

자성유체용 마그네타이트의 합성 및 특성

백인호 · 정노희[†]

[†]충북대학교 공과대학 공업화학과
(2012년 2월 1일 접수 ; 2012년 3월 10일 수정 ; 2012년 3월 12일 채택)

Synthesis and Properties of Magnetite for Ferrofluid

In-Ho Baek · Noh-Hee Jeong[†]

[†]Department of Engineering Chemistry, College of Engineering
Chungbuk National University, Cheong-ju 361-767, Korea
(Received February 1, 2012 ; Revised March 10, 2012 ; Accepted March 12, 2012)

요약 : 자성유체 유체셀에 사용할 수 있는 마그네타이트를 공침법에 의하여 합성하였다. 마그네타이트의 평균입자크기는 동적광산란 측정장치(DLS)에 의해 약 10~12 nm 로 측정되었다. XRD 측정결과, NH₄OH 의 농도가 증가함에 따라 마그네타이트의 결정화도가 증가하였다. 수중 분산된 자성유체의 제타전위는 -49.3 mV 에서 -26.2 mV 까지 DLS에 의하여 측정되었다. 입자의 형상은 구형이었고, 수상과 유상 자성유체에서 스파이킹 효과를 확인하였다.

Abstract : Magnetite in the use of magnetic fluid seal was synthesized by coprecipitation method. Mean particle size of magnetite was measured about 12 nm by using dynamic light scattering(DLS). As a result of XRD test, along with the NH₄OH concentration was increased, the crystallinity of magnetite was increased. The zeta potential of dispersed ferrofluid in water was measured in the range from -49.3 mV to -26.2 mV by DLS. The shape of magnetite particle was sphere form, and the spiking effect of aqueous and oily ferrofluid was confirmed.

Keywords : magnetite, ferrofluid, nanoparticle, mineral oil, zeta-potential.

1. 서론

자성유체(ferrofluid)란 마그네타이트(magnetite, Fe₃O₄)와 같은 자성 분말을 안정하게 분산시키기 위해 콜로이드 용액으로 원심력과 자기장 속에서 분산질과 분산매의 분리가 일어나지 않으며, 외관상 액체가 강자성을 띠고 있어, 액체의 유동이 자기장에 의해 통제될 수 있다[1]. 자성유체는 1960년대 미항공우주국

(NASA)에서 로켓연료를 자성유체화하여 무중력 상태에서도 연료탱크 속에 고정하기 위한 연구에서 개발되기 시작하였다[2]. 그 후 높은 자속이 걸리는 부분의 자성유체를 주입시켜 밀봉(sealing) 작용을 하여, 우주복 등에 적용되었다[3]. 현재에는 여러 가지 기계장치의 구동축이나 컴퓨터 하드드라이브 회전축의 윤활 및 밀봉, 자성잉크, 복사현상액, 자성도료 등의 기록재료, 발전기의 열교환기, 의료가, 스피커 등에 응용, 지폐의 종류와 진위 여부 판단 등에 사용되고 있다[4-6]. 의학 분야에서는 ‘인공심

[†]주저자 : (E-mail : nhjeong@chungbuk.ac.kr)

장'의 구동물질로 자성유체를 사용하는 연구가 진행되고 있으며, 약물전달 시스템에 응용하여 환부를 치료하는 연구도 보고되고 있다[7].

