

## 공기산화법으로 제조한 Magnetite 의 물분산매 자성 유체의 특성

신 학기\*\* · 장 현 명\* · 한 참 덕 · 김 태 옥

\*\*경남진문대학 화공과

\*포항공과대학 재료공학과

부산대학교 무기재료공학과

(1989년 12월 11일 접수)

---

### The Characteristics of Water Based Ferrofluid of Magnetite Prepared by Air Oxidation

H. G. Shin\*\*, H. M. Jang\*, C. D. Han and T. O. Kim

\*\*Dept. of Chemical Industry, Kyungnam Junior College

\*Dept. of Materials Science and Engineering, POSTECH

Dept. of Inorganic Materials, Pusan National Univer.

(Received December 11, 1989)

#### 요 약

물 분산매 강자성 유체용 magnetite 를 pH 7-12 의 영역, 65°C에서의 공기산화에 의해 합성하였다. Magnetite 합성의 최적조건은 시료내에 존재하는  $Fe^{2+}$ 의 양, 상분포,  $MH_c$  및  $\sigma_{max}$  등의 물리화학적 특성 등을 측정하여 도출하였다. 또한 여러 pH의 조건에서 합성한 산화철의 영전하점(PZC) 변화를 합성된 시료내에 존재하는 Fe 원자의 산화상태로 설명하였다. 최적조건에서 합성한 Magnetite 미립자를 Sodium oleate 와 SDBS 를 분산제로 사용하여 분산하였으며 강자성 유체로서의 분산특성을 분산된 고체 미립자의 분율,  $\zeta$  전위 실험치 및 FT-IR 스펙트럼을 이용하여 검토하였다. 자성 유체내에서 두 접근 미립자에 대한 Potential 에너지를 계산한 결과는 미립자의 분산성이 Potential 에너지 장벽의 크기나  $\zeta$  전위 제곱치와 직접적인 상관관계를 가지고 있음을 보여 주었다.

#### ABSTRACT

Magnetite for Water-based ferrofluid was synthesized by air oxidation of aqueous suspension in the pH range 7-12 at 65°C. The optimum condition of magnetite formation was delineated by examining various physico-chemical properties such as  $Fe^{2+}$  content, phase characteristics,  $MH_c$  and  $\sigma_{max}$ . The point of zero charge of iron oxide powders obtained at various pH conditions were correlated with the oxidation state of Fe in the iron oxide. The magnetite powder prepared at pH 9 was dispersed using sodium oleate and sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) as dispersants, and the dispersion characteristics of the magnetite ferrofluid were examined by means of the fraction of solid dispersed, zeta potential data and FT-IR spectrum. A simple calculation on the potential energy of two interacting magnetite particles showed that the dispersion stability was directly correlated with height of the potential energy barrier or the square of zeta potential.

## 1. 서 론

자성 유체용으로 사용되는 미세한 Magnetite 를 합성할 때 영향을 주는 인자는 여러가지 이다. Magnetite 는 Fe(OH)<sub>2</sub> 미립자의 표면산화에 의해서 일어나므로 pH 와 반응물의 농도가 특히 중요하다. Feitknecht<sup>1)</sup>는 Fe(OH)<sub>2</sub> 현탁액이 공기산화에 의해 Magnetite 로 변한다고 처음으로 보고하였고, Kiyama<sup>2)</sup>는 반응조건에 대한 pH 영향을 연구 하였다. Tamura<sup>3)</sup>는 Magnetite 를 합성할 때 첨가제에 관한 영향을 조사하였으며, Misawa<sup>4)</sup>는 Fe(OH)<sub>2</sub> 현탁액에서 양이온과 음이온의 종류 및 농도의 영향을 보고 하였다. 각 금속이온 수산화물과 Fe(OH)<sub>2</sub> 현탁액의 혼합물에서 공기산화에 의해 spinel ferrite 의 생성에 관한 연구는 Tamura<sup>3)</sup>에 의해서 연구되었다.

본 연구에서는 ferrous hydroxide 의 현탁액을 공기산화시켜 magnetite 를 합성할 때 현탁액의 pH 에 따른 Fe<sup>2+</sup> 의 산화속도를 조사하였으며, Fe<sup>2+</sup>의 농도와 pH 별로 제조한 magnetite 의 자기적 성질 및 표면의 성질을 조사하여 자성유체에 가장 적당한 조건을 검토하였다. 그리고 물 분산매 자성유체를 제조할 때 분산성을 향상시키기 위하여 sodium oleate 로 단분자층을 형성시킨 후 음이온 계면활성제인 sodium dodecylbenzenesulfonate 의 첨가량이 분산성에 어떠한 영향을 주는가를 분산율, zeta 전위를 측정하여 조사하였고, 적외선 분광분석을 통하여 SDBS 가 분산성에 작용하는 기구를 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. Magnetite 합성

질소를 2시간 통과시켜 CO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>를 제거시킨 증류수에 0.5 M FeCl<sub>2</sub>용액을 제조하고, magnetite 20g을 얻기 위하여 이 용액의 716 ml를 반응용기에 넣은 후 pH 자동조정기를 통하여 1 M NaOH 를 가하면서 반응 전후 pH 를 일정하게 유지시켰다. 이때 Fe<sup>2+</sup>의 산화를 방지하기 위하여 질소를 반응액 중을 통과면서 65°C까지 승온시킨 후 질소 대신에 air(210 l/hr)를 가하면서 2시간동안 반응시켰다. 여기에서 얻은 magnetite 를 증류수로 수회 수세시킨후 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 데시케이터에서 건조하였다. 그리고 합성 미립자의 특성을 XRD, STEM, FT-IR, BET 등을 이용하여 분석하였으며 VSM으로  $\sigma_{max}$ 와 M<sub>Hc</sub>를 측정하였다.

