡착시켰다. 이 때의 가열온도는 500°C이었다. 50%의 α -Fe₂O₃를 흡착한 운모 표면의 최대 반사파장은 546 nm에서 나타났지만 철산화물이 없는 운모만을 측정했을 때는 436 nm에서 나타났다. 운모에 대한 α -Fe₂O₃의 비를 1%부터 50%까지 변화시켰을 때 최대 파장은 보다 긴 파장 쪽으로 증가되어 나타났다.

ABSTRACT

α -Ferric Hydrated Oxide and α -Ferric Oxide were obtained as following processes that Ferric Nitrate solution was adjusted to pH 6 - 8 with Ammonium Hydroxide, refluxed the Iron precipitate for 1 hr. at 80°C, washed it with water and Methanol (95%), dried it to obtain α -Ferric Hydrated Oxide at 60°C, and then heated in atmosphere to prepare α -Ferric Oxide for 1 hr. at 450°C.

Mica particles cleaned with ultrasonicator (45 KHz) in water were mixed with Ferric Nitrate solution and treated it to adsorb α -Ferric Oxide on the surface of mica particles by using the above-mentioned processes, but the heated temperature was at 500°C. The maximum wavelength of reflected light on the surface of mica - α -Ferric Oxide (50%) was appeared at 546 nm but α -Ferric Oxide free

mica only was at 436 nm. The maximum wavelength was shifted to longer when the weight ratios of α -Ferric Oxide to mica was changed from 1% to 50%.

1. 서 론

진주안료는 본래 물고기 비늘을 이용하여 진주와 유사한 색깔을 띠게 인공적으로 만든 화합물이었다. 그러나 현재 이 안료는 광택성이 있는 운모의 표면에 굴절률이 큰 TiO_2 ($n = 2.7 \sim 2.9$), ZnS ($n = 2.35$), ZrO_2 ($n = 2.19 \sim 2.20$), SnO_2 ($n = 1.99 \sim 2.09$), BiOCl ($n = 1.82 \sim 2.05$)을 흡착시켜 인공 합성품으로 대용하고 있다.^{1~3)}

운모의 표면에 금속산화물을 흡착하는 연구로서 이산화티탄^{4~12)}, M_2O (M: 알칼리토금속), Al_2O_3 ¹³⁾, SiO_2 ¹⁴⁾ 염기성 납산화물¹⁵⁾, 옥시염화비스무트^{14, 16)}, 철산화물¹⁶⁾ 등의 특화가 제출되어 있으며 그밖에도 많은 연구가 수행되어 있다. 금속산화물의 특성에 따라 운모의 표면에서 산란되는 빛의 색이 다르게 나타나므로 여러가지의 산화물을 흡착시켜 진주안료의 대용품으로 이용하고 있다.

이와같이 금속산화물-운모의 연구가 많이 진행되어 있지만 제조방법이 특허에 묶여 있으므로 상세한 연구내용이 발표되어 있지 않다. 현재 국내에서는 금속산화물을 운모에 흡착시킨 화합물을 화장품이나 도료에 사용하고 있지만 대부분을 외국에서 수입하여 사용하고 있기때문에 수입대체를 위하여 그리고 금속산화물-운모를 본래서 재료로 이용하기 위하여 이 연구를 수행하게 되었다.

2. 실험

1) 운모의 처리

운모는 시판되고 있는 제조회사 불명의 국산 운모 (muscovite)를 이용하였다. 분말상태의 운모를 물에 부유시켜 즉시 가라앉은 입자는 버리고 현탁되는 입자를 다시 물에 부유시켜 24시간 정지하고 가라앉은 입자만을 모았다. 모은 운모를 물에 부유시키면서 초음파기(Branson Co. Model B-221. 45 KHz)로 1시간 처리하여 씻은 다음 24시간 정지하여 미세한 부유입자는 버리고 가라앉은 입자만을 모아 물로 3번 씻고 95% 메탄올로 한번 씻은 다음 $100 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 건조하여 사용하였다. 운모시료는 입자크기가 15μ 이하이었으며 X-선 회절기(Shimadzu VD-1 A)로 muscovite인 것을 확인하였다.