자성유체의 응용분야 중 하나는 마그네틱 유체씰(magnetic fluid seal)이다. 마그네틱 유체씰은 회전축을 밀봉하기 위한 것으로 회전축과 하우징 사이의 틈새를 자성유체로 채워 밀봉하는 것이며, 자성유체는 보통 영구자석으로 고정된다. 기존의 기계 유체씰(mechanical seal), 오링 유체씰(o-ring seal)은 고체마찰의 발생으로 저항이 커서, 마모에 의한 분진발생의 위험이 있으며, 수명이 짧은 단점이 있다. 그러나 마그네틱 유체씰은 유체접촉이므로 마찰저항이 작고 마모가 없어 청결하며, 수명이 긴 장점을 갖는다[8]. 이와 같은 장점에 의해 마그네틱 유체씰은 반도체, LCD 등의 진공공정을 위한 챔버 밀봉에 독점적으로 사용되고 있다[9-12]. 분말 야금적 분쇄법으로는 초미립 분말을 얻기에 부적당하다[13-14]. 그러나 2가의 금속이온 즉, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} 등과 Fe^{3+} 의 혼합용액을 알칼리 용액으로 중화시켜 얻는 공침법이나 2가의 금속과 Fe^{2+} 이온을 함유한 수용액에 알칼리를 첨가하여 산화시키는 산화법은 분쇄법보다 우수한 강자성 미립자를 얻을 수 있고 [15-16], 경제적이며, 자성유체를 제조하는 시간도 단축될 수 있다.

따라서, 본 연구는 현재 마그네틱 유체유체씰에 적용된 자성유체 중 마그네타이트를 공침법으로 합성하였고, 교반속도, 반응온도, 교반시간, 침전제의 농도에 따른 마그네타이트의 평균 입자크기와 입도분포를 확인하였다. 입자들의 분산성은 DLS 를 이용해 제타포텐셜을 측정하였다. 또한, 합성한 마그네타이트를 미네랄 오일에 분산시켜, 실제 마그네틱 유체씰에 적용하여, 사용 적합성을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 장치

출발물질로 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (99 %, SAMCHUN chemical Co., Korea)과 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (97 %, SAMCHUN chemical Co., Korea)을 사용하였다. 침전제로 NH_4OH (25 %, Samchun chemical Co.)를, 분산제로는 $(CH_3)_4NOH$ (TMAH, 25 %, ALFA chemical Co., U.S.A.)을 사용하였다. 합

성된 마그네타이트 입자는 올레산나트륨 특급 시약(JUNSEI Chemical Co., Japan)을 사용하여, 1차적으로 분산시켰으며, 2차 분산제로 polyhydroxystearic acid (99 %, Mw 580 g/mol, Innospec Active Chemical Co., U.S.A.)를 사용하였다.

합성장치는 Fig. 1과 같이 용량이 1,000 mL 인 둥근바닥 5구 플라스크에 환류 냉각기, 건조관, 교반기, 온도계를 설치하고, 항온수조에서 마그네타이트를 합성하였다. 마이크로튜브 펌프(MP-3, Rikakikai Co., U.S.A.)를 이용하여 NH_4OH 를 첨가하고, 초음파발생기(WUC-D10H, 200 W, Wiseclean[®], Korea)를 사용하여, 합성된 마그네타이트를 용매에 분산시켰다.

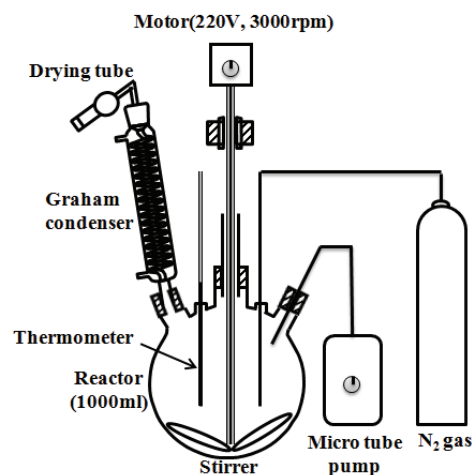


Fig. 1. Reaction apparatus.

2.2. 마그네타이트의 합성

마그네타이트는 다음과 같이 합성하였다. 먼저 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 3.97 g (0.02 mol)을 2 M의 염산용액 10 mL에, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 6.75 g (0.01 mol)을 2 M의 염산용액 25 mL에 각각 용해시킨다. 2 M의 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 수용액 1 mL와 1 M의 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 수용액 4 mL를 교반하면서, 일정 농도의 NH_4OH 수용액 50 mL를 첨가한다. NH_4OH 를 분당 6 mL의 속도로 한 방울씩 첨가하면 갈색 용액에서 점차 검은색 용액으로 변화하면서 마그네타이트 입자가 충분히 생성될 수 있도록 일정시간 동안 교반한다.