### 2.2. 화학분석

각 pH 에서 magnetite 를 합성할 때 Fe<sup>2+</sup>의 산화속도를 확인하기 위하여 현탁액중에 함유된 Fe<sup>2+</sup>의 양을 분석하였다. 시료 채취 중에 일어나는 Fe<sup>2+</sup>의 산화를 방지하기 위하여 질소를 통과시키는 조건에서 현탁액 1 ml 정도를 채취하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1+1)용액에 용해시킨 후 Cl<sup>-</sup>의 영향을 감소시키기 위하여 Reinhardt Zimmermann 용액을 첨가한 후 N/10 KMnO<sub>4</sub>용액으로 적정하였으며, total Fe 는 원자흡수분광기로 측정하였다. 그리고 비표면적은 BET 법, Na<sup>+</sup>이온의 농도는 원자흡수분광기를 사용하여 분석하였다.

### 2.3. 영전하점(point of zero charge)의 측정

0.5 M FeCl<sub>2</sub> 용액을 사용하여 각 pH 에서 얻은 magnetite 입자의 영전하점(point of zero charge ; PZC)을 특정하기 위하여 Fig.1 과 같은 장치를 사용하였다. 비표면적 50 m<sup>2</sup>에 해당되는 magnetite 를 정확히 칭량하여 150 ml 의 증류수에 분산시킨 후 KCl을 첨가하여 이온강도를 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-1</sup>N<sup>7,8)</sup>로 조절하였다. 이 때 항온조 온도는 20°C로 조정하였으며 glass electrode, calomel electrode 와 microburet 을 500 ml flask 에 설치하였으며 불활성 분위기로 만들기 위하여 Ar gas 를 통과시켰다 적정이 시작되기 전 KOH 용액을 가하여 pH 를 11로 조정 한 후에 0.1 M HCl 용액을 0.5 ml/min 속도로 첨가하였다. 이 때 0.1 M HCl 의 적정량과 현탁액의 pH 는 자동

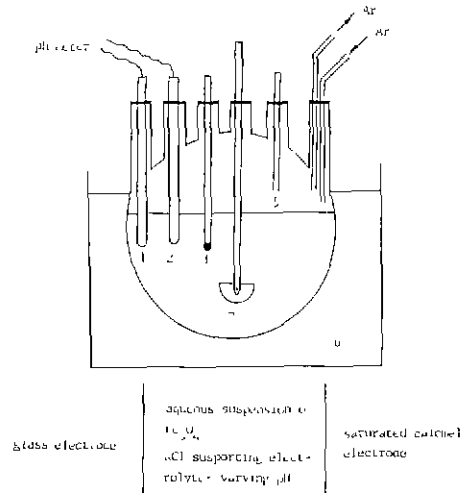


Fig.1. Titration cell for the measurement of PZC.

1. glass electrode
2. calomel electrode
3. thermometer
4. stirrer
5. auto-titrator
6. water bath

적정기(Tokyo electronic, AT-107)을 사용하여 기록하였다.

2.4. 자성유체의 제조와 분산특성

합성한 magnetite 중에서 자기적 성질이 가장 우수한 시료 분말 20 g에 단분자 흡착층을 얻기 위하여 sodium oleate 툴 2, 4, 6, 8 g을 첨가하여 90°C에서 30 분간 교반시켰다<sup>9)</sup>. 과잉의 sodium oleate 에 의해 형성된 물리흡착층을 제거하기 위하여 pH를 5.5로 조정된 후 수회 수세하였다. TGA 로 열분석한 결과 sodium oleate 가 6g 이상은 magnetite 20 g에 대해 화학흡착하지 않는다는 것을 확인한 후에 이 결과를 이용하여 약간 과잉인 7g을 첨가하였다. sodium oleate 로 흡착처리한 magnetite 를 여과시켜 cake 상으로 만들고 음이온 계면활성제인 sodium dodecylbenzenesulfonate(SDBS)를 2-14g 첨가하고 이중흡착층을 형성시킨 안정한 물분산매 자성유체 140 ml를 만들었다. SDBS 첨가량에 따른 자성유체의 안정성을 조사하기 위하여 눈금이 새겨진 100 ml flask 에 자성유체를 넣고 72 시간 경과 후에 micropipet 으로 용액면에서 5 cm 밑에서 1ml를 정확히 취하고, 이를 염산(1+2)용액에 용해시켰다. 이 용액을 희석시켜 Fe 농도를 측정하였고 분산 직후와 72 시간 경과 후의 Fe 농도비로서 분산율을 산정하였다. 또한 자성유체의 계면특성과 분산특성과의 상관관계를 분석하기 위하여 zeta meter 를 사용하여 진기영동 이동도를 측정하였으며 Smduchowski 식을 사용하여 진기영동 이동도로 부터 제타전위를 다음과 같이 구하였다.

$$\mu E = \frac{\epsilon \zeta}{4 \pi \eta} \dots \dots \dots (1)$$

$\mu E$  : 진기영동 이동도,  $\epsilon$  ; 물의 유전상수  
 $\eta$  , 서스펜션의 점도,  $\zeta$  : 제타전위

그리고 SDBS 의 첨가량에 따른 SDBS 의 흡착특성을 조사하기 위하여 자성유체를 membrane filter 로 여과시켜 물을 제거한 후에 FT-IR 을 측정하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. Magnetite 합성

Fig.2 는 0.5 M FeCl<sub>2</sub> 용액을 NaOH 용액을 이용하여 pH 7-12 의 범위에서 각각 일정한 pH 로 유지하면서 65°C 에서 공기(210 l/hr)산화시킬 때 반응시간에 따른 현탁액 중에서 Fe<sup>2+</sup>의 농도를 측정된 결과이다 pH 7. 8 로 유

지하였을 때 60 분까지는 느린 산화반응을 보여주며 그 이후부터는 빠른 산화반응을 나타내고 있다. pH 9, 10, 11 에서는 50 분까지는 빠른 산화반응을 나타내나 그 이후 부터는 느린 산화반응을 나타내고 있으며 pH 12 에서는 80 분까지 산화반응이 빠른 속도로 진행되다가 그 이후 부터는 느린 산화반응을 보여주고 있다.