2) α -산화철의 제조

이 실험에서는 대기 중에서 안정하고 철산화물 중에서 가장 진하게 적색을 띠는¹⁷⁾ α - Fe_2O_3 를 만들기 위하여 0.1 M 질산제이철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 용액을 이용하여 5% 암모니아수로 pH 3~10 사이에서 가수분해하고 80°C에서 1시간 환류냉각하면서, α - FeOOH 의 침전물을 숙성하였다.^{18, 19)} α - FeOOH 의 침전을 거른다음 메탄올(95%)로 씻고 60°C에서 건조 후 적외선 분광기를 이용하여 가수분해에 따른 α - FeOOH 의 생성물을 확인하였다. 그 다음에 α -수산화철을 대기압 분위기에서 온도를 300~500°C로 변화시키면서 1시간씩 가열한 다음 적외선 분광기(Beckman Model IR-18)와 X-선 회절장치를 이용하여 α -산화철의 생성을 조사하였다.

3) 운모표면의 산화철 흡착

초음파기로 표면을 씻은 운모시료를 플라스크(1000 ml)에 넣고 이산화철로서의 무게비가 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 99:1 되게 0.1 M 질산제이철 용액을 첨가하였다. 5% 암모니아 용액을 서서히 첨가하면서 pH 3~10 사이로 조절하고 80°C에서 1시간 불중탕하면서 철을 가수분해하여 운모에 흡착하였다. 산화철이 흡착된 운모를 거르고 2~3회 증류수로 헹군 다음 95% 메탄올로 씻어 60°C에서 건조하고 대기압 분위기의 450°C에서 1시간 가열하였다. 순수한 운모와 α - Fe_2O_3 가 흡착한 운모를 450°C에서 가열한 다음 일정한 농도로 되게 증류수에 분산시켜 빛산란광도계(Aminco. light scattering spectrophotometer)를 이용하여 산란광의 세기와 파장의 이동을 측정하였다. Aminco의 빛산란 광도계는 광원의 수은등이고 필터를 이용하여 365, 405, 436, 546, 578 nm에서만 산란광의 세기를 측정할 수 있으므로 연속적으로 각 파장에서 상세하게 광도를 측정할 수 없는 분광광도계이다.

3. 결과 및 고찰

1) α -산화철의 제조

α -산화철을 만들기 위하여 α - FeOOH 를 제조할 때 대부분의 방법은 염산염이나 황산염을 이용하였다.^{17, 20, 21)} 이 실험에서는 철의 시료로서 질산염을 이용하였다. 그 이유는 용액 중에서 암모니아수로 가수분해할때 공침된 질산이온을 씻어 제거한 다음에 남아있는 일부분의 질산이온이 α - FeOOH 와 함께 가열하는 도중에 질산이온은 잔존하는 황산이나 염소이온보다 분해온도가

낮아 쉽게 제거되기 때문이다. 가수분해제로서 암모니아수를 사용할 때에도 공침된 암모늄 이온은 가열하는 도중에 다른 이온보다 쉽게 휘발되어 제거되므로 암모니아 용액을 사용하였다.

철이온을 가수분해할 때의 메카니즘은 이미 상세하게 연구되어 있으며,^{17, 20, 22-26)} α -FeOOH로부터 α -Fe₂O₃의 제법도 많은 연구가 발표되어 있다.^{17, 20, 22, 26)} 이 실험에서는 pH 3.0에서 pH 10.0까지의 범위에 걸쳐 질산제이철 용액을 암모니아수로 가수분해한 다음 물로 씻고 메탄올로 씻어 60°C에서 건조한 α -FeOOH를 KBr과 섞고 Pellet를 만들어 질산이온의 공침과 α -FeOOH의 생성을 조사하였다. 황산제이철을 시료로 사용하여 수산화나트륨으로 가수분해하고 50°C ~ 200°C까지 10일간 숙성한 다음 물로 씻어 건조 후 적외선 스펙트럼을 조사하였을 때에 황산이온이 공침됨을 확인하였다.²⁶⁾ 황산제이철은 480°C, 염산제이철은 315°C, 질산제이철은 125°C에서 자기 분해되므로³⁰⁾ 착물을 생성하거나 흡착하여 공침이 생기는 경우는 질산이온이 가장 제거하기 쉽다. Fig. 1의 pH 3.0에서 5.50까지는 α -FeOOH의 가수분해물에 질산이온이 흡착되어 1380 cm⁻¹에서 센 흡수띠를 나타내고 있는 것으로 보아 질산이온이 공착됨을 알수 있다. 그러나 pH 6.0 이상에서는 질산이온이 α -FeOOH와 함께 공침되지 않았다. 그 이유는 이미 용액중에 존재하는 질산음이온과 가수분해하기 위하여 가해주는 암모니아수의 히드록시 음이온이 서로 철양이온과 결합하려고 경쟁반응을 할때 pH가 증가할수록 질량작용의 법칙에 따라 히드록시이온이 철이온과 무세하게 결합하기 때문에 pH 6.0 이상에서는 질산이온이 결합하지 않은 α -FeOOH가 생성한다고 예측한다.^{26, 31-33)} pH 3.0에서 8.0까지의 범위에서 가수분해하여 생성된 α -FeOOH는 3405 cm⁻¹에서 히드록시기의 신축진동과