마그네타이트 입자가 생성되는 반응식은 (1)과 같으며, 생성되는 메커니즘은 반응식 (2)와 같다[27]. Fig. 2는 합성과정을 나타낸 공정도이다.

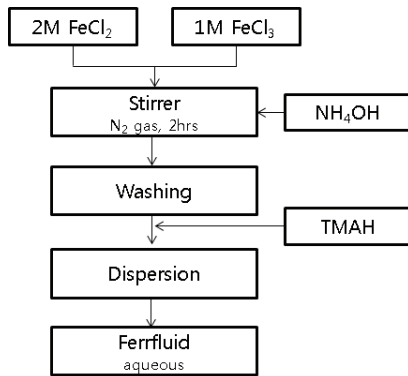
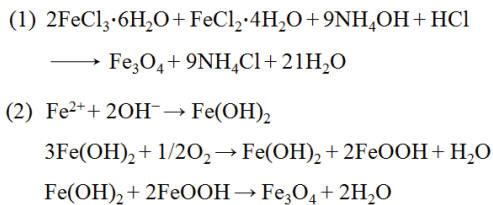


Fig. 2. Preparation process of aqueous based ferrofluid.

마그네타이트 입자를 네오디움(Neodium) 자석을 이용하여 응집시키고, 증류수로 2~3 회 세정한 후 수상분산제인 TMAH을 2 mL를 첨가하여 초음파 발생기로 1 시간 동안 분산시킨다.

2.3. 유상 자성유체의 제조

유상 자성유체의 제조는 수상 분산제인 TMAH로 분산 이전에 제조된 마그네타이트 입자들을 올레산나트륨으로 1 시간 동안 분산시키고, 0.5 M의 HCl 수용액을 이용하여 pH가 5~6이 되도록 하여, 입자들을 응집시킨다. 전해질과 유리산을 제거하기 위해 메탄올과 증류수를 이용하여, 2~3 회 세척과정을 거친 후 분산제인 폴리히드록시스테아린산이 용해된 톨루엔에 1 시간 동안 초음파발생기로 분산시킨다. 그 후 1 시간 동안 120°C로 건조한 물질을 초음파 발생기로 미네랄 오일에 분산시켜 유상 자성유체를 제조한다.

2.4. 물성측정

X-선 회절분석은 X-ray diffractometer D8 (Bruker AXS Co.,Korea)로 측정하였다. 자성유체는 분산제에 의해 증류수에 분산된 것을 건조하여 측정하였다. 측정범위는 20~80°로 하였으며, 대상은 Cu이고 X-ray source는 Kα, 스캔 속도는 1°/min으로 하였다.

제타포텐셜, 입도분포를 확인하기 위해 동적 광산란 광도계(Dynamic Light Scattering, Zetasizer Nano S, Malvern Co.,Korea)와 투과 전자현미경(Transmission Electron Microscope, Libra 120, Carl Zeiss Co.,Germany)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성결과

마그네타이트는 Table 1과 같은 조건에서 합성되었다. 최초의 실험조건에서 교반속도를 변화시켰으며, 반응온도 50°C, 교반시간 2 시간, 침전제의 농도 0.70 몰로 임의의 값에서 실시하였다. 각각의 실험조건에서 평균 입자크기가 가장 작은 조건을 최적 조건으로 결정하고, 다음 실험조건에 적용시켜 실험하였으며, 측정된 평균 입자크기는 DLS로 측정된 값이다.

