

## 부양가스응축법에 의해 제조된 철산화물 나노 분말의 자기적 특성연구

엄영랑 · 김홍희 · 이창규  
한국원자력 연구소, 원자력재료기술개발부

### A Study on Magnetic Iron Oxide Nano Particles Synthesized by the Levitational Gas Condensation (LGC) Method

Young Rang Uhm, Whung Whoe Kim and Chang Kyu Rhee

Department of Nuclear Materials Technology Development, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI),  
Daejeon, 305-600, Korea

(Received 15 December 2003 ; Accepted form 4 February 2004)

**Abstract** Nanoparticles of iron oxides have been prepared by the levitational gas condensation (LGC) method, and their structural and magnetic properties were studied by XRD, TEM and Mössbauer spectroscopy. Fe clusters were evaporated from a surface of the levitated liquid Fe droplet and then condensed into nanoparticles of iron oxide with particle size of 14 to 30 nm in a chamber filled with mixtures of Ar and O<sub>2</sub> gases. It was found that the phase transition from both  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, which was evaluated from the results of Mössbauer spectra, strongly depended on the O<sub>2</sub> flow rate. As a result,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was synthesized under the O<sub>2</sub> flow rate of  $0.1 \leq V_{O_2}(l/min) \leq 0.15$ , whereas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was synthesized under the O<sub>2</sub> flow rate of  $0.15 \leq V_{O_2}(l/min) \leq 0.2$ .

**Keywords** : Levitational gas condensation, Nano iron oxide, Mössbauer spectrum

## 1. 서 론

나노 크기의 결정립을 갖는 자성재료는 부피에 비해 결정립 계면이 매우 크고, 결정립이 다자구 형태보다는 단자구 형태로 존재하는 등 기존의 재료와는 상이한 물성을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 자성재료의 결정립이 작아지면 초상자성 (super paramagnetism) 효과와 같은 기존 벌크 재료에서와는 전혀 다른 특성이 나타나게 된다.<sup>2,4)</sup> 나노  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 경우 입자표면의 스핀 방향은 입자 내부의 스핀과 다르게 다양한 상태로 존재하게 되는데, 입자의 크기가 나노화 되면 표면적증가에 따라 표면 스핀의 영향이 커지게 되고 이로 인해 입자 표면에 스핀-글래스 (spin-glass)와 같은 현상이 존재하며  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 자기모멘트는 감소하는 것으로 알려져 있다. 한편, 자성입자는 임계 크기 이하에서는 다자구 형태로는 존재하지 못하며 단자구 형태로 존재한다. 때문에 나노

입자 산화철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)을 제조한다면 대부분 단자구 상태를 갖는 입자가 될 것이다.

결정립계의 크기와 자기적 특성간의 상호 관계는 오랜 기간 동안 연구되어 온 과제이다.<sup>2,4)</sup> 최근, 자성 재료에서의 나노 결정에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으며 이들을 자기기록 매체나 센서로 응용하고자 하는 노력이 진행중이다.<sup>4,5)</sup> 특히 단자구  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자는 자기기록매체, 생체재료, 자성유체 등으로의 응용성이 높은 물질이다.<sup>6,7)</sup> 또한 초상자성 나노 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 입자는 체내에 조영제로 투여할 경우 외부자기장에 대하여 MRI 영상의 해상도를 높여주며 인체에 독성이 없어 그 제조법에 많은 관심이 고조되고 있다.