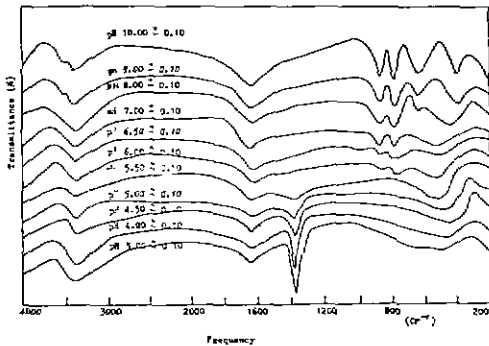


Fig. 1. IR spectra of α -Ferric hydrous oxide vs. pH.

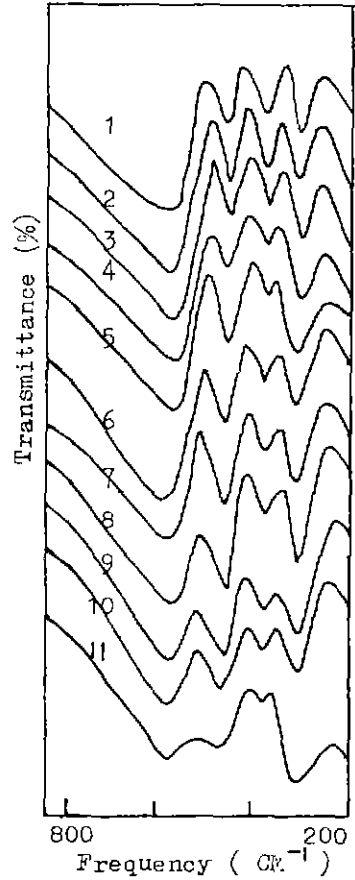


Fig. 2. IR spectra of α -Ferric oxide vs. pH.

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 1. pH 10.00 ± 0.10 | 7. pH 5.50 ± 0.10 |
| 2. pH 9.00 ± 0.10 | 8. pH 5.00 ± 0.10 |
| 3. pH 8.00 ± 0.10 | 9. pH 4.50 ± 0.10 |
| 4. pH 7.00 ± 0.10 | 10. pH 4.00 ± 0.10 |
| 5. pH 6.50 ± 0.10 | 11. pH 3.00 ± 0.10 |
| 6. pH 6.00 ± 0.10 | |

1621 cm⁻¹에서 굽힘진동을 약하게 나타냈다. pH 9.0 이상에서는 3410 cm⁻¹에서 또다른 약한 히드록시기의 신축진동과 1625 cm⁻¹에서 약한 히드록시기의 굽힘진동을 나타냈다. 그리고 890, 795, 630, 400, 265 cm⁻¹ 부근에서도 α -FeOOH의 독특한 흡수띠를 나타냈다.^{26, 31, 32, 33)}

이 실험에서는 α -FeOOH를 생성하는 최적의 pH가 6.0에서 8.0까지의 사이에서 암모니아수로 가수분해하여 정량적으로 α -FeOOH를 생성할 수 있었다.

Fig. 2는 pH 3.0에서 10.0까지의 사이에서 생성된 α -FeOOH를 450°C로 가열하여 적외선 스펙트럼

을 그런 결과이다. 적외선 스펙트럼은 자기 565, 465 330 cm^{-1} 에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 특유한 스펙트럼을 나타내는 것으로 보아^{26, 31~33}) 질산이온이 공침되더라도 가열하면 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성됨을 확인하였다. pH10 에서 가수분해하여 얻은 $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 가열하여 만든 Fe_2O_3 는 pH3 ~ 9 사이에서 가수분해하여 만든 $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 가열할때 생성하는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 다른 스펙트럼을 나타냈으며 (Fig. 2) 그 구조는 알 수 없었다. $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 가열하였을 경우에 Fig. 2 와 같은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 스펙트럼을 얻었으며 DTA와 TGA를 이용하여 확인하였을 경우에도 이미 발표한 문헌^{26, 27}) 과 비슷한 열분해 곡선을 나타냈으며 500 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서부터 900 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하더라도 일정한 색깔과 무게값 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 적외선 스펙트럼을 유지하였다.