Fig.3 은 pH 7-12 에서 얻은 magnetite 의 X-ray 회절

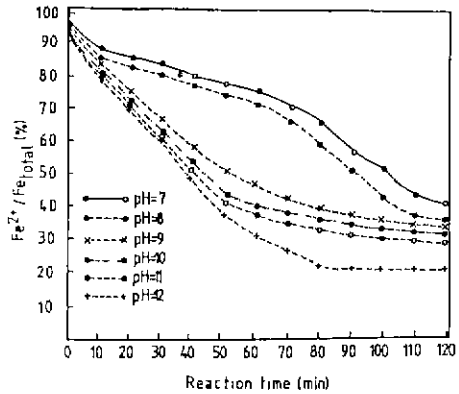


Fig 2. The effect of pH on the change in ferrous ion contents in suspension as a function of reaction time 65°C.

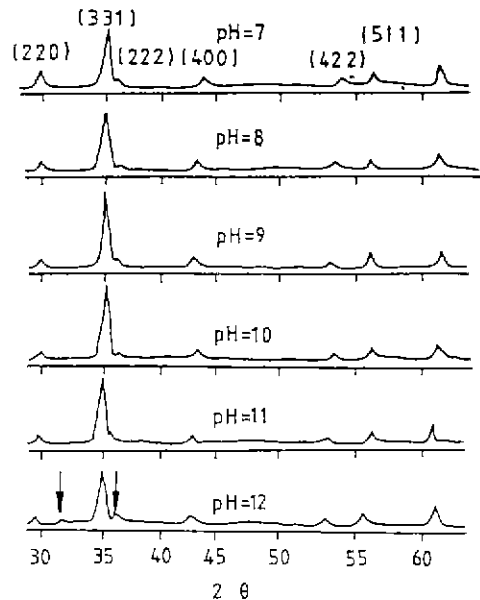


Fig.3. XRD(Cu-K $\alpha$ ) of magnetite particle formed by air oxidation of the suspension at 65°C. ( $\downarrow$   $\alpha$ -FeOOH)

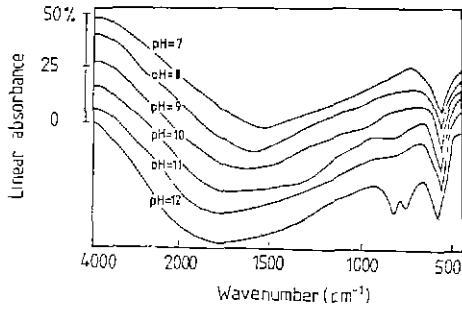


Fig.4. IR spectrum of magnetite.

도이다. pH 9에서 얻은 magnetite가 가장 결정성이 우수하며 pH12에서 얻은 magnetite는 침상의 α-FeOOH가 일부 생성되었으며 STEM에서도 역시 확인되었다.

Fig.4는 FT-IR 결과인데 pH 7-11에서 얻은 magnetite는 572 cm<sup>-1</sup>에서 spinel의 stretchng vibration에 의한 흡수대가 나타난다. 그러나 pH 12에서 합성한 magnetite는 goethite에 기인한 OH<sup>-</sup>의 bending과 Fe-O의 stretching vibration에 의한 흡수대가 나타나고 있다. 이상의 결과를 종합하여 보면 pH가 높을수록 산화속도는 증가한다는 것을 알 수 있다<sup>10)</sup>. Ferrous hydroxide가 magnetite로 전이할 때 ferrous hydroxide의 용해단계의 산화단계가 있는데 이 중에서 공기 주입속도가 일정하므로 산화속도가 일정할 것 같으나 ferrous hydroxide가 용해하여 생성되는 착이온은 현탁액의 pH에 따라서 다르므로 magnetite 생성속도도 아울러 달라진다<sup>10)</sup>. pH 7, 8 영역에서는 일부분의 Fe<sup>2+</sup>가 green rust를 거쳐서 magnetite로 전이되고<sup>4)</sup>. pH 9-11에서는 산화에 의해 생성된 ferric hydroxide 착이온이 FeOH<sup>+</sup>와 반응하여 magnetite로 전이한다<sup>4)</sup>. pH 12와 같은 고알칼리에서는 FeOH<sup>+</sup>와 Fe(OH)<sup>2+</sup>이 공존하므로 FeOH<sup>+</sup>는 magnetite로 바로 전이하나 Fe(OH)<sup>2+</sup>은 침상인 goethite(α-FeOOH)로 전이하므로<sup>10)</sup> pH가 높을수록 산화속도가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 FeCl<sub>2</sub> 농도가 클수록 magnetite 생성시간이 길어지므로 0.75 M에서는 완전한 magnetite가 형성되지 않는다는 것을 발견할 수 있으며, 0.25 M에서는 산화속도의 증가로 인하여 Table 1과 같이 Fe<sup>2+</sup>의 함량은 각각 40.8%, 32.8%를 보여주었다.

