

화염법으로 제조된 산화철 나노입자의 특성평가

양상선[†] · 이고르 알트만^{*} · 피터 피키차^{**} · 최만수^{***}

Characterization of Iron Oxide Nanoparticles Synthesized by Flame Synthesis

Sangsun Yang, Igor S. Altman, Peter V. Pikhitsa and Mansoo Choi

Key Words : Flame Synthesis[화염법], Iron Oxide[산화철], Nanoparticles[나노입자]

Abstract

Size and crystalline phase changes of Fe₂O₃ nanoparticles formed in a H₂/O₂ flame have been investigated. At flame temperatures below 1350°C, the mean particle size increased monotonously with the distance from the burner edge; but in high-temperature flames above 1650°C, it suddenly decreased from 20 nm to ~3 nm with the distance from the burner edge. The results of X-ray diffraction and HRTEM showed that this sudden reduction of the size of nanoparticles was accompanied by a partial phase transformation from γ -Fe₂O₃ into α -Fe₂O₃. We suggest the structural instability due to γ - to α -phase transformation as a mechanism for a rapid fragmentation of 20 nm particles into 3 nm ones.

기호설명

k_B	: 볼츠만 상수
N_A	: 아보가드로 수
P_g	: 대기압력
α	: 에너지 수용계수
γ	: 프아송 비
μ	: 산화철의 분자량
μ_g	: 주위가스의 분자량
ρ	: 입자의 밀도
τ	: 상전이 특성시간
τ_0	: 상전이 특성 시도시간

1. 서론

자성 나노입자는 나노유체, 자기저항체 및 가스 센서 등의 분야에 유용하게 이용될 가능성이 있어, 초상자성을 비롯한 나노입자의 자성특성에 관련된 많은 연구가 진행되고 있다⁽¹⁻³⁾. 자성 나노입자의 크기를 줄이고 결정성 제어를 위한 새로운 방법이

필요하게 되었으며⁽⁴⁾, 마케마이트상 산화철 나노입자에 관한 연구 중에 화염법은 고순도의 자성입자를 연속적으로 제조할 수 있는 장점으로 인해 주목을 받고 있다⁽⁵⁻⁷⁾.

일반적으로 화염법에서 제조된 나노입자는 화염중에서 계속적으로 입자크기가 증가함⁽⁸⁻⁹⁾에 반해 본 연구에서 제조된 산화철 입자는 특이한 입자성장 거동을 보였다. 버너 끝단으로부터 화염높이가 증가함에 따라 초기에는 그 크기가 20 nm 까지 증가하였으나 그 이후 높이에서는 급격한 크기 감소를 보이면서 3 nm 의 산화철 나노입자를 형성하였으며 더 이상 그 크기는 변화하지 않았다. 입자 크기 감소는 부분적인 결정상의 변화를 동반하였으며 자기적 특성 또한 변화되었다.

2. 실험 방법

원료 물질인 iron(III) acetylacetonate 분말을 170°C로 유지된 전기로에서 승화 시킨 뒤 질소 가스에 의해 수소/산소 확산화염 내부로 공급하였다. 입자 생성의 중요한 변수인 화염온도는 수소/산소 비율에 의해 조절되었으며 B 형 열전대로 측정하였다. 생성된 산화철 나노입자의 크기와 형상은 열영동 포집장치⁽¹⁰⁾로 포집한 뒤 투과전자 현미경(Jeol,

[†] 서울대학교 기계항공공학부 나노입자제어기술연구단

E-mail : sangsuny@hanmail.net

TEL : (02)887-8626 FAX : (02)887-8762

^{*} 서울대학교 나노입자제어기술연구단

호주 그리피스대학교 환경공학과

^{**} 서울대학교 나노입자제어기술연구단

^{***} 서울대학교 기계항공공학부

서울대학교 나노입자제어기술연구단

JEM-3000F)으로 관찰하였다. 물리 화학적 특성평가를 위한 많은량의 입자는 수냉된 석영봉에 부착시켜 준비하였다. 산화철 나노입자의 결정구조 분석을 위해 X 선 회절분석법($\theta/2\theta$, Cu α radiation, Mac Science MX18XHF-SRA)이 사용되었다. 스쿼드 자기측정기(Superconducting Quantum Interference Device, Quantum Design, MPMS-XL)를 이용하여 산화철 입자의 자기적 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