$\alpha\text{-FeOOH}$ 를 가열하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 만들때 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 건조한 $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 TGA와 DTA로 실험한 결과는 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 변화하고 또 다른 시료는 TGA의 경우에 420 ²⁵⁾ 그리고 DTA의 경우 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 변화하고 ²³⁾ 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조한 시료는 TGA에서 300 $^{\circ}\text{C}$ 그리고 DTA에서는 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 변환되고 ²⁸⁾ $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 240 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열하면 수소결합이 분해되어 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 변화하고 ²⁷⁾ 105 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조한 시료를 수열처리하면 170 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 변환한다고 보고하였다.²⁶⁾ 이러한 결과는 물질의 특성, 가열온도의 승온속도, 시료의 건조상태에 따라 차이가 생기는 것이라고 예측한다.

2) 운모표면의 $\alpha\text{-FeOOH}$ 흡착과 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 변환

Fig. 3은 초음파처리 하지않은 경우이고 Fig. 4는 초음파처리 후의 운모사진이다. Fig. 4는 Fig. 3보다 작은 입자들이 없으며 깨끗해 보인다. 그리고 초음파로 처리할때 운모입자의 표면에 묻어있는 유기물도 제거되었을 것이다.

초음파로 처리한 운모와 초음파로 처리하지 않은 운모의 두가지 종류에 $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 흡착시키려고 실험하였을때 초음파로 처리한 운모에는 정량적으로 $\alpha\text{-FeOOH}$ 가 흡착되었다. 운모를 증류수에 분산시킨 다음 자석젓개로 48 시간 이상 심하게 젓거나 1M 염산이나 1M 수산화나트륨 용액으로 24 시간 처리한 다음에 걸러 건조한 운모는 광택도가 초음파로 처리한 운모보다 훨씬 약하였으며 $\alpha\text{-FeOOH}$ 도 대단히 소량만이 흡착하였다. 그러므로 $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 흡착할 때는 초음파로 처리하여 운모의 표면을 깨끗하게 만드는 방법이 광택도와 흡착량 증가에 좋은 방법이었다.

이때에 $\alpha\text{-FeOOH}$ 가 흡착한 운모는 순수한 운모보다 침강속도가 빠르기 때문에 $\alpha\text{-FeOOH}$ 가 흡착되지

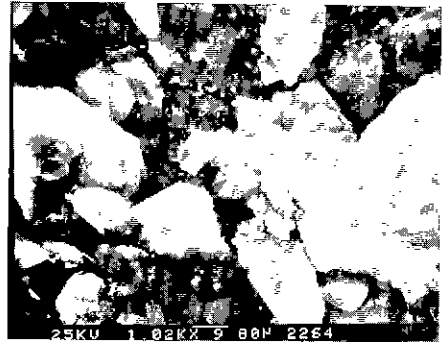


Fig. 3. SEM photograph of mica particles without ultrasonication.

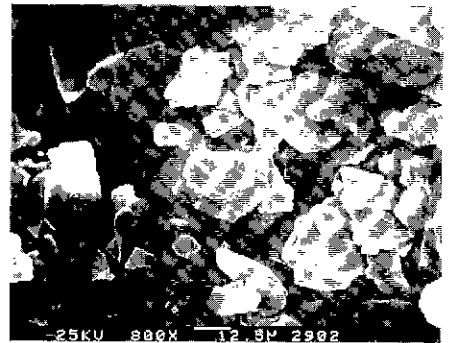


Fig. 4. SEM photograph of mica particles with ultrasonication.

않은 운모를 육안으로 용이하게 확인할 수 있었다. 운모에 흡착된 $\alpha\text{-FeOOH}$ 는 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 만들었다. 순수한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 1M 염산에 넣으면 순수한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 용해속도가 운모에 흡착된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 보다 훨씬 빨랐다. 그러므로 운모에 흡착된 $\alpha\text{-FeOOH}$ 와 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 이러한 두 가지 방법으로 확인하였다.

운모에 흡착된 $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 변환시킬 때에는 500 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하였다. 순수한 $\alpha\text{-FeOOH}$ 는 500 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 변환됨이 이미 확인되었다. 운모에 $\alpha\text{-FeOOH}$ 가 흡착된 경우는 300 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 가열하였을때 갈색을 띠었고 400 $^{\circ}\text{C}$ 부터 적색으로 변하기 시작하여 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 완전히 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 됨을 적외선 분광기로 확인하였다.

