

## 마이크로에멀전법에 의한 나노크기의 마그네타이트 제조 연구

- 한국자원연구소 이 효숙\*, 이 우철, 황 연

### A COMPARISON OF CO-PRECIPIATION WITH MICRO-EMULSION METHODS IN THE PREPARATION OF MAGNETITE

H. S. LEE\*, W. C. LEE, Y. HWANG  
Korea Institute of Geology, Mining and Materials

#### 1. 서론

나노크기의 초미립 자성체는 입자의 크기가 작아서 surface-to-volume ratio가 높기 때문에 마이크로크기의 자성체에서는 볼 수 없는 물리적, 화학적 특성을 나타내므로 최근 많은 관심을 갖게 되었다[1]. 특히 초미립 magnetite는 ferrimagnetic물질로 비교적 높은 포화자화와 큐리온도를 갖기 때문에 high density recording media로 사용되며, 또 낮은 온도에서도 산소와 쉽게 결합하는 특성이 있으므로 일산화탄소의 분해 촉매로 매우 유용하게 쓰인다[2].

최근에 나노크기의 초미립 자성체를 제조하는 방법으로는 기상반응법, 공침법 및 마이크로에멀전법 등이 알려져 왔으나 초미립자를 실용화하기 위하여는 미립자의 크기가 균일하여야 한다. 기상반응법에 의해 합성한 초미립자는 비교적 불순물 혼입이 적은 장점이 있지만 합성한 초미립자끼리 쉽게 뭉치는 단점도 있다. 따라서 본 연구에서는 나노크기의 입자이면서도 균일한 크기를 갖는 미립자를 얻을 수 있는 방법인 공침법과 마이크로에멀전법에 의해 나노크기의 초미립자를 합성하였으며, 얻어진 magnetite의 입자크기를 조사하였고 입자크기가 자기적특성에 주는 영향등을 조사하였다.

#### 2. 실험방법

공침법에 의한 magnetite(시료 #1)는  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 혼합용액에  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 가하여 합성하였으며, 에멀전방법은 용매로 헵탄, 계면활성제로 Aerosol-OT를 사용하여 마이크로에멀전을 만들고, 마이크로에멀전용액에  $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 몰비 2:1인 0.1 M 수용액을 혼합하여 침전물을 얻었다. 에멀전법에서 얻은 침전물은 에타놀로 세척한후 원심분리기로 분리하여 magnetite를 제조하였다. 한편 에멀전법에서 수상/유상의 비율을 변화시켜 magnetite의 입자크기가 다른 magnetite(시료 #2, #3)를 합성하였다. 공침법과 마이크로에멀전법으로 합성한 각각의 magnetite는 XRD, BET, TEM, SQUID, Mössbauer Spectrum으로 특성을 조사하였다.

#### 3. 실험결과

공침법과 에멀전법에 의해 얻어진 각각의 침전물을 진공에서 건조시켜 XRD를 사용하여 분석한 결과 Fig. 1과 같다. 공침법으로 얻은 침전물은 magnetite의 결정이었으며 에멀전법으로 얻은 침전물들은 magnetite와 같은 결정형이지만 입자크기가 아주 미세한 것을 알 수 있었다. 공침법에 의해 합성한 magnetite(#1)와 에멀전법에 의한 magnetite(#2, #3)의 입자크기를 알기 위하여 BET법으로 입자의 비표면적을 크기를 측정한 결과, 각각 141.9, 243.7, 및 516.0  $\text{m}^2/\text{g}$ 이었으며 이결과로부터 입자의 평균 직경

을 계산하면 각각 2.4, 0.9 및 0.5 nm 이다.

공침법과 에멀전법으로 합성한 입자크기가 다른 magnetite의 자기적 특성을 조사하기 위하여 SQUID분석을 실시한바 결과는 Fig. 2 및 3 과 같다. Fig. 2에서 보는 바와같이 공침법으로 합성한 magnetite는 실온에서 10 kOe의 자장에서 포화자화는 56 emu/g으로 magnetite bulk(82 emu/g)보다는 작음을 알 수 있었으나, 에멀전법에 의한 magnetite는 70 kOe에서도 포화되지 않았다. Fig. 3에서는 10 Oe의 자장에서 온도를 5 K에서 290 K까지 변화하며 자력을 측정한바, 시료 #1, #2 및 #3의 고착온도 (blocking temperature)는 각각 220, 62 및 20 K이었다.

$$T_B = KV/30 k_B \quad \text{-----(1)}$$

( $T_B$ : 고착온도,  $V$ : 입자의 평균체적,  $K$ : anisotropy constant,  $k_B$ : Boltzmann's constant)

입자크기가 다른 magnetite는 식(1)로부터 알수 있는바와 같이 입자가 작아질수록 고착온도는 낮아지는 것을 알 수 있었다.

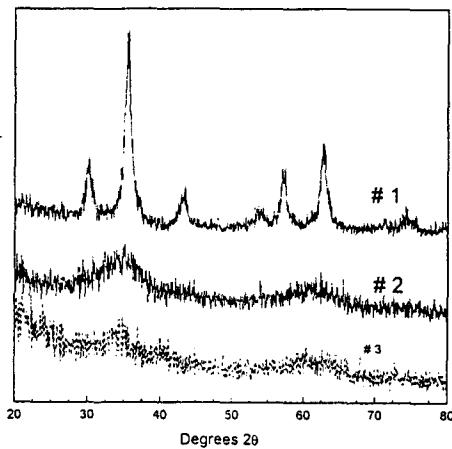


Fig.1 X-ray diffraction patterns for magnetite powders, #1 : by co-precipitation method(2.4 nm) #2 & #3 :by microemulsion method(0.9 & 0.5 nm)

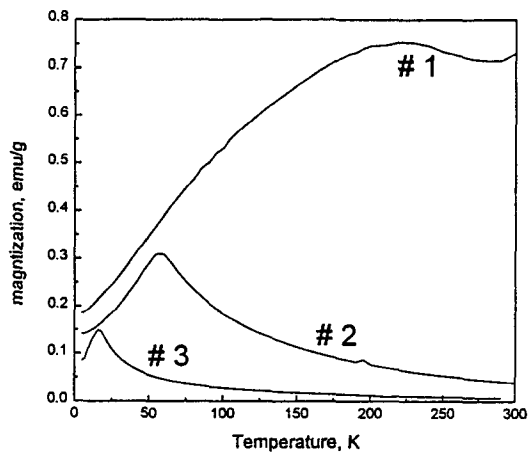


Fig.3 ZFC thermomagnetic curve of magnetite in a field of 10 Oe, #1: by co-precipitation method ( 2.4 nm), #2 & #3: by microemulsion method( 0.9 & 0.5 nm)

#### 4. 결론

공침법으로 합성한 magnetite(시료 #1)의 평균 입자크기는 2.4 nm이었으며, 마이크로에멀전법에 의해 얻어진 magnetite(시료 #2, #3)의 평균입자크기는 0.9 와 0.5 nm로 공침법으로 합성한 magnetite보다 훨씬 미세하였다. 각각의 방법으로 합성한 magnetite의 자기적 특성은 시료 #1의 경우 실온, 10 kOe자장에서 포화자화는 56 emu/g이었으나 시료 #2와 #3은 70 kOe에서도 포화되지 않은 초상자성을 나타내었다. magnetite의 고착온도는 입자크기가 작아질수록 낮아지는 것을 알 수 있었다.

[1] J.P. Chen, C.M. Sorensen, J. of Appl. Phys., 76 (10) 1994, 6316

[2] A. Hartridge, M. Sengupta, J. of Mag. Mag. Mat., 176, 1997, L89