화염법으로 제조된 산화철 나노입자의 크기 변화를 그림 1에 나타내었다. 화염온도는 수소/산소 비가 0.3 인 경우에는 830°C 였으며 0.6 인 경우에는 1370°C 였다. 위 두 화염 조건에서는 화염 높이에 따라 평균입자의 크기가 증가하였다. 그러나 수소/산소 비가 0.8 인 경우에 화염온도는 1650°C 였으며 입자성장거동에 있어서 특이한 현상이 발견되었다. 화염 높이가 35 mm 까지는 평균입자의 크기가 20 nm 로 증가하였으나, 화염높이가 45 mm 에 이르자 5 nm 이하로 그 크기가 급격히 감소하였다. 화염높이가 증가하여도 평균 입자크기는 변하지 않았다. 화염온도가 1900°C 인 수소/산소 비가 1.0 인 경우에도 비슷한 경향을 보였다.

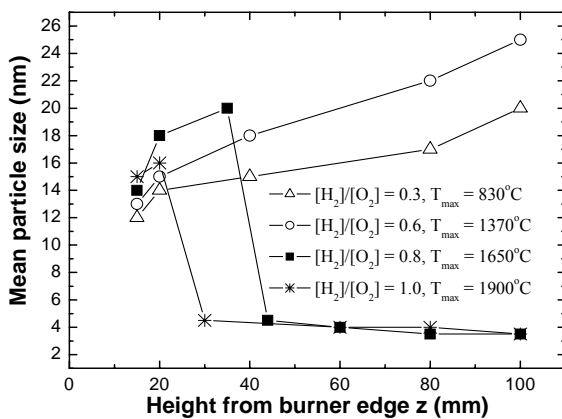


Fig. 1 Mean particle size versus the flow coordinate of Fe_2O_3 nanoparticles formed at different $[\text{H}_2]/[\text{O}_2]$ ratios.

그림 2는 화염조건 수소/산소 비가 0.8 인 경우에 생성된 산화철입자의 화염높이에 변화에 따른 고분해능 투과전자현미경 사진이다. 그림 2 (a)에서 볼 수 있듯이 화염높이가 20 mm 에서 포집된 산화철 입자는 그 크기가 약 20 nm 정도이며 결정성 또한 아주 좋았다. 격자간격을 분석한 결과 마케마이트상의 (220)면 임을 확인할 수 있었다. 반면

에 화염높이가 60 mm 에서 포집된 산화철입자는 그 크기가 5 nm 이하로 작았으나 결정성은 매우 좋았다(그림 2 (b)). 격자 간격을 분석한 결과 이 화염높이에서는 헤마타이트상과 마케마이트상이 혼재함을 알 수 있었으며 그 외에 다른상은 발견되지 않았다.

결정구조에 대한 XRD 결과를 그림 2 (c)에 나타내었다. 화염높이가 20 mm 와 30 mm 에서 포집된 산화철입자의 XRD 신호의 위치와 좁고 강한 강도로 결정성이 좋은 마케마이트상임을 알 수 있었다. XRD 신호의 반가폭과 Scherrer eq.으로 계산된 결정립 크기는 약 20 nm 였다. 반면에 화염높이가 60 mm 에서 포집된 미세한 산화철입자의 XRD 신호를 보면 약하고 넓어 분석에 어려움이 있어 Pearson VII function⁽¹¹⁾으로 fitting 하였다.

