

콜로이드 용액을 이용한 초미립 망간 페라이트의 합성

건양대학교 안 양 규
한국자원연구소 이 효 숙

Synthesis of nanometer-sized Mn ferrite using colloidal solutions

Keonyang University Y. K. Ahn
Korea Institute of Geology, Mining & Materials H. S. Lee

1. 서 론

나노미터(nanometer, nm) 크기의 초미립자(nano-particle)들은 원자, 분자 또는 덩어리(bulk)에서는 볼 수 없는 다른 전기적, 광학적 혹은 자기적 특성을 가질 뿐만 아니라, 초미립 자체의 크기에 따라서도 많은 물리적, 화학적 특성 차이를 나타내기 때문에 최근의 나노크기의 초미립자 합성과 물성에 관한 연구에 관심이 집중되고 있다[1,2]. 이 분야의 발전을 위해선 정확한 크기 조절을 할 수 있는 합성법의 개발이 요구되고 있는데, 최근에 이르러 마이크로 에멀전과 같은 콜로이드 용액을 사용한 합성법이 알려지면서 금속 혹은 금속화합물 이나 금속산화물 형태의 초미립 전자 재료와 자성 재료에 관한 합성 연구가 많이 보고되고 있다[3,4].

본 연구에서는 스피넬 구조를 갖는 나노미터 크기의 망간 페라이트($MnFe_2O_4$)를 에어졸 OT(AOT)/이소옥탄(iso-octane)/물로 이루어진 콜로이드 용액을 이용하여 합성하고, 이들 입자들의 특성을 TEM/STEM (Transmission Electron Microscopy/ Scanning TEM), XRD, SQUID(Superconducting Quantum Interference Device)을 사용하여 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

에멀전 형태의 콜로이드 용액을 만들기 위해 용매로 이소옥탄을 사용하고 물과 AOT로 미셀(micelles)을 만들었다. 이소옥탄 100ml에 AOT 12g을 용해시키고, 여기에 망간(II)과 철(III)이 몰농도비 1:2인 금속이온 수용액을 넣어 마이크로에멀전 용액을 만들었다. 망간(II)과 철(III) 혼합 수용액은 각각 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 와 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 사용하여 각 이온의 농도가 0.1M과 0.2M이 되도록 하였다. AOT/이소옥탄 용액 100ml에 금속 수용액은 6.5ml를 가했다. 알칼리 용액을 함유한 또하나의 마이크로 에멀전 용액은 2M의 메틸 아민 수용액(CH_3NH_3OH) 6.5ml를 AOT/이소옥탄 용액 100ml에 분산시켜 만들었다. 각 용액을 콜로이드 상태로 만들기 위해 17,000rpm의 분쇄기에 넣고 1차 처리한 후, 30분간 초음파로 재차 처리하여 안정한 콜로이드 용액을 제조하였다. 금속이온과 알칼리의 두 가지 콜로이드 용액을 상온, 및 50℃, 70℃ 정도로 가온한 후 두 용액을 저어 주면서 혼합하였다. 침전물을 이소옥탄으로 중성이 될 때까지 씻은 후, 스포이드로 한방울을 취해 탄소가 피복된 그리드에 점적하여 TEM용 시편을 만들었다. 분말의 시료는 침전물에 피복된 AOT를 아세톤으로 씻어내고 실온에서 건조하여

얻었다. 합성된 시료 입자의 모양과 크기는 TEM을 사용하여 관찰하고, 분말시료의 구조와 자기적 특성을 보기 위하여 XRD와 SQUID를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

금속이온의 콜로이드 용액과 알칼리의 콜로이드 용액을 실온에서 혼합할 때는 혼합용액의 색이 갈색톤이면서 침전물의 형성속도가 다른 높은 온도에 비해서 현저히 늦었다. 두 마이크로에멀전 용액을 가온하여 반응 시켰을 때에는 낮은 온도에서보다 빠른 속도로 용액의 색이 망간 페라이트의 검정색으로 변하고, 침전물의 생성이 상대적으로 빨랐다. 침전물의 세척 횟수가 많아질수록 침전물이 콜로이드 형태로 안정화 되어 용액으로부터 침전물을 분리하기 위해서는 원심분리기를 사용해야 했다. 두 마이크로에멀전 용액의 온도를 70℃로하여 반응 시켜 만든 침전물의 AOT가 다 제거되지 않은 상태로 TEM 시편을 만들어 43만배로 확대하여 관찰한 결과는 Fig. 1과 같았다. 입자의 크기는 12~6nm이고 평균크기는 8nm정도였다.



Fig.1. TEM photograph of Mn ferrite

구조분석을 위한 XRD분석에서는 침전물 그대로는 입자의 크기가 너무 작아 망간 페라이트나 다른 어떤 결정의 신호도 얻지 못하였고, 120kV의 TEM의 전자회절분석에서도 신호가 너무 약하게 나타났다. 구조 파악을 위한 X-선 회절 분석을 위해서 분말시료를 공기중에서 200℃ 열처리한 후 사용했다.

4. 결론

AOT/물/기름(iso-octane)으로 만들어진 마이크로에멀전 용액의 미셀을 반응용기로 하여 나노미터 크기의 망간 페라이트를 합성할 수 있었다. 콜로이드법으로 합성하고자 할 때에도 역시 기존의 침전법에서와 마찬가지로 가온을 하여 반응시켜 주어야 만이 빠른 시간내에 망간 페라이트 침전을 얻을 수 있었다. 기존의 침전법에서는 망간 페라이트의 크기가 50~500nm의 넓은 범위에서 얻어지나 본 실험에서 사용된 콜로이드법에서는 평균 입경이 8nm인 망간 페라이트를 ± 4 nm 범위내에서 얻을 수 있었다. 앞으로 금속이온과 알칼리 용액의 농도, 반응온도 및 AOT/물/기름의 비 등 반응조건을 변화시켜 크기를 정확히 조절할 수 있는 조건의 확립이 필요하고, 나노미터 크기의 페라이트 구조분석과 자기적 특성에 관한 연구를 계속 수행해 나갈 것이다.

5. 참고문헌

1. J. R. Heath, Science 270(24) 1315 (1995)
2. N. Moumen, P. Veillet, M.P. Pileni, J. Magn. Magn.Mater. 149, 67 (1995)
3. M.J. Schwuger, K. Stickdorn & r. Schomacker, Chem. Rev. 95, 849, (1995)
4. M.A. Lopez-Quintela & J. Rivas, J. Colloid Interface Sci. 158, 446 (1993)