순수한 $\alpha\text{-FeOOH}$ 는 450 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 그리고 운모에 흡착된 경우는 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 변환되는 이유는 운모의 박층사이에 끼여있던 물분자의 영향을 받기 때문이라고

예측한다.³³⁾ 운모를 미리 $100 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 가열한 다음 $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 흡착시켜 다시 가열할 때에도 마찬가지로 500°C 에서 적색의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 변환되었다.

순수한 운모의 입자만을 500°C 로 가열하면 Fig. 5 처럼 436 nm와 546 nm의 산란광 세기가 거의같은 정도로 감소하지만 가열하기 전에는 436 nm의 빛세기가 546 nm보다 훨씬 세게 나타났다. 운모를 700°C 이상 가열하면 회색으로 변하다가 900°C 에 이르면 완전히 회색으로 변하면서 산란광이 나타나지 않았다.

순수한 운모를 500°C 로 가열하였을때 Fig. 5의 외삽 꼭지점은 약 3 nm 정도가 이동하여 439 nm에서 최대 산란광 세기가 나타났다. 육안으로 볼때에는 운모가 약간 노랑색을 띠면서 박락 현상이 생겼다. 이것은 운모를 가열하기 전에 알루미늄, 실리콘 및 산소원자에 결합되어 평판체를 이룬 히드록시이온³³⁾이 주위의 산소와 결합하여 물분자로 탈수되기 때문이라고 추측

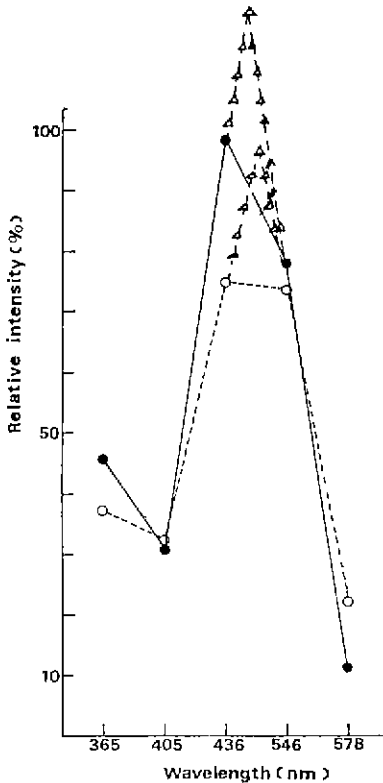


Fig. 5. The relative intensity of reflected light on mica.

- ; mica (before calcination)
- ; mica (after calcination)
- △ ; extrapolated line

한다.³⁴⁾ 운모에 대하여 Fe_2O_3 로서 50 : 50, 60 : 40, 70 : 30, 80 : 20, 90 : 10, 99 : 1, 되게 무게비로 철산철을 섞어 각기 pH를 Table 1과 같이 변화시키면서 $\alpha\text{-FeOOH}$ 로 만든 다음 500°C 로 가열하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 만들었을 때의 수득율은 최종 반응의 pH값이 7 이상일때 (50 : 50 비를 제외하고) 일정한 값을 유지하였다. pH 6 이하에서는 $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 용해도 때문에 수득율이 감소하는 것이다 (Table 1)

Fig. 6은 Table 1에 있는 시료번호 A-1, B-1, C-1, D-1, E-1, F-1에 대하여 산란광의 세기를 각 파장별로 주사하였으며 pH 5.0에서 가수분해하여 각기 운모: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 무게 백분율비가 50 : 50, 60 : 40, 70 : 30, 80 : 20, 90 : 10, 99 : 1 되게 가수분해하여 조제한 시료이다. Fig. 7은 Table 1에 있는 시료번호 A-6, B-6, C-6, D-6, E-6, F-6에 대하여 산란광의 세기를 파장에 따라 주사한 것이며 이 시료들은 pH 9.0에서 가수분해하였고 운모: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 무게 백분율비는 Fig. 6과 같다. Fig. 6과 7은 각기 다른 pH값에서 가수분해 하였지만 산란광의 세기와 최대

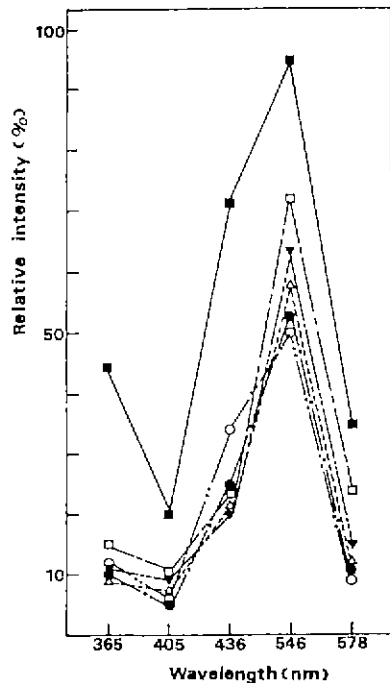


Fig. 6. The relative intensity of reflected light to the adsorbed ratio of Fe_2O_3 on mica at pH 5.00 ± 0.10 .