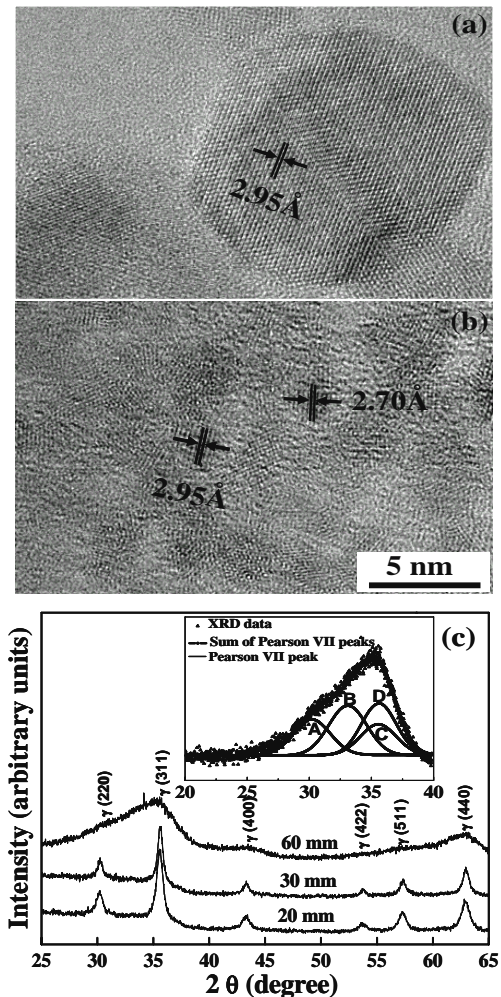


Fig. 2 Structural characterization of Fe_2O_3 nanoparticles. (a) High resolution TEM image of Fe_2O_3 nanoparticles collected at 20 mm, (b) The same at 60 mm, (c) XRD patterns of Fe_2O_3 nanoparticles for different z ($[\text{H}_2]/[\text{O}_2] = 0.8$).

그림 2 (c)의 삽입그림을 보면 35° 부근의 신호는 4 개의 작은 신호로 분할될 수 있다. 분할된 XRD 신호인 B(2θ= 33.10°)와 C(2θ= 35.55°)는 헤마타이트상의 (104)와 (110)면에 해당되며, A(2θ= 30.20°)와 D(2θ= 35.60°)는 마게마이트상의 (220)과 (311)면에 해당된다. Fitting 된 XRD 신호로부터 계산된 산화철 입자의 크기는 2.3-2.7 nm 였다. 이 결과들은 투과전자현미경 분석 결과와 잘 일치한다. 즉, 화염높이 35 mm 에서 20 nm 크기의 마게마이트상의 산화철 입자들은 45 mm 에서 부분적인 상변화와 함께 그 크기가 5 nm 이하로 급격히 감소하였다. 스쿼드 자기측정기로 측정된 산화철 나노입자의 온도변화에 따른 자화율을 그림 3 에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 같은 화염중에서 포집된 산화철 나노입자임에도 불구하고 그 포집높이에 따라 명확히 다른 자기적 특성을 보이고 있다. 자화율이 단조롭게 증가하는 20 nm 크기의 산화철 입자와는 다르게 5 nm 이하의 산화철입자의 경우에는 45 K 의 blocking temperature(페리자성에서 초상자성으로의 천이 온도)를 보이는 전형적인 초상자성 특성을 보였다.

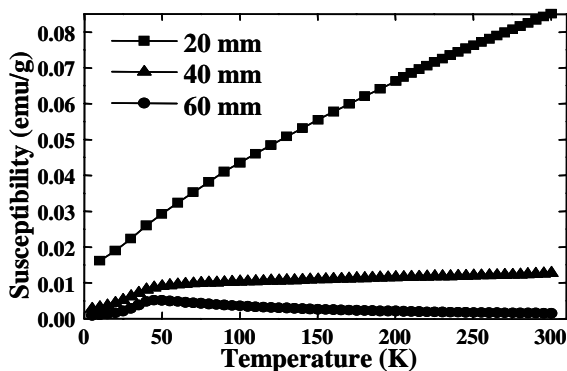


Fig. 3 Magnetic properties of Fe_2O_3 nanoparticles. Susceptibility measured at 30 G for particles collected at different z.

