

열분해법에 의한 철 나노입자 합성: 크기 및 형상 조절

Size-controlled synthesis of iron nanoparticles by thermal decomposition

이효숙, 소해평, 서용재

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 나노물질연구팀

1. 서론

나노 구조 형태의 자성 물질은 새로운 물리적 화학적 성질이 있어 최근 많은 연구자들에 의하여 활발히 연구되고 있다[1~4]. 자성 금속 나노입자 중에서도 철 나노입자는 우수한 자기적 성질을 가지고 있으며 고밀도 자기기록, 전자기 기능성 부품 등에 응용되고 있다. 자성 나노입자는 그 크기와 형상에 따라 자기적 특성이 크게 변화하므로 실제 응용분야에서 크기 및 형상의 조절이 매우 중요하다. 본 연구에서는 비교적 낮은 온도에서 열분해법[5]을 이용하여 철 나노입자를 합성하고 그 크기와 형상을 제어하고자 하였다.

2. 실험

3구 증류플라스크에 용매 kerosine 90 ml와 계면활성제 oleyamine 250 ml를 혼합하였다. 이때 플라스크 내에 존재하는 산소를 제거하기 위하여 초순수 질소 가스를 10분간 흘려주었다. 그리고 플라스크를 반응온도 160~180℃까지 가열한 후, iron pentacarbonyl [Fe(CO)₅] 0.256 M을 용액에 첨가하고 10~60분간 반응시켰다. 반응 중에 초순수 질소를 반응기 내부로 흘려주고 수냉식 순환형 응축기를 반응기 상부에 위치시켰다. 반응이 종료된 후에는 자성 입자들이 용매 내에 잘 분산되어 자성유체가 생성되었다. n-haxane과 아세톤으로 합성된 자성유체를 세척하여 계면활성제를 제거한 후 나노입자를 얻었다. 진공 중에서 나노입자를 건조시킨 후 투과형전자현미경(TEM), X-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometer (VSM) 및 고압전자현미경(HVEM)을 이용하여 그 특성을 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

열분해 온도 및 시간, 계면활성제의 농도 및 iron carbonyl의 농도를 조절하여 다양한 조건에서 철 나노입자를 합성하였다. Fig. 1은 반응온도 180℃에서 반응시간을 조절하면서 iron carbonyl 0.256 M, oleyamine 0.0425 M로부터 합성한 입자의 TEM 사진이다. 나노입자들은 구형이며 균일한 크기 분포를 보여주고 있다. 크기 분포는 열분해 시간을 10분에

서 60분으로 증가시키기에 따라 4.8 nm에서 10.9 nm로 증가하였다. 이 결과로부터 iron carbonyl이 열분해된 후 철 핵이 만들어지고 생성된 핵이 성장하여 안정한 크기의 입자가 생성되는 것을 알 수 있다. 반응시간을 60분 이상으로 늘렸을 때 입자의 크기가 크게 변하지 않는 것으로부터 나노입자는 약 11 nm 크기에서 안정한 상태에 이른다고 볼 수 있다.

Fig. 2의 TEM 사진으로부터 계면활성제의 농도를 변화시키면 합성한 나노입자의 형상과 배열이 크게 바뀌는 것을 알 수 있다. 계면활성제를 첨가하지 않은 상태에서 합성한 입자는 솜처럼 뭉쳐 floccule을 형성하고 그 크기가 20~50 nm 정도의 크기를 가진다[Fig. 2(a)]. 농도 0.0425 M의 계면활성제를 첨가하였을 때 고도로 정렬된 형상의 나노입자 배열을 얻었다. 이때 나노입자의 형상은 구형이며 크기는 약 10 nm이다[Fig. 2(b)]. 계면활성제의 농도를 0.0425 M에서 0.085 M로 두 배로 증가시켜 첨가하였을 때 Fig. 2(c)에서와 같이 새 발자국 모양으로 여러 입자들이 응집된 형상의 multiplet들이 합성되었다. multiplet 입자를 둘러싸는 구의 최소 지름을 대표 크기로 본다면 그 지름이 Fig. 2(b)의 경우보다 증가한 약 15 nm 이다. 따라서 열분해법으로 철 나노입자를 합성할 때 계면활성제의 역할이 아주 중요하다는 것을 발견하였다.

Fig. 3에서 철 나노입자의 XRD 패턴을 보면, 계면활성제를 첨가하지 않았을 경우에는 bcc 결정구조의 입자가 합성되었으며 계면활성제를 첨가한 경우에는 비결정 입자가 합성되었음을 알 수 있다.

Fig. 4는 반응온도를 변화시키면서 합성한 철 나노입자에 대하여 VSM으로 측정한 자기 이력곡선이다. 모든 조건에서 합성된 철 나노입자들이 초상자성 거동을 하고 있다. 포화 자화는 반응온도가 160°C에서 180°C로 증가함에 따라 0.12 T에서 0.14 T로 증가하였다. 또한 180°C에서 합성된 입자의 경우 더 낮은 온도에서 합성된 입자들보다 낮은 자기장에서 자화가 포화되었다. 이러한 결과는 높은 반응온도에서 입자의 크기가 다소 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5는 철 나노입자의 HVEM 사진으로 입자의 내부는 비결정질로 이루어져 있으며 표면은 spinel 결정구조를 가지고 있음을 보여주고 있다. 이는 자성 입자 콜로이드로부터 TEM 시료를 준비하는 동안 입자의 표면이 일부 산화된 것에 기인한다.