- ; A-1 □ ; B-1 △ ; C-1 ▽ ; D-1
- ; E-1 □ ; F-1 (refer to table 1)

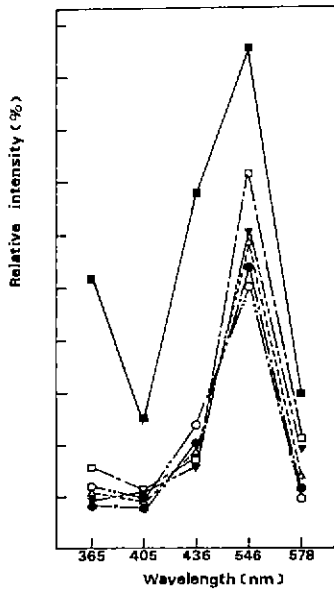


Fig. 7. The relative intensity of reflected light to the adsorbed ratio of Fe_2O_3 on mica at pH 10.00 ± 0.10 .
 ○ ; A-6 □ ; B-6 △ ; C-6 ▽ ; D-6
 □ ; E-6 □ ; F-6 (refer to table 1)

산란 파장은 546 nm의 일정한 값을 유지하였다. 그리고 운모의 표면에 $\alpha-Fe_2O_3$ 의 흡착량이 증가하여 (A-1 < B-1 < C-1 < D-1 < E-1 < F-1) 운모의 표면을 많이 덮을수록 산란광의 세기는 증가하였다.

운모에 흡착된 $\alpha-FeOOH$ 를 $500^\circ C$ 로 가열한 $\alpha-Fe_2O_3$ 의 상태는 Fig. 8과 같다. 이것은 Table 1의 A-4 시료이며 사진의 운모에 흡착된 흑색점의 밀도는 $\alpha-Fe_2O_3$ 의 함량에 따라 증감을 나타냈다. 운모에 흡착된 $\alpha-Fe_2O_3$ 에 의하여 산란되는 최대 파장은 546 nm에서 나타났다. 운모를 $500^\circ C$ 에서 가열하였을 때는 최대산란파장이 439 nm에서 나타나므로 (Fig. 5) $\alpha-Fe_2O_3$ 가 흡착된 운모는 순수한 운모보다 107 nm만큼 장파쪽으로 최대 산란광파장이 이동하여 나타난다. 이와같은 장파장쪽 이동이 나타나는 이유는 운모 및 산화철에 의한 산란광과 굴절률이 큰 운모의 산란광에 의한 간섭현상에 의하여 나타나는 결과 때문이라고 예측한다.

546 nm에서 최대 산란광 세기와 순수한 운모를 100 파 후(G와 H)의 각 시료를 X축에 놓고 546/436 nm의 산란광 세기비를 y축에 취하여 도시한 결과이다. Fig. 9에서는 운모: $\alpha-Fe_2O_3$ 의 비가 90:10일때 항상 최대값을 나타냈으며 99:1일때는 다른 흡착비보다 모든 가수분해의 pH범위에 걸쳐 가장 큰 값을 나타냈다.

Table 1. The Adsorbed yields of $\alpha-Fe_2O_3$ on mica at various pH.