Table 1은 각 조건에서 합성한 magnetite 분체의 특성이다.

pH7에서 제조한 magnetite 중의 Fe<sup>2+</sup>/Fe total은 40.5%이고 pH9, 10에서 제조한 magnetite는 가장 양분적인

Table 1. Fe<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> Content, Specific Surface Area and Magnetie Properties of Magnetite Particles Formed by the Oxidation of Suspension at 65°C.

pH	Fe <sup>2+</sup> /Fetotal (%)	Na <sup>+</sup> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (wt%)	Specific Surface area (m <sup>2</sup> /g)	$M_{Hc}$ (Oe)	$\sigma_{max}$ (emu/g)	PZC (pH)
7	40.5	0	22.9	194	62	7.8
8	35.5	0.009	25.0	166	75	6.8
9	32.8			141	73(0.25 M)	
9	33.7	0.017	19.3	186	78(0.50 M)	6.5
9	40.8			168	55(0.75 M)	
10	33.1	0.461	19.8	182	74	6.5
11	30.9	0.786	23.0	218	72	6.7
12	28.6	1.176	34.4	256	50	7.2

값에 접근하며  $\sigma_{max}$ 도 pH9에서 78emu/g으로 가장 크다. pH 12에서는 goethite 생성으로 인하여 Fe<sup>2+</sup>/Fe total은 28.6%이고  $\sigma_{max}$ 는 56 emu/g으로 낮으나 입자의 형상에 좌우되는 보자력(Hc)은 256 Oe로 가장 큰데 이것은 산화속도의 증가로 인하여 입자의 크기가 감소하며 단자구 입체크기에 접근함에 따라 Hc가 커지는 것으로 생각된다. 그리고 pH 9, 0.25 M FeCl<sub>2</sub>의 조건에서는  $\sigma_{max}$ 는 73 emu/g이고, 0.75 M에서는 비교적 낮은 55 emu/g이다. pH=7에서 얻은 magnetite를 공기 중에 한달간 방치후에 Fe<sup>2+</sup>/Fe total을 측정할 결과에 의하면 pH 7에서 얻은 magnetite는 그 분율이 40.5%에서 28.1%로 감소하였고, pH 8의 경우에는 0.8% 감소하였으며, pH 9 이상에서 얻은 magnetite는 거의 변화가 없었다. 각 pH에서 얻은 magnetite를 X-ray 회절, IR 시험을 해 본 결과, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 확인되었다. 이 결과로 보아서 pH 7에서 합성한 magnetite중에 산화되지 않은 일부분의 ferrous hydroxide가 공기 중에서 산화되어 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이되었다고 생각된다.

### 3.2. 합성 magnetite의 영전하점

Fig.5는 pH 9에서 얻은 magnetite를 Fig.1의 장치를 사용하여 영전하점을 측정할 결과이다. Table 1에서 나타내었듯이 합성한 magnetite suspension의 영전하점(PZC)은 합성조건에서 따라 상이하였으며, pH 7에서는 7.8, pH9에서는 6.5, pH12에서는 7.2를 나타내고 있다. pH7에서 얻은 magnetite는 ferrous hydroxide를 소량 함유하고 있으므로 영전하점이 다소 큰 값을 나타내고 있으며 pH12에서는 α-FeOOH 생성으로 인하여 큰 값을 나타

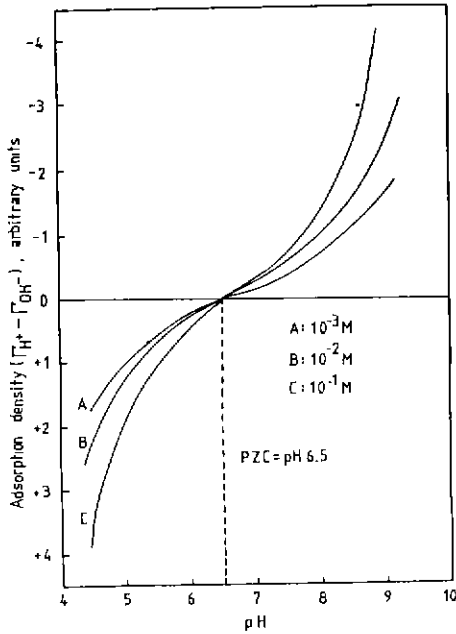


Fig. 5. Adsorption density of potential-determining ions on magnetite at 20°C as a function of pH and ionic strength, using KCl as supporting electrolyte.

내고 있는 것으로 생각된다.

### 3.3. 자성유체의 분산특성

자기적 성질이 가장 우수한 0.5 M FeCl<sub>2</sub>, pH 9의 조건에서 합성한 magnetite 20g의 서스펜션에다 sodium oleate를 7g 가하고 혼합처리를 한 후에 이중층 제면활성제로 SDBS를 각 무게 별로 가하여 자성유체를 만들고 그 분산율을 측정된 결과는 Fig. 6과 같다. pH 9에서 얻은 magnetite의 비표면적은 19.3 m<sup>2</sup>/g,  $\sigma_{max}$ 는 78 emu/g이고, STEM으로 확인한 결과에 의하면 기본입자 크기(primary particle size)는 대략 400 Å이었다. 영전하점이 6.5이므로 증류수에 분산시킬 경우에 magnetite의 표면은 일부가 ~Fe-O<sup>-</sup>로 형성될 것으로 생각되며 여기에 sodium oleate를 첨가하면 sodium oleate의 이중결합기가 magnetite의 표면에서 Fe의 d 전자와 안전한  $\pi$ -d 결합을 하게 된다. 여분으로 물리적 흡착을 하고 있는 oleate기를 pH 5.5로 조정할 후에 수회 수세를 함으로써 표면은 oleic acid로 단분자 흡착을 하게 되며 magnetite 미립자 계면은 소수성이 된다. 여기에 음이온계면활성제인 SDBS를 가하므로써 oleate와 SDBS의 탄화수소 사슬끼리 hydrophobic interaction을 함으로써 이중흡착 구

조를 갖는 안정한 물분산매 자성유체가 되는데 SDBS를 12g 가할 때가 가장 높은 분산율을 나타내며 그 이상을 가하면 분산율은 오히려 저하한다.