3.2. 분석결과

3.2.1. X-선 회절분석

Fig. 3은 침전제의 농도에 따른 마그네타이트의 X-선 회절에 대한 결정상을 나타낸 그래프이다. 반응조건에 따라 약간의 회절 피크의 변동이 있으나, 첫 번째 회절피크는 2θ = 35°에서 (311)면이, 두 번째 회절피크는 2θ = 62°에서 (440)면이, 세 번째 회절피크는 2θ = 29°에서 (220)면이 관찰되는 것으로 보아 공침법으로 합성된 수상 자성유체의 나노입자가 마그네타이트 결정상임을 확인 하였다[15]. 본 연구에서 교반속도, 반응온도, 반응시간, 침전제의 농도 조건변화에서 상변화는 없었으나, 침전제의 농도가 증가함에 따라 마그네타이트의 결정성이 약간 증가하였다. 측정된 피크가 낮은 이유는 먼저 산화철 계열의 입자에 대한 결정상 자체가 XRD 측정 시 많은 잡음이 발생하기 때문에

Table 1. Formulation of Reaction and Mean Particle Size for Ferrofluid

Sample number	Stirrier speed (RPM)	Temperature (°C)	Stirrier time (hr)	NH ₄ OH concentration (mol)	Mean particle size (nm)
S-1	300	50	2	0.7	32
S-2	400				18
S-3	500				27
S-4	600				55
S-5	400	40	2	0.7	34
S-6		60			30
S-7		70			35
S-8	400	50	0	0.7	24
S-9			1		22
S-10			3		40
S-11	400	50	2	0.35	40
S-12				1.05	15
S-13				1.40	31

결정면의 피크가 낮게 측정된다. 또한 증류수에 분산되어 있는 상태에서 완전한 건조가 아닌 공기 중에서 자성유체가 움직이지 않을 정도로만 건조시켜서 미량의 증류수와 분산제의 영향으로 강도가 약하게 나온 것으로 보인다.

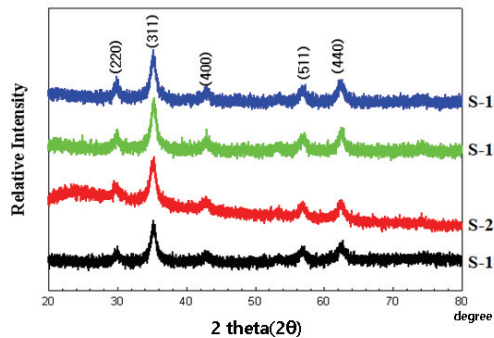


Fig. 3. XRD patterns of magnetite as a function of NH₄OH concentration.

3.2.2. 입도분포 측정

Fig. 4는 반응온도를 40°C에서 70°C로 변화시키면서 측정한 결과, 40°C에서의 평균 입자크기는 34 nm으로 측정되었으나, 50°C에서의 평균 입자크기는 18 nm로 크기가 감소하였다. 이는 반응온도가 증가함에 따라 침전제의 분산속도

가 증가하여 이온들의 확산속도가 빨라지면서 입자들이 빠르게 형성되어 작은 입자가 생성된 것으로 보인다. 그러나, 60°C, 70°C로 증가함에 따라 평균입자크기도 증가하는데, 이는 NH₄OH의 끓는점이 35°C로 플라스크 내부로 첨가되면서 40°C, 50°C에 비해 증발되는 양이 증가되면서 상대적으로 적은 양의 OH⁻로 인해서 평균 입자크기가 증가한 것으로 생각된다.

Fig. 5은 침전제인 NH₄OH의 몰수에 따른 입도분포를 나타낸 그래프이다. 0.35 몰의 농도로 첨가하였을 때의 입자크기는 40 nm로 다소 큰 평균 입자크기가 측정되었으며, 0.70 몰, 1.05 몰로 증가할수록 입자크기는 18 nm, 15 nm의 크기로 감소하였다. 그러나 1.40 몰로 농도를 증가시켜 첨가하면 입자크기는 31 nm로 입자크기가 다시 증가하였다. 이것은 OH⁻의 양이 충분해지면서 반응하지 못했던 Fe²⁺나 Fe³⁺이온들이 점차 입자들을 형성하여 평균 입자크기가 작아진 것으로 보인다. 침전제의 농도가 0.35 몰 이하의 농도로 마그네타이트를 합성할 경우 갈색의 용액만 생성되는데, 이것으로 보아 첨가되는 침전제의 농도가 마그네타이트를 형성하는 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다[16].