Mica : Fe_2O_3 (%)	Sample No.	Start (pH)	Last (pH)	Yield (%)	Mica : Fe_2O_3 (%)	Sample No.	Start (pH)	Last (pH)	Yield (%)
50 : 50	A-1	1.83 ± 0.10	5.02	90.5	80 : 20	D-1	1.97 ± 0.10	5.05	90.0
	A-2		6.08	95.0		D-2		6.05	95.0
	A-3		7.03	96.0		D-3		7.08	96.5
	A-4		8.00	96.0		D-4		8.07	97.0
	A-5		9.01	96.0		D-5		9.01	97.0
	A-6		10.00	96.0		D-6		10.00	97.0
60 : 40	B-1	1.92 ± 0.10	5.03	90.0	90 : 10	E-1	2.00 ± 0.10	5.01	90.0
	B-2		6.10	95.5		E-2		6.08	96.0
	B-3		7.10	96.0		E-3		7.00	97.0
	B-4		8.00	96.0		E-4		8.03	97.0
	B-5		9.00	96.0		E-5		9.02	97.0
	B-6		10.00	96.0		E-6		10.00	97.0
70 : 30	C-1	1.95 ± 0.10	5.06	90.0	99 : 1	F-1	2.00 ± 0.10	5.03	93.5
	C-2		6.01	95.5		F-2		6.00	96.0
	C-3		7.03	96.5		F-3		7.10	97.0
	C-4		8.00	96.5		F-4		8.04	97.0
	C-5		9.00	96.5		F-5		9.01	97.0
	C-6		10.00	96.5		F-6		10.00	97.0



Fig. 8. Adsorbed α - Fe_2O_3 of sample A-4 on mica surface.

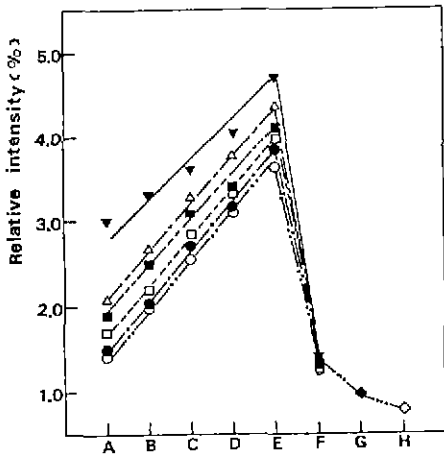


Fig. 9. The relative intensity of 546/436 nm reflected light to the adsorbed ratio of Fe_2O_3 on mica at various pH.

- ; pH 5.00 \pm 0.10
- ; pH 6.00 \pm 0.10
- ; pH 7.00 \pm 0.10
- ; pH 8.00 \pm 0.10
- △ ; pH 9.00 \pm 0.10
- ▽ ; pH 10.00 \pm 0.10
- G ; mica (before calcination)
- F ; mica (after calcination)

$^{\circ}\text{C}$ 에서 건조할 때 436 nm에서 나타나는 최대 산란광 세기의 비를 도성한 결과는 Fig. 9와 같다. pH 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0에서 운모의 표면에 철을 가수분해·흡착하여 가열한 다음 운모: α - Fe_2O_3 의 비가 50 : 50 (A), 60 : 40 (B), 70 : 30 (C), 80 : 20 (D) 90 : 10 (E), 99 : 1 (F) (Table 1), 운모를 가열하기 전

4. 결론

0.1M의 질산세일철 용액을 pH 6~8 범위 암모니아수로 조절하여 철침전을 생성한 다음 80°C 에서 1시간 동안 환류냉각하고 필터 플라 메탄올(95%)로 씻어 60°C 에서 건조하여 α - FeOOH 를 만들었다. α - FeOOH 는 다시 450°C 에서 1시간 가열하여 α - Fe_2O_3 로 변환시켰다. 이들의 화학물은 적외선 분광기와 X-선 회절장치로 확인하였다.

물중에서 미리 초음파기(45 KHz)로 씻은 운모입자를 질산세일철 용액과 섞고 위에서 설명한 과정을 거쳐 운모입자의 표면에 α - Fe_2O_3 를 흡착시켰다. 다만 이때의 가열온도는 500°C 이었다. 50% 되게 α - Fe_2O_3 가 흡착된 운모표면에서 나오는 반사광의 최대파장은 546 nm에서 나타났고 α - Fe_2O_3 가 흡착되지 않은 운모는 436 nm에서 나타났다. 운모에 대한 α - Fe_2O_3 의 흡착 무게비가 1%로부터 50%로 변환됨에 따라 λ_{max} 은 보다 긴 파장쪽으로 이동하여 나타났다.

References

1. H.P. Preuss, Materials that produce pearlescent effect, Metal Finishing, p. 53, Dec. 1969.
2. 渡邊隆二, 最近の眞珠顔料について, 色材, 50, 460 (1977)
3. I. G. Kingman Jr., and M.E. Kleintop, Pearl pigments in skin lotions, Cosmetic and Perfumery, 89, 49 (1974).
4. 巨勢 寛, 眞珠顔料에製造法, 日本特許 出願公告 日本特許 昭 45~10628.
5. 渡邊 昭, 眞珠光澤顔料の製造法, 日本特許出願公告 日本特許 昭 46~42714
6. 渡邊 昭, 眞珠光澤顔料の製造法, 日本特許出願公告 日本特許 昭 46~40868
7. Luigi Balducci, "Nouveaux pigments jaunes minéraux et leur procédé de préparation," Demande de brevet D'invention N° 80 02339 (1980).
8. D.W. Chapman, Pearlescent pigment, U.S. patent 3656982 (1972).
9. Whittaker Corp., Coated pearlescent product, U.S. patent 3822 (1970).