Fig. 7은 zeta meter로 자성유체의 전기영동이동도를 측정된 결과이다. SDBS를 12g 가하였을 때의 이동도가 가장 크며 이 결과는 분산율의 결과와 잘 일치한다. 전기영동이동도와 점도를 측정된 후 제타전위의 정성적인 값

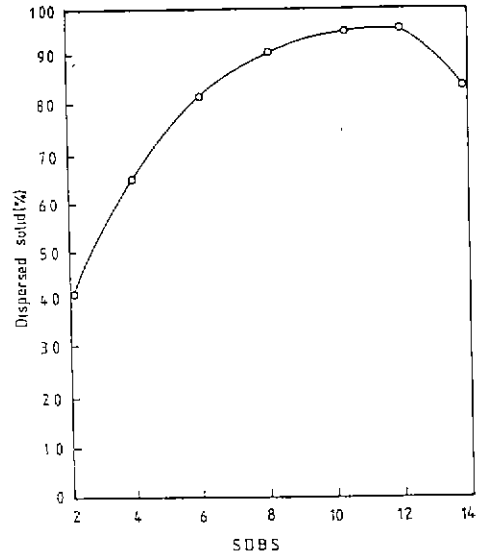


Fig. 6. Influence of sodium dodecylbenzen sulfonate (SDBS) on the stability of water based magnetite ferrofluid (pH=9, 0.5 M FeCl<sub>2</sub> solution)

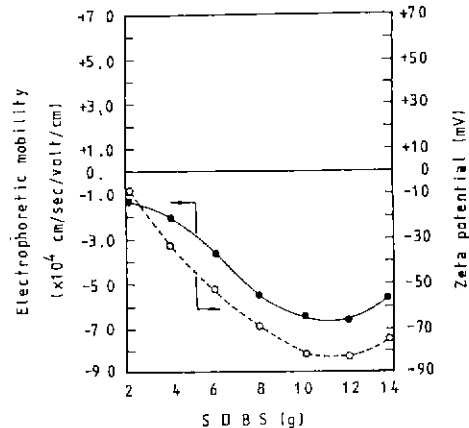


Fig. 7. Electrophoretic mobility, Zeta potential of water based magnetic ferrofluid.

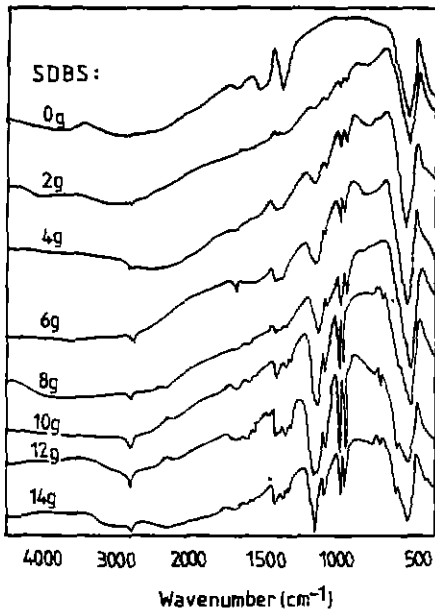


Fig. 8. IR spectrum of water based ferrofluids.

을 산출하였고 SDBS 12 g 을 가하였을 때 제타전위는 -83 mV 로 그 절대치가 극대값을 나타내었다.

Fig. 8 은 Fig. 6, Fig. 7 의 결과에서 SDBS 첨가량에 따라 분산율과 제타전위가 변하는 원인을 규명하기 위하여 자성유체의 FT-IR 을 조사한 결과이다.  $572\text{ cm}^{-1}$  에서  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  의 stretching vibration 의 흡수대가 나타나며 SDBS 를 가하지 않은 상태에서는  $1450\text{ cm}^{-1}$  에서 oleate 중의  $\text{CH}_3$  bending mode,  $1620\text{ cm}^{-1}$  에서  $\text{-C=C-}$  stretching mode,  $1750\text{ cm}^{-1}$  에서는  $\text{-C=O}$  stretching mode 가 나타나고 있다.

SDBS 를 첨가함에 따라 oleate 기는 점점 작아지며, SDBS 의 결합기가 증가하고 있다.  $650\text{ cm}^{-1}$ ,  $1045\text{ cm}^{-1}$ ,  $1180\text{ cm}^{-1}$  에서  $\text{C-SO}_3\text{H}$  중의  $\text{-C-S}$  stretching mode 가 강하게 나타나고 있으며,  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1155\text{ cm}^{-1}$ ,  $1500\text{ cm}^{-1}$  에서 benzene 중의 C-H 면 내 변각진동이 나타나고 있으며  $2925\text{ cm}^{-1}$  에서 dodecyl 기 중의 C-H stretching mode 가 나타나고 있다.

이 결과를 살펴보면 SDBS 가 증가 할 수록 SDBS 결합기가 강하게 나타나다가 14 g 부터는 약하게 나타나는 것을 알 수 있다. SDBS 12 g 을 첨가하였을 때가 분산율, 제타전위가 가장 크며 FT-IR peak 도 가장 강하게 나타난 결과로 보아서 수용성 자성유체 제조에서 가장 최적조건

으로 생각된다. SDBS 의 첨가량이 증가하여 14 g 이 되었을 때 분산율과 제타전위의 절대치가 다시 감소하는 이유는 이 경우 magnetite 서스펜션에서 SDBS 의 농도가 임계 미셀농도(critical micelle concentration, CMC)를 초과하여 투여된 대부분의 SDBS 가 액체상에서 미셀로 존재하기 때문이라고 사료된다.