References

- [1] Kenneth S. Suslick, Mingming Fang, and Taeghwan Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 11960-11961, 1996.

- [2] C. J. Choi, X. L. Dong, and B. K. Kim, *Scripta Mater.*, vol. 44, pp. 2225-2229, 2001.
- [3] Yang-Long Hou, Song Gao, *J. Alloys and Compounds*, vol. 365, pp. 112-116, 2004.
- [4] JongNam Park, KwangJin An, YoSun Hwang, JeGeun Park, HanJin Noh, JaeYoung Kim, JaeHoon Park, NongMoon Hwang, and TaegHwan Hyeon, *Letters*, vol. 3, pp. 891-895, 2004.
- [5] X. Q. Zhao, F. Zheng, Y. Liang, Z. Q. Hu, Y. B. Xu, and G. B. Zhang, *Materials Letters*, vol. 23, pp. 305-308, 1995.

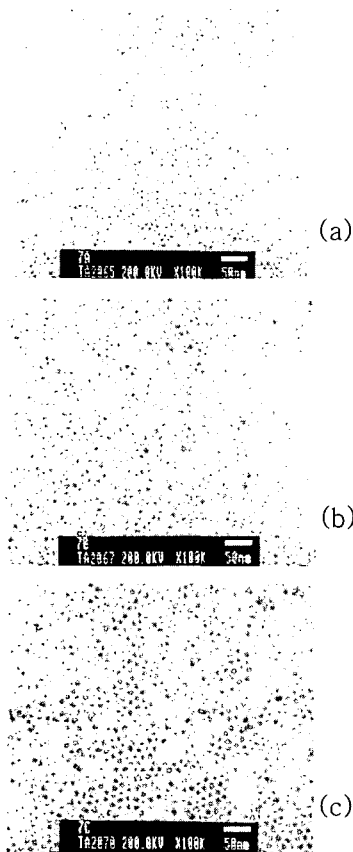


Fig. 1. TEM images of iron particles prepared at reaction times of (a) 10 min, (b) 20 min, and (c) 60 min.

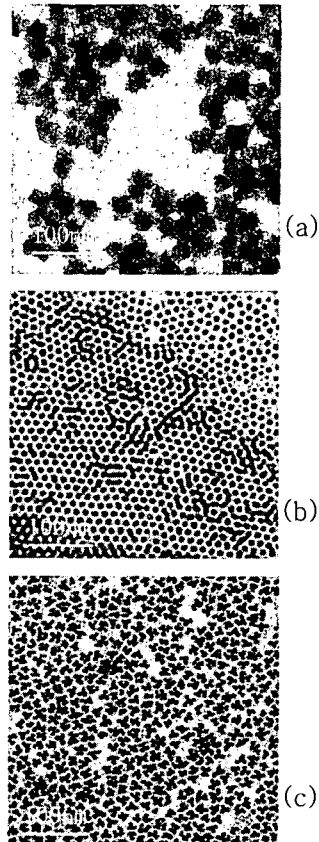


Fig. 2. TEM images of particles prepared at various surfactant concentrations: (a) 0 M, (b) 0.0425 M, and (c) 0.085 M.

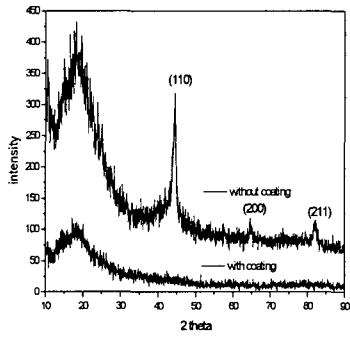


Fig. 3. XRD patterns of the particles synthesized with and without the surfactant

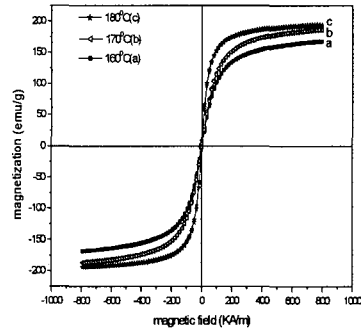


Fig. 4. Magnetization curve of the iron particles at various decomposition temperatures.

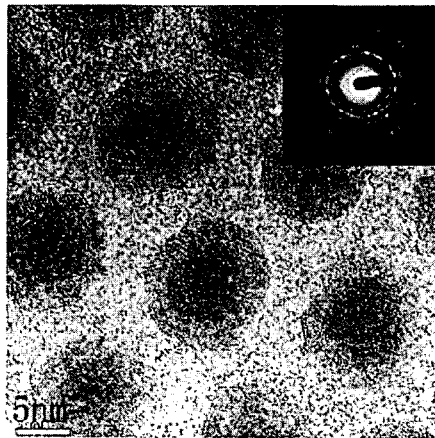


Fig. 5. HVEM image of the iron nanoparticles.