충분히 높은 온도의 화염중에서 산화철입자(T_g)가 마게마이트상과 헤마타이트상으로 분리되기 위한 에너지 장벽은 $\Delta \approx 270 \text{ kJ/mol}$ 이다⁽¹²⁾. 이는 나노입자가 화염중에서 잔류시간이 약 1 ms 라고 할 때 열적으로 여기 되어 있는 한 충분히 극복 가능하다⁽¹³⁾. 마게마이트 산화철 입자가 헤마타이트 산화철 입자로 변형될 때 엔탈피 차이에 의한 열방출은 $H_r = 15 \text{ kJ/mol}$ 이다. 이 과정 중에 마게마이트 입자는 가열되고 이러한 이유로 입자의 온도는 계속 증가한다. 결국 초기의 마게마이트 입자는 불안정하게 되어 크기가 작은 헤마타이트상이나 다른 상으로 변화하게 된다⁽¹⁴⁾. 이는 아래와 같은 입

자온도에 의해 결정되는 열평형식에 의해 증명될 수 있다.

$$Q_{\text{heat}} - Q_{\text{cool}} = 0, \quad (1)$$

여기서, 입자반경이 10 nm 이고 질량밀도가 $\rho \sim 5 \text{ g/cm}^3$ 일때 상천이로부터 얻는 열은 아래와 같이 표시될 수 있다.

$$Q_{\text{heat}} = H_r \frac{4\pi^3}{3} \frac{\rho N_A}{\mu} \frac{1}{\tau}, \quad \tau = \tau_0 \exp(\Delta/T_p) \quad (2)$$

입자가 주위 가스로 잃는 열은 다음과 같이 표시된다⁽¹⁵⁾.

$$Q_{\text{cool}} = \frac{1}{2} \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \frac{\alpha^2 p_g^2 (T_p - T_g)}{\sqrt{2\pi(\mu_g/N_A)k_B T_g}} 4\pi r^2. \quad (3)$$

$\mu = 160 \text{ g/mol}$, $\mu_g = 29 \text{ g/mol}$, $\gamma = 1.4$, $\tau_0 \approx 10^{-12} \text{ s}$ 이고 열평형에 영향을 끼치지 않는 기타 변수는 무시하였다.

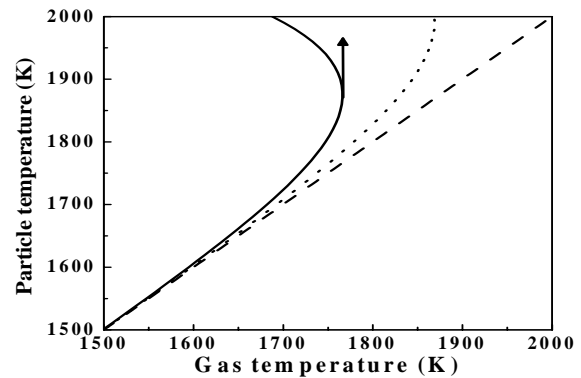


Fig. 4 The diagram of the particle temperature stability according to Eq. (1). The vertical arrow indicates the location of losing stability and the onset of the fragmentation for 10 nm particles. The dot line corresponds to 2 nm particles. The dashed line is the gas temperature shown for comparison.

그림 4 에 식 (1)에 의해 $\alpha = 0.01$ ⁽¹⁶⁾일 때 계산된 주위가스 온도에 따른 입자온도 거동을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 입자반경이 10 nm 인 경우에는 화염온도가 1750 K 이상일 때 적절한 입자의 온도가 존재하지 않는 반면에 2 nm 인 경우에는 여전히 존재한다. 20 nm 크기의 입자는 임계 온도에서 반드시 입자의 쪼개짐에 의해 그 크기가 감소하여 다른 안정한 상태로 변해야만 한다. 마게마이트 산화철 입자에서 헤마타이트상 입자로 급격히 상천이될 때 기계적인 변형이 발생하므로 입자는 열평형을 유지하기 위해 상대적으로 작은 입자로 쪼개져야만 한다.