SDBS 의 투여량이 증가할 때 magnetite 미립자 계면에서의 전기적 반발력이 급증하는데도 불구하고(Fig. 7 참조) SDBS 의 흡착(Fig. 8 참조)이나 분산율이 증대(Fig. 6 참조)되는 이유는 "Hydrophobic bonding effect"<sup>11)</sup> 때문이다. 계면에서 SDBS 의 흡착농도가 증대하게 되어 benzene ring(SDBS 분자에 존재하는) 간의 상호 stacking 현상이 일어나면 benzene ring 1 mol 당 최소한 6 RT 이상의 자유에너지 감소가 있을 것으로 추정된다. 그 이유는 탄화수소(benzene ring, dodecyl 기 등)가 물분자와의 계면으로부터 상 분리되는 경우  $\text{-CH}_2$  기 당 대략 1.1 RT 의 자유에너지 감소가 있게되고<sup>12)</sup> (탄화수소간의 유도 전기 쌍극자들의 상호인력에 의한 London-van der Waals 형의 상호작용을 "hydrophobic bonding effect"라 함), 또한 계면에서 benzene ring 사이에 stacking 현상이 일어날 때  $\pi$ - $\pi$  electron interaction 이 기대되며, benzene ring 과 magnetite 계면의 Fe 원자와의 상호작용에 의해 강한  $\pi$ -d electron interaction<sup>12)</sup>이 기대되기 때문이다. 따라서 계면에서 SDBS 의 농도가 증가하게 되면 SDBS 분자간에 작용하는 강한 인력에 의해 SDBS 와 계면 물분자와의 두 영역으로 이차원적인 상 분리가 일어나며 이 때 SDBS 는 계면에서 이차원적 형태의 소위 "hemimicelle"을 형성하게 되어<sup>13)</sup> 물분자와의 계면면적을 극소화하게 된다. 이러한 "hydrophobic bonding" 효과가 계면에서 DBS(dodecylbenzenesulfonate)이온의 흡착량 증가에 기인한 전기적 반발력을 충분히 상쇄할 수 있기 때문에 SDBS 의 임계미셀농도 이하에서는 SDBS 의 투여량이 증가함에 따라 흡착량이 증가하게 되는 것이다.

3.4. 자성유체의 분산성과 입자간 작용력간의 상관관계  
강자성 미립자가 분산매에 의해 분산되어 있을 때 두 미립자가 Brown(열) 운동에 의해 상호 접근하게 되면 입자간 접근거리에 따라 다음과 같은 서로 상이한 여러 작용력이 존재하게 된다.

- (1) London-van der Waals Attraction
- (2) Magnetic Attraction
- (3) Electrical Double Layer Repulsion

(4) Steric Repulsion

London-van der Waals 인력은 재료를 구성하고 있는 원자의 전자구름 분포가 근접할 때 상호작용하며 유도전기 쌍극자를 유발함으로써 발생하는 인력으로 구형 미립자가 분산매에 의해 유체를 이루고 있을 때 그 상호작용력<sup>14)</sup>은

$$V_A(r^2) = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right] \dots\dots\dots(2)$$

로 표현된다. 여기서 a는 미립자의 반경, r는 두 접근 입자의 중심간 거리(center-to-center distance)이고 A는 Hamaker 상수로서 미립자와 분산매의 재질에 의해 임의적으로 결정되는 값이다.

강자성 미립자가 Brown 운동에 의해 상호 접근할때 자기 쌍극자의 상호작용에 의해 발생하는 인력의 에너지는<sup>15)</sup>

$$V_M(S_0) = -\frac{32}{9} \pi^2 a^6 I_s^2 S_0^{-9}, r = 2a + S_0, \dots\dots\dots(3)$$

으로 주어지며, 여기에서 S는 두 접근 입자사이의 면간거리(surface-to-surface distance)이고 I<sub>s</sub>는 단위 체적당 saturation magnetization이다.

또한 수용성 강자성 유체인 경우 Brown 운동에 의해 두 입자가 접근 함에 따라 입자 주위에 존재하는 전기이중층들 간의 반발력에 의해 기인하는 반발에너지는 구형입자이며  $\kappa a < 5$ 의 경우<sup>16)</sup>에 대해

$$V_R(S_0) = 2 \pi \epsilon a \Psi_0^2 \exp(-\kappa S_0) \approx 2 \pi \epsilon a \zeta^2 \exp(-\kappa S_0), \kappa \equiv \left[ \frac{e^2 \sum n_i Z_i^2}{\epsilon k T} \right]^{1/2} \dots\dots(4)$$

로 주어진다. 여기에서  $\epsilon$ 는 분산매(물)의 상대 투자율,  $\Psi_0$ 는 미립자 계면의 표면전위(Surface Coulomb Potential),  $k$ 는 Boltzmann 상수,  $n_i$ 와  $Z_i$ 는 각각 분산매에 존재하는 전해질의 농도와 원자기이다.  $1/\kappa$ 는 "Debye-Hückel length"라 불리우며 대략 확산 전기이중층의 두께에 해당한다. 두 미립자가 접근하여 전기이중층 간의 반발력이 생길 때 의미있는 표면전위는 제타전위이므로<sup>16)</sup> (4)식에서  $\Psi_0$  대신에  $\zeta$ 로 대체하여 근사할 수 있는 것이다.

본 실험과 같이 magnetite 미립자로 구성된 강자성 유체의 경우에는 미립자 계면에 oleate ion과 DBS ion이 흡착되어 있으며, 이 경우 두 미립자가 근접할 때 oleate, DBS에 존재하는 탄화수소기 사슬들이 상호침투

(interpenetration)하게 되면 탄화수소 사슬이 회전운동이 제한될 가능성이 있고(본 연구의 물분산매 자성유체에서는 이 가능성이 매우 약할것으로 추정됨) 따라서 두 입자가 접근할 때 엔트로피가 감소되므로 반발력이 생길 수 있다. 이러한 반발력을 steric(entropic) stabilization이라고 하며 Fischer Ottewill-Walker의 간단한 이론<sup>17)</sup>에 의하면

$$V_S(S_0) = \frac{4 \pi c^2 k T}{3 v_s \rho^2} (\Phi_s - x) \left( \delta - \frac{S_0}{2} \right)^2 \left( 3a + 2\delta + \frac{1}{2} S_0 \right) \dots(5)$$

로 주어진다. 여기에서 C는 흡착유기분자(혹은 고분자, 여기서는 oleate와 DBS를 말함)의 흡착층에서의 밀도,  $v_s$ 는 용매분자의 체적,  $\rho$ 는 유기분자의 밀도,  $\delta$ 는 미립자에 흡착된 유기분자의 두께,  $\Phi_s$ 는 entropy 매개변수로서 이상적으로 1/2의 값을 가진다.  $x$ 는 "Flory-Huggins interaction parameter"로서 대략 0.37-0.48의 값을 가지며 본 수용성 강자성유체일 경우  $V_s$ 가 매우 작을 것이므로  $x$ 는 0.48 혹은 그 이상이 될 것이다.