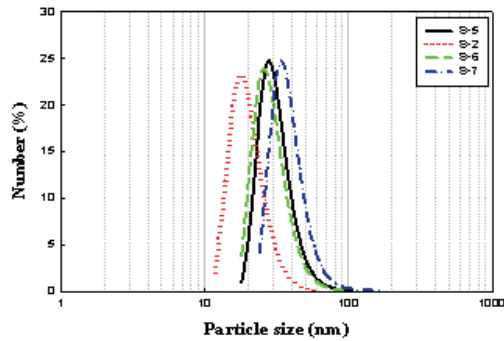


Fig. 4. Effect of the temperature on particle size of magnetite.

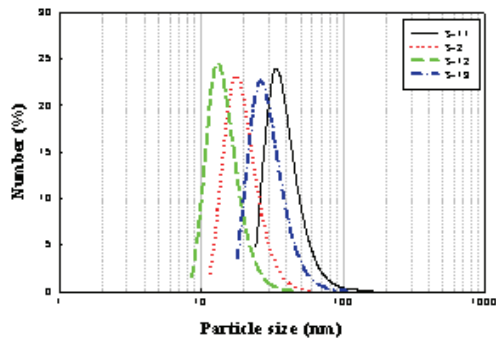


Fig. 5. Effect of the NH_4OH concentration on particle size of magnetite.

3.2.3. 투과 전자현미경 측정

Fig. 6은 상용화되고 있는 자성유체 F400과 A500, 그리고 제조한 자성유체의 마그네타이트 입자들의 실제 형태와 분산성, 균일성, 더 정확한 평균 입자크기를 알기 위해 측정된 TEM 이미지이다. DLS로 측정된 평균 입자크기는 F400은 14 nm, A400은 17 nm, sample-12와 같은 경우는 15 nm로 측정되었으나, TEM을 이용한 평균 입자크기는 측정된 시료 모두 10 ~ 12 nm로 측정되었다. 입자의 형태, 균일성, 분산성과 같은 경우는 시료의 처리 과정이나 측정하는 그리드(Grid)의 위치 등에서 다소 차이가 발생할 수 있으나 입자 균일성으로 보면 합성한 마그네타이트 (a)와 같은 경우는 (b)와 비교했을 시 균일성이 다소 떨어지나 (c)보다 입자가 균일하게 형성되었다. 분산성과 같은 경우는 (a)가 (c)보다는 응집되어 있으나 (b)보다 분산성이 높았다. 입자의 형태는 (b)의 경우 원

형에 가까운 형태이며 (a)와 (c)의 경우는 육각형에 가까운 형태를 보였다.

