

## 나노입자 철 산화물의 제조와 자기적 특성 연구

국민대학교 안성용\*, 심인보, 김철성

## Preparation and magnetic properties of iron oxide nanoparticles

Kookmin Univ. Sung Yong An\*, In-Bo Shim, Chul Sung Kim

## 1. 서 론

최근 나노크기의 자성체 철 산화물에 대한 연구가 활발하며 환경, 의학, 생물 등의 분야로의 응용을 시도하고 있다. 자성체 철 산화물의 대표적인 화합물은  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematite),  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (maghemite), 및  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetite)가 있으며 공침법, 졸겔법, 열분해법 등의 여러가지 화학적 합성방법이 많이 사용되고 있다. 그러나 이러한 화학적 방법으로 제조시 합성된 철 산화물의 정확한 화학적 조성을 결정하기 힘들다. 특히,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 는 결정구조가 cubic spinel 구조로 갖고 x-선 회절 피크도 매우 비슷하여 구별하기 매우 어렵다. 뫼스바우어 분광법으로  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 를 구별하는 연구가 최근 활발하며 이 두 화합물을 구별하는 방법으로 뫼스바우어 분광법이 가장 많이 사용되고 있다.[1-2] 본 연구에서는 졸겔법으로 나노크기의  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 를 제조하여 x-선 회절법으로 결정학적 구조를 확인하였으며 뫼스바우어 분광법으로 두 조성을 비교 분석 하였다. Biomedicine으로 사용하기 위한 자기적 성질은 상온에서 superparamagnetism을 가져야 하는데 이를 진동자화율측정기로 연구하였고 입자의 모양, 크기를 투과전자현미경으로 분석하였다.

## 2. 실험방법

나노크기의 철 산화물 분말을 sol-gel 법으로 제조하였다. 출발원료로서는 순도 99.99 %의 iron(III) nitrate nonahydrate ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )를 사용하였으며, 용매로는 acetic acid, ethanol 및 distilled water를 사용하였다. 이때 stock solution의 몰 농도는 0.2 몰로 선택하였다. 혼합 용액을 60 °C에서 12시간 반응을 시켜서 완전히 용해 시켰으며, 이 용액을 상온까지 냉각한 후 다시 12시간 반응을 시켰다. 분말시료를 얻기 위하여 진공오븐에서 100 °C에서 일주일간 건조하여 건조 gel 분말을 얻었다. 건조된 gel 분말을 air, argon,  $\text{Ar}/\text{H}_2$ (5%) 혼합가스 등의 분위기하에서 열처리 하여 열처리 온도에 따른 생성 화합물에 관해 연구하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Sol-gel 법에 의해 제조된 철 산화물의 결정성을 확인하기 위하여 x-선 회절도를 취하였다. Ar 및 Air 분위기에서 제조한 분말의 경우 200 °C 이하의 온도에서 단일상의 spinel 상이 관측되었으며 300 °C에서 열처리한 분말은 spinel 상과  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 섞여 있었으며 그 이상의 온도에서는 단일상의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 생성되었다. 그러나 Ar/H<sub>2</sub>(5%) 혼합가스 분위기에서 열처리한 철 산화물의 경우 150 °C 이상의 온도에서 모두 단일상의 spinel 상이 관측되었다. 뢰스바우어 분석결과 150 °C 와 200 °C에서 열처리한 분말의 경우  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 그 이상의 온도에서 열처리한 철 산화물 분말은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>임을 알 수 있었다. Scherrer 공식에 의한 평균입자 크기는 150, 200, 300, 400 °C에서 열처리한 경우 6.8, 13.0, 16.7, 23.8 nm(TEM 분석: 7, 13, 17, 24 nm) 였다.

이러한 결과는 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O를 사용하여  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 열처리 온도와 열처리 분위기에 따라 제조할 수 있으며 입자크기와 입자 분포도를 조절 할 수 있음을 보여주는 것이다. 전통적인 제조법[3]은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 만든 후에 oxidation 시켜  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조하지만 본 연구에서는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조한 후 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 제조하였다. Figure 1에서 300 °C에서 열처리한 분말의 뢰스바우어 스펙트럼은 전통적인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 상임을 알 수 있으며 분석결과 Fe<sup>2+</sup>를 포함하고 있었다. 150, 200 °C에서 열처리한 철 산화물 분말의 경우 뢰스바우어 분석결과 Fe<sup>2+</sup>를 가지지 않음으로  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>임을 알 수 있었다. 100 °C에서 건조된(pre-heat) gel분말의 경우 Fe<sup>2+</sup>를 30% Fe<sup>3+</sup>를 70%가진 혼합물임을 알 수 있었다. 이와 같이 뢰스바우어 분광법으로 분석하여 철 화합물의 종류를 쉽게 구별할 수 있었다.

#### 참고문헌

- [1] N. Randrianantoandro, A. M. Mercier, M. Hervieu, and J. M. Greneche, *Materials Lett.*, **47**, 150 (2001).
- [2] X. N. Xu, Y. Wolfus, A. Shaulov, and Y. Yeshurun, *J. Appl. Phys.*, **91**, 4611 (2002).
- [3] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, (VCH Weinheim, New York, 1996).

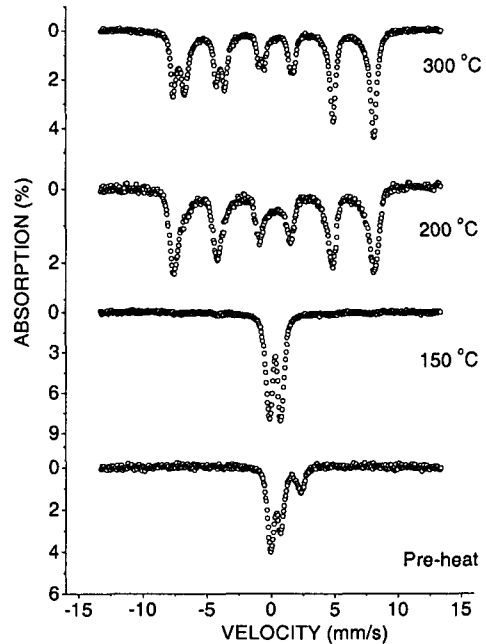


Fig. 1. Mössbauer spectra of iron oxides nanoparticles annealed at various temperature for 3h in Ar/H<sub>2</sub>(5%) atmosphere.