주어진 온도, 압력, 분산매의 조건에서 두 강자성미립

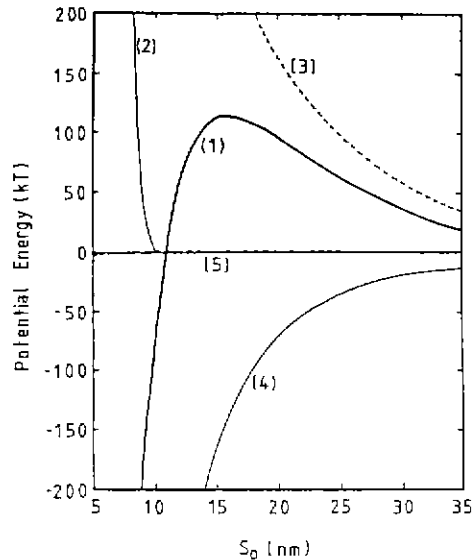


Fig.9. Potential Energy of Two Approaching ferromagnetic particles as a function of surface-to-surface distance :

- (1) net(total) interaction energy,  $V_T$  ;
- (2) steric repulsion,  $V_S$  .
- (3) electrical double layer repulsion,  $V_R$  .
- (4) magnetic attraction,  $V_M$  ;
- (5) London-van der Waals attraction,  $V_A$  .

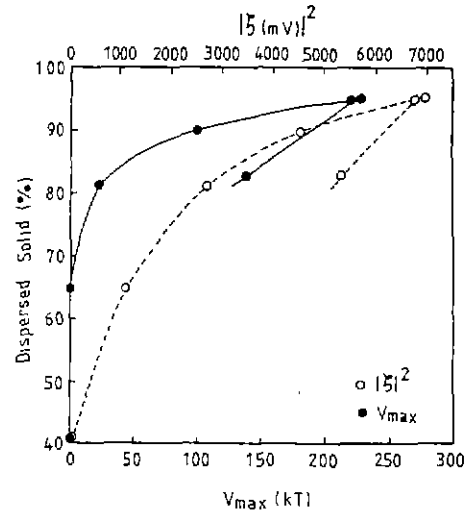
**Table 2.** Summary of Various Physical Properties (or Parameters) Used in the Calculation of the Potential Energy of two Approaching Ferromagnetic Particles as a Function of Surface-to-Surface Distance of Separation.

Notation	Description	Value used in the calculation
a	radius of magnetite particle	$2 \times 10^{-6} \text{cm}$
A	Hamaker constant	$3 \times 10^{-13} \text{erg}$
$I_s$	Saturation magnetization per unit volume	$\sim 100 \text{ emu/cm}^3$
$\Psi_0$	Surface coulomb potential	$\zeta$
$v_s$	Volume of solvent (water) molecule	$2.99 \times 10^{-23} \text{cm}^3$
$\delta$	Layer thickness of adsorbed molecule	$5 \times 10^{-7} \text{cm}$
$\rho$	Density of polymer	$\sim \text{C}$
$\Phi_b$	Entropy parameter	1/2
$\chi$	Flory-Huggins interaction parameter	0.48
$1/\kappa$	Debye-Hückel length	$1.623 \times 10^{-6} \text{cm}$

자가 접근할 때 상호작용력의 알짜 에너지는 (2), (3), (4) 및 (5) 식의 합으로 주어지며, 미립자의 직경이 400 Å 이고 계면의 제타전위가 -70 mV (분산율 92%, Fig. 6 과 Fig. 7 참조) 인 경우에 대해서 물분산매 강자성 미립자 사이에 작용하는 포텐셜 에너지를 입자의 면 접근거리의 함수로 Fig 9 에다 나타내었다 그리고 이 계산을 위해 사용한 물리량을 Table 2 에다 정리하여 나타내었다.

Fig. 9 의 결과는 물 분산매 강자성유체의 안정도를 결정하는 데 있어 가장 중요한 인자는 자기상호작용 인력과 확산 전기이중층 간의 반발력이며 London-van der Waals 인력이나 steric repulsion 영향을 주지 못한다는 것을 잘 보여주고 있다. Steric repulsion 이 안정성에 기여하지 못하는 이유는 oleate 와 DBS 이온들이 고분자가 아니므로  $\delta$  가 매우 작아 (50 Å 이내로 추정) 비록  $dV_s/dS_0$  (반발력)의 절대치는 매우 크나 (Fig. 9 참조) 이 반발력이 작용하는 10 nm 이내의 접근거리에서  $V_M$  (자기쌍극자에 의한 상호 작용인력)의 강한 영향력을 상쇄하지 못하기 때문이다.

Fig. 10 은 Fig. 6 에 나타낸 미립자의 분산율을  $|\zeta|^2$



**Fig. 10.** Fraction (%) of Dispersed Magnetite particles as Functions of  $V_{max}$  and  $|\zeta|^2$ .

(Fig. 7 에 주어진 실험치를 이용하여 계산한 값)과 (2), (3), (4), (5) 식을 이용하여 계산한 두 접근입자 간에 작용하는 포텐셜 에너지 장벽의 크기 ( $V_{max}$ ; Fig. 9 의 경우  $V_{max}$ 는 114 kT 입)의 함수로 나타낸 것이다.  $|\zeta|^2$ 의 함수로 미립자의 분산율을 도시한 것은 미립자간의 반발력을 좌우하는 인자가 확산 전기 이중층 간의 반발력이며 (4)식에서 볼 수 있듯이 이 양은  $\zeta^2$ 의 함수(주어진 온도, 압력, 전해질의 농도인 경우)이기 때문이다. Fig. 10 은  $V_{max}$ 는  $|\zeta|^2$ 의 크기가 강자성 유체의 분산율을 좌우하는 매우 중요한 인자라는 것을 뚜렷이 보여주고 있다. 미립자의 분산율이 83%에 해당하는 점이 특이성을 나타내는 이유는 이 경우 SDBS 의 투여량이 급증하여 이온강도 (즉  $\chi$  가) 상승하므로 (4)식에서 알 수 있듯이 실제의  $V_R$  (따라서  $V_{max}$ ) 값이 계산치로 주어진 값보다 훨씬 낮기 때문이다.