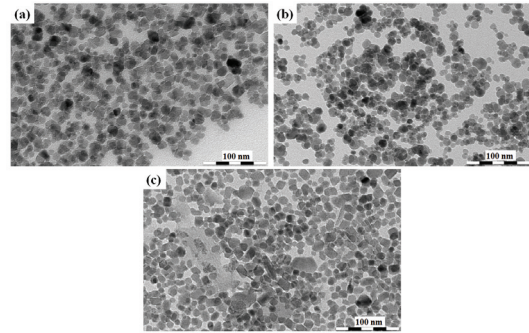


Fig. 6. TEM images of ferrofluid. (a) Sample-12, (b) F400, (c) A400

3.2.4. 제타포텐셜 측정

수상 자성유체의 마그네타이트 입자에 대한 분산성을 측정하기 위해 각각의 실험 시료마다 제타포텐셜을 측정하였다. 각각 시료들의 pH의 범위는 10~12에서 실시하였으며, Fig. 7, 8에서 나타난 그래프는 평균 입자크기에 따른 제타포텐셜이 측정된 값을 나타낸 것이다. 먼저 교반 속도에 따른 제타포텐셜의 값으로 교반속도가 400 rpm에서 -39.9 mV로 분산성이 가장 높게 측정되었다. 다음으로 반응온도에 따른 제타포텐셜의 값으로 50°C에서 -39.9 mV 값이 측정되었고, 70°C에서 -26.2 mV로 다소 분산성이 낮게 나타났다. 교반시간에 따른 제타포텐셜의 값은 2 시간에서 -39.9 mV 값이 측정되었고, 침전제의 농도에 따른 평균 제타포텐셜의 값은

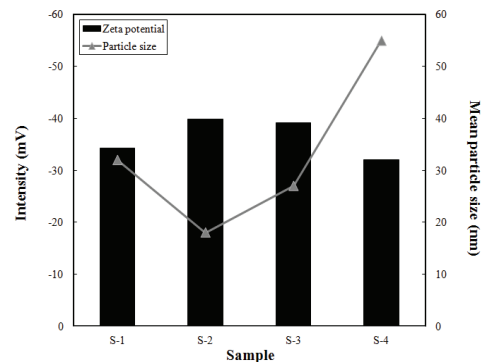


Fig. 7. Zeta potential and mean particle size of synthesized ferrofluid.

침전체의 농도가 1.05 몰일 경우 가장 낮은 -49.3 mV 값이 측정되었다. 위와 같은 결과에서 평균 입자크기가 작을수록 입자표면에 흡착된 OH가 많아서 검출된 결과라 생각된다. 제타포텐셜의 평균값이 대략 -30 mV 이하의 값이 측정되는 것으로 보아 Tetramethyl Ammonium Hydroxide에 따른 마그네타이트는 증류수 상에 대한 분산성이 매우 안정한 것으로 사료된다.

3.3. 자성유체의 응용

자성유체의 응용은 자성유체가 가장 많이 사용되는 마그네틱 유체셀에 응용하였다. 수상 자성유체는 금속의 부식, 낮은 점도, 낮은 끓는점 온도 등에 이유로 적용이 불가능하기 때문에 최적 조건에서 생성된 마그네타이트 입자를 유상에 분산시킬 필요가 있다. 먼저 유상의 선택은 증기압의 특성, 점도, 끓는점의 온도 등의 물성이 마그네틱 유체셀이 사용되는 조건에 포함되어야 하며, 마그네틱 유체셀에 적용하여 사용하였을 경우 O_2 , N_2 , Ar 등과 같은 기체와 반응성이 없어야 한다. 일반적으로 사용되고 있는 마그네틱 유체셀의 유상은 석유계 오일을 주로 사용하고 있어, 본 연구는 석유계 오일 중에 하나인 미네랄 오일을 사용하여 유상 자성유체를 제조하였다.

Fig. 8은 유상 자성유체를 제조하는 과정 중에 사용한 분산제 올레산나트륨에 대한 입도분포와 최종 생성된 유상 자성유체의 입도분포, 수상 자성유체의 입도분포와 비교한 그래프이다. 수상 자성유체로 제조한 마그네타이트의 평균 입자크기가 15 nm가 측정된 것에 비해 올레산나트륨에 분산된 마그네타이트는 43 nm로 입자크기가 증가하였다. 이는 마그네타이트 입자에 올레산나트륨의 카르복실기($R-COO^-$)가 마그네타이트 표면의 철 이온과 안정한 화학 흡착층을 형성한 것 이외에 전해질이나 유리 전해질이 화학적 흡착층 위에 물리적 흡착층을 형성하여서 평균 입자크기가 증가한 것이다 [17]. 그러나, 최종 생성된 유상 자성유체의 마그네타이트 평균 입자크기가 32 nm로 올레산나트륨으로 분산시킨 마그네타이트 보다 작은 크기로 측정되었다. 이 같은 경우는 제조 과정 중 염산을 이용한 pH 조절 과정에서 응집과 메탄올과 증류수에 의한 세척과정에서 물리적 흡착층을 형성한 유리산과 유리 전해질이 제거되