10. N.V. Mllis, Pearlescent pigment, U.S. patent 3788871 (1974).
11. D.W. Chapman, Method of making colored pigment having pearlescent qualities, U.S. patent 3647492 (1972).
12. 田村幾夫, 青色無機顔料 及びその製造法, 日本特許出願公告 日本特許 昭 56 ~ 7222
13. 豊信光, 眞珠光澤劑 すよび その 製造法, 日本特許出願公造 日本特許 昭 48 ~ 40447 (1973).
14. R.D. Diper, Light stable Bismuth oxychloride and process for preparing the same, U.S. patent 391767 (1974).
15. R.E. Eberts, Bismuth oxychloride-Mica nacreous pigment with enhanced luster and dispersibility, U.S. patent 38049 (1976).
16. Horst Brunn, Process for the production of Iron oxide red pigment, U.S. patent 4234348 (1979).
17. 岡崎 清, セラミック誘電體 2 業 3 版, p. 156 學獻社 (1983).
18. K.H. Kim, S.H. Lee and J.T. Choi, "Electrical conductivity of pure and doped α -Ferric oxide", *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 331 (1985).
19. H.B. Weiser and W.O. Milligan, "X-ray studies on the Ferric hydrous oxide", *J. Phys. Chem.*, **39**, 25 (1935).
20. 本山雅雄, 水酸化鐵 (III) (III) の 化學, 粉體および粉末冶金, **23** (3), 77 (1977)
21. Seo-Woo Lee, Tae-ok Kim and Jung-Hee Kim, "Thermal reaction of Iron precipitates prepared by adding sodium carbonate solution to Ferrous chloride and Ferric chloride", *J. Korean Ceramic Society*, **18**(2), 105 (1981).
22. F.A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4th Ed., p. 749, John Wiley & Sons (1980).
23. J.C. Bailar et al., "Comprehensive Inorganic Chemistry", p. 1040, Pergamon Press (1976).
24. K.H. Gayer and Leo Woontner, "The solubility of Ferrous hydroxide in acidic and basic media at 25°C", *J. Phys. Chem.*, **60**, 1569 (1956).
25. W.R. Fischer and U.Schwertman, "The formation of hematite from amorphous Iron (III) hydroxide", *Clays and Clay Minerals*, **31**, 33 (1975).
26. 信岡聰一郎, "水酸化鐵 (III) 沈澱より α -Fe₂O₃, α -FeOOH の 生成過程の X線回折," 赤外吸収スペクトルによそ 研究, 日本 2 業化學雜誌, **68**, 2311 (1965).
27. 信岡聰一郎, 阿度和明, " α -FeOOHの水熱處理による α -Fe₂O₃ 單結晶の 生成," 日本 2 業化學雜誌 **69** 1899 (1966).
28. 久保輝一郎, 加藤誠軌, 白崎信一, " α , β , γ -FeOOH の 熱分解と生成酸化鐵粉末の格子間 間隔變位," 日本工業化學雜誌, **65**, 71 (1962)
29. Masao Kiyama, "Condition for the formation suspention", *Bull. Chem. Soc (Japan)*, **47** (9), 1646 (1974).
- 1646 (1974).
30. "CRC Handbook of Chemistry and Physics" 67th Ed. (1987), CRC Press.
31. L.C. Afremow and J.T. Vanderberg, "High resolution spectra of inorganic pigments and extenders in the mid-infrared region from 1500cm⁻¹ to 200cm⁻¹", *J. Paint Techn.* **38**, 169 (1966).
32. K.F. Lawson, "Infrared Analysis of Inorganic Substances", Reinhold Publishing Corp., New York (1961).
33. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, New York (1963).
34. R.B. Heslop and K. Johnes, "Inorganic Chemistry", Elsevier Scientific Pub. Co., New York (1976).
35. H.R. Shell, "Mica, Natural and Synthetic in ECT", 2nd Ed., Vol. 15 p. 418, U.S. Bureau of mines (1984).