#### 4. 결론

$\text{FeCl}_2$  용액의 농도와 반응 pH 를 변화시키면서 공기산 화법에 의한 magnetite 합성과, 이를 이용한 강자성유체 제조에 관하여 연구한 결과는 다음과 같다.

- 1)  $\text{Fe}^{2+}$ 를 공기산화시켜서 magnetite 를 합성할 때 pH 가 높을수록 산화속도는 증가한다.
- 2) pH 7 에서 얻은 magnetite 는 ferrous hydroxide 가



존재하고 있으며 pH 12 에서 얻은 magnetite 는  $\alpha$ -FeOOH 가 생성된다.

3) Fe<sup>2+</sup> 농도를 0.75 M 이상으로 하면 magnetite 생성시간이 길어지므로 자기적 특성은 저하된다.

4) pH 9, 0.5 M 에서 합성한 magnetite 가 자기적 성질이 가장 우수하며  $\sigma_{max}$  는 78 emu/g 이다.

5) Fe<sup>2+</sup> 함량이 클수록 PZC 는 크며,  $\alpha$ -FeOOH 가 생성하면 PZC 는 열기성쪽으로 이동한다.

6) 자성유체를 제조 할 때 magnetite 20 g 에 대해 sodium oleate 6 g 이 가장 적합하였으며 SDBS 12 g 이 분산율을 극대화하였다.

7) SDBS 14 g 이상을 가하면 흡착력이 저하하여 분산율이 저하한다. 이는 입계농도 이상에서 SDBS 는 주로 분산매 상에서 미셀로 존재하기 때문이라고 판단된다.

8) 물분산매 magnetite 강자성 유체의 분산율을 좌우하는 인자는 자기쌍극자의 상호인력과 입자계면에 존재하는 확산 전기 이중층 간의 반발력이다.

9) 주어진 물분산매 강자성 미립자, 온도 및 압력의 조건에서 분산율을 좌우하는 가장 중요한 물리량은 입자간 포텐셜 에너지 장벽의 크기와 제타전위의 제곱치이다.

#### [감사의 글]

본 연구는 한국과학재단 '89 목적기초 신규과제 연구지원비에 의하여 수행된 것으로써 관계제위에 심심한 감사를 드립니다.

#### REFERENCES

1. W. Feightnecht, Z. Electrochem., 63, 34(1958).
2. M. Kiyama, "Conditions for the Formation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by the Air Oxidation of Fe(OH)<sub>2</sub> Suspensions", Bull. Soc. JPN., 47, 1648 (1974).
3. Y. Tamura, G.S. Chyo, and I. Katsura, "The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Formation by the Ferrite Process: Oxidation of the Reactive Fe(OH)<sub>2</sub> Suspension induced by Sucrose", Water Res., 13, 21 (1979).
4. T. Misawa, T. Kyumo, W. Suetaka, S. Shimodara, "The Mechanism of Atmospheric rusting and the Effect of Cu and P on the Rust Formation of Low Alloy Steels", Corrosion Soc., 11, 35 (1971).
5. Y. Tamura, T. Kanzaki, and T. Katsura, "Formation of Mg, Zn, Pb, Cr, Ti or V-Bearing Ferrite by Air (or NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)Oxidation of Aqueous Suspension", Ferrites, Sep-Oct., 15, (1980).
6. Larry D. Benefield and Barron L. Weand, "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment" p.120.
7. H. Watanabe, J. Seto, "The Point of Zero Charge and the Isoelectric Point of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Bull. Chem. Soc, 59, 2683 (1986).
8. J.A. Yopps, D.W. Fuerstenau, "The Zero Point of Charge of Alpha Alumina", J. of Coll. Sci., 19, 61 (1964).
9. S.W. Charles, J. Popplewell, "Progress in the Development of Ferromagnetic Liquid", IEE Trans. on Magnetics, 16, 2,172 (1980).
10. Jeacheon Koh, Jungmin Lee and Bosung Rhee, J. of the Kor. Institute of Chem. Eng., 25, 5, 435 (1987).
11. K Shinoda, Colloidal Surfactants, Academic Press, Chapter 1 (1963).
12. A. Streitwieser, Jr. and C.H. Heathcock, Introduction to Organic Chemistry, 2nd. Edition, Macmillan Pub.Co., Inc, Chapter 22 (1981).
13. D.W. Fuerstenau and T. Wakimatsu, "Effect of pH on the Adsorption of Sodium Dodecansulfonate at the Alumina/Water Interface", Faraday Disc. Chem. Soc., 59, 157-168 (1975).
14. J.Th.G. Overbeek, in Colloid Science, Vol.1, Edited by H.R. Kruyt Elsevier, Amsterdam (1952).
15. S.W. Charles and J. Popplewell, in Ferromagnetic Materials, Vol 2, Edited by E.P. Wohlfarth, North-Holland Pub. Co (1980).
16. J.Th.G. Overbeek, "Recent Developments in the Understanding of Colloid Stability", J. Colloid Interf. Sci., 58, 431, (1977).
17. D.H. Napper, Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions, Academic Press(1983), Chapter 3 and 12.