어 올레산나트륨으로 분산시킨 마그네타이트보다 작은 크기가 측정된 것으로 사료된다. 그러나, 수상 자성유체의 마그네타이트 평균 입자크기보다 유상 자성유체의 마그네타이트 크기가 크게 측정된 것은 올레산나트륨의 소수기와 무기물 분산제인 polyhydroxystearic acid가 이중층을 형성하기 때문에 크게 측정된 것이다.

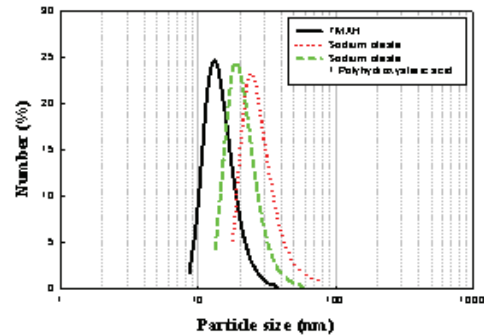


Fig. 8. Particle size distribution of magnetite as a function of dispersing agent.

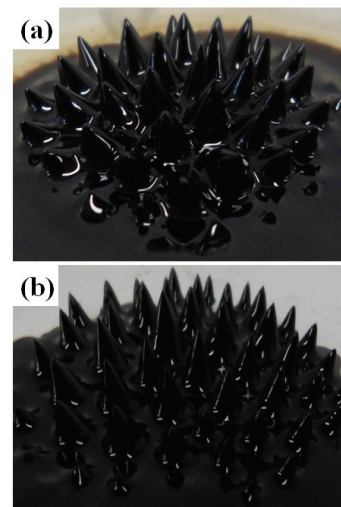


Fig. 9. The spiking effects of prepared ferrofluid.
(a) oil base, (b) water base.

Fig. 9는 수상 자성유체와 유상 자성유체의 특징 중에 하나인 스파이킹(spiking) 효과를 나타낸 사진이다. 이 스파이킹 효과는 자성유체 외부에서 자기장을 가할 경우 유체 내의 마그네타이트 입자들이 자기장 방향으로 뿔뚝하게

정렬되는 현상으로 막대자석을 철가루가 흩어져 있는 종이 위에 가져갈 경우 철가루가 자석의 양극을 중심으로 나열하는 현상과 유사한 것으로 마그네타이트의 강자성(ferromagnetic), 또는 페리자성(ferrimagnetic)의 성질에 의해 발생하는 것이다[6]. 수상 자성유체와 유상 자성유체의 스파이킹 형태에서 발생한 차이는 유상 분산매인 미네랄 오일의 점성이 수상 분산매인 증류수의 점성보다 높기 때문에 발생한 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 마그네타이트 입자를 공침법으로 합성하였다. 합성된 마그네타이트의 조건에 따른 결정상의 변화나 평균 입자크기, 분산성을 확인하였으며, 유상으로 제조하여, 마그네틱 유체셀에 적용한 결과는 다음과 같다.