4. 결 론

수소/산소 확산 화염중에서 제조된 산화철 나노입자가 쪼개짐에 의해 화염 높이가 증가함에 따라 그 크기가 작아지는 특이한 현상이 발견되었다. 낮은 온도의 화염중에서 산화철 나노입자의 크기가 증가하는 경향을 보였으나, 1650°C 이상의 고온에서는 그 크기가 생성 초기에 20 nm 까지 성장하다가 화염높이 45 mm 에 이르러 5 nm 이하로 입자의 쪼개짐에 의해 급격히 작아졌다. X 선 회절분석과 고분해능 투과전자현미경으로 입자 크기의 감소는 마케마이트상에서 헤마타이트상으로 부분적인 상전이라도 동반함을 알 수 있었다. 같은 화염중에서 포집높이에 따라 산화철 입자의 크기와 상의 조절이 가능하였으며 자기적 특성 또한 다른 입자를 제조할 수 있었다.

후 기

본 연구는 과학기술부 창의적 연구 진흥사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) Mørup, S. and Tronc, E., 1994, "Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 72, pp. 3278~3281.
- (2) Häfeli, U., Schütt, W., Teller, J. and Zborowski, M., 1997, "Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers," *Plenum*, New York.
- (3) Vonsovskii, S. V., 1974, "Magnetism," Vol. 2, *John Wiley & Sons*, New York.
- (4) Martinez, B., Roig, A., Molins, E., González-Carreño, T. and Serna, C. J., 1998, "Magnetic characterization of γ -Fe₂O₃ nanoparticles fabricated by aerosol pyrolysis," *J. Appl. Phys.*, Vol. 83, pp. 3256~3262.
- (5) Lin, S. Y., Ferg, J., Biswas, P., Enzweiler, R. and Boolchand, P., 1996, "Characterization of maghemite ferric oxide crystals processed by an aerosol technique," *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 159, pp. 147~158.
- (6) Chen, Q. and Zhang, Z. J., 1998, "Size-dependent superparamagnetic properties of MgFe₂O₄ spinel ferrite nanocrystallites," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, pp. 3156~3158.
- (7) Zachariah, M. R. and Huzarewicz, S., 1991, "Aerosol processing of YBaCuO superconductors in a flame reactor," *J. Mater. Res.*, Vol. 6, pp. 264~269.
- (8) Janzen, C. and Roth, P., 2001, "Formation and characteristics of Fe₂O₃ nano-particles in doped low pressure H₂/O₂/Ar flames," *combustion and flame*, Vol. 125, pp. 1150~1161.
- (9) Lee, D., Yang, S. and Choi, M., 2001, "Controlled formation of nanoparticles utilizing laser irradiation in a flame and their characteristics," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, pp. 2459~2461.
- (10) Lee, D. and Choi, M., 2000, "Control of size and morphology of nano particles using CO₂ laser during flame synthesis," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 31, pp. 1145~1163.
- (11) Hall, M. M., Veeraraghavan, V. G., Rubin, H. and Winchell, P. G., 1997, "The approximation of symmetric X-ray peaks by Pearson type VII distributions," *J. Appl. Cryst.*, Vol. 10, pp. 66~68.
- (12) Schimanke, G. and Martin, M., 2000, "In situ XRD study of the phase transition of nanocrystalline maghemite to hematite," *Solid State Ionics*, Vol. 136-137, pp. 1235~1240.
- (13) Laberty, C. and Navrotsky, A., 1998, "Energetics of stable and metastable low-temperature iron oxides and oxyhydroxides," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 62, pp. 2905~2913.
- (14) Yang, S., Lee, J. H., Son, S., Jang, J., Altman, I. S., Pikhitsa, P. V. and Choi, M., 2003, "Fragmentation of Fe₂O₃ nanoparticles driven by a phase transition in a flame and their magnetic properties," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, pp. 4842~4844.
- (15) Goodman, F. O. and Wachman, H. Y., 1976, "Dynamics of Gas-Surface Scattering," *Acad. Press*, New York. P. 260.
- (16) Altman, I. S., Lee, D., Song, J. and Choi, M., 2001, "Experimental estimate of energy accommodation coefficient at high temperatures," *Phys. Rev. E* Vol. 64, 052202(4 pages).