1. DLS로 평균 입자크기를 측정한 결과 교반속도 400 rpm, 반응온도 50°, 교반시간 2 시간, 침전제의 농도 1.05 몰로 합성한 마그네타이트를 TMAH로 증류수에 분산시켜 측정한 평균 입자크기는 15 nm이다.
2. XRD 측정결과 침전제의 농도에 따라서 결정성이 증가하였고, 회절선 2 θ 가 35°, 62°, 29°에서 (311)면, (440)면, (220)면이 관찰된 것으로 보아 마그네타이트가 합성된 것을 확인하였다.
3. 제타포텐셜의 측정결과 가장 높은 값은 -49.3 mV이고, 가장 낮은 제타포텐셜은 -26.2 mV로 sample-7에서 측정된 것으로 보아 TMAH에 따른 마그네타이트는 증류수 상에 대한 분산성은 안정하다.
4. TEM 측정결과 마그네틱 유체셀에 사용되고 있는 두 개의 자성유체와 제조한 유상 자성유체의 입자크기는 모두 10~12 nm로 측정되었으며, 제조한 자성유체의 경우 상용화 제품보다 분산성이 안정하며, 입자는 육각형에 가까운 형태로 균일하게 합성되었다.
5. 제조한 자성유체를 마그네틱 유체셀에 적용하여, 헬륨 누출 및 고진공 시험한 결과 1

hr 동안 자성유체의 변화 없이 5.25×10^{-5} Pa의 진공이 유지되는 결과가 나왔으며, 200 sec 동안 헬륨의 누출이 없었다.

참고문헌

1. R. E. Rosensweig, Progress in Ferrohydrodynamics, *Ind. Res.*, **12**(10), 36 (1970).
2. S. T. Papell, Low Viscosity Magnetic Fluid Obtained by the Colloidal Suspension of Magnetic Particles, *U. S. Patent*, **3215572** (1965).
3. T. O. Kim and S. M. Kim, Preparation and Characteristics of Magnetite Ferrofluid, *J. Kor. Ceramic Soc.*, **27**(1), 13 (1990).
4. C. J. Sambucetti, Magnetic Ink for Jet Printing, *IEEE Transactions on Magnetics*, **MAG-16**(2), 364 (1980).
5. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, *Addison Wesley Publishing Company*, 99 (1978).
6. P. Berger, N. B. Adelman, K. J. Beckman, D. J. Campbell, A. B. Ellis, G., and C. Licensky, Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid, *J. Chem. Educa*, **76**(7), 943 (1999).
7. S. W. Charles and J. Popplewell, Progress in the Development of Ferromagnetic Liquids, *IEEE Transactions on Magnetics*, **MAG-16**, 172 (1980).
8. O. H. Kim, H. B. Lee, M. K. Lee, J. H. Hong and Y. W. Kwak, Analysis of Heat Transfer of a Magnetic Fluid Seal, *J. Kor. Soc. Mach. Tool. Eng.*, **19**(3), 365 (2010).
9. I. Borbath, and Z. Kasco, Application of Magnetic Nanofluids in Rotation Seals, *Convergence of Micro- and nanoengineering*, 200(2006).
10. A. Hiroshi, Magnetic Fluid Seal, *U. S. Patent*, **6672592 B1**, (2004).
11. G. W. Reimers and S. E. Khalafalla,

- Preparation of Dilution-Stable Aqueous Magnetic Fluid, *IEEE Transaction on Magnetic*, **MAG-6**(2), 178 (1980).
12. M. Kiyama, Condition for the Formation of Fe_3O_4 by the Air Oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Suspensions, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **47**(7), 1646 (1974).
 13. H. S. Kim and N. H. Jeong, Preparation of Nano AgBr Particles by Microemulsions, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **21**(1), 17 (2004).
 14. P. H. Refait and J. R. Génin, The oxidation of ferrous hydroxide in chloride containing aqueous media and pourbaix diagrams of green rust one, *Corrosion Sci.*, **34**(1), 797 (1993).
 15. A. A. Olowe and J. M. R. Génin, The Influence of Concentration on the Oxidation of Ferrous Hydroxide in Acidic Sulphated Aqueous Medium: Particle Size Analysis of lepidocrocite, *Corrosion Sci.*, **32**(1), 1021 (1991).
 16. N. H. Jeong and K. D. Nam, Synthesis of Nanoparticles by Microemulsion, *J. Ind. Sci. Tech. Inst.*, **17**(1), 87 (2003).
 17. H. S. Lee, Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Microemulsion Method, *J. Kor Inst. Res. Recyc.*, **9**(5), 33 (2000).