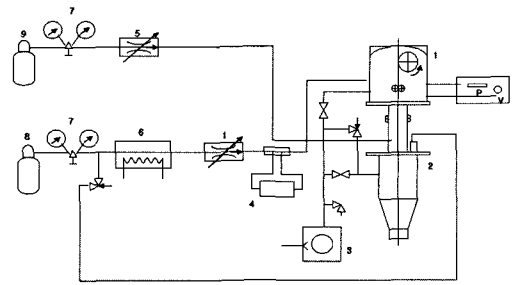
나노 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 분말을 제조하기 위한 방법은 sol-gel법, CVC법, 스퍼터링법 및 플라즈마법 등 여러 가지가 있다. 철 산화물은 제조 방법에 따라 다양한 결정 구조를 가지게 되며 같은 제조 공정 하에도 다양한 상이 형성된다.<sup>8)</sup> 철 산화물의 다양한 상과 상

변화에 관한 연구는 이미 오랜 기간 동안 진행되어 왔으나 대부분 마이크론 이상의 크기를 갖는 입자에서 이루어 졌으며 특히 높은 비율의  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 포함하는 나노 분말  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 제조하는 것은 매우 어려운 일이다. 이전의 연구를 통하여 본 연구팀에서는 전기폭발법을 이용하여 Ni, Cu-Ni과  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  분말 등을 제조하여 결정립 크기에 따른 자기적 특성을 연구하였다.<sup>9-11)</sup> 그 결과로 전기폭발법으로 시료를 제조하는 경우 분말 표면의 결합이 증가하여 입자표면의 스핀 canting 효과로 비 이상적인 자성 특성이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

증발-응축법의 일종인 부양 가스응축법 (Levitational Gas Condensation) 역시 고순 도의 나노  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  분말을 간단한 공정으로 제조하는 방법으로 전기폭발법에 비하여 고른 입자 크기 분포를 가지면서 더욱 미세한 나노 분말제조가 가능한 제조법이다. 본 연구에서는 이러한 부양 가스응축법으로 제조하여 얻은 나노  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  분말의 결정학적 및 자기적 특성을 X-ray 회절과 Mossbauer 분광기를 이용하여 결정립의 크기에 따른 자기적 상호 작용을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

증발-응축법의 일종인 부양가스응축법은 반대 방향으로 감겨진 두개의 유도코일에 전류를 걸어주게 되면 각각의 코일에 서로 다른 방향으로 유도전류가 생성되고 이로 인해 하부 코일 내부에 중력에 대항하는 자기모멘트를 생성시켜 용융된 금속 구를 공중에 부양시킨 상태에서 지속적으로 증발, 응축시켜 분말을 제조하는 방법이다. 분말 시료는 0.47 mm의 철 금속 와이어(wire)를 Ar과  $\text{O}_2$ 의 분위기에서 최대 5 kW의 유도전류를 흘려주어 제조하였다. 그림 1은 시료제조에 사용한 부양증발 장치를 나타낸 것이다. 철 와이어의 입력속도( $V_{Fe}$ )는 20~100 mm/min이며, 혼합 가스 Ar과  $\text{O}_2$ 의 압력은 18 kPa로 유지하면서 Ar 가스의 유속을 2 l/min으로 고정된 상태에서  $\text{O}_2$ 의 유속을 0.05~0.2 l/min로 조절하여 산소 분압을 조정하였다. 시료의 결정구조 및 입자크기, 형상을 확인하기 위하여 Cu Ka선을 사용하는 Philips사 X'pert(PW1827) X선 회절기 및 Jeol 2000FX 투과전자현미경(TEM, transmission electron microscope)을



1. Wire Supply Unit 2. Filter Unit 3. Vacuum Pump  
4. Oxygen Concentration Control Unit 5. Leak System With Rotameter  
6. Gas Cleaning System 7. Gas Reducer  
8. Oxygen Gas-cylinder 9. Argon Gas-cylinder

**Fig. 1. Schematic illustration of the equipment of levitational gas condensation (LGC).**

사용하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가 속도형 Mössbauer 분광기<sup>12)</sup>로 취하였으며, 선원은 Dupont 회사 제품의 Rh금속에 들어있는 실온상태의 30 mCi의 Co 단일 선원을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

부양증발응축법은 반대방향으로 감겨진 두 개의 유도코일 내부에 철 와이어(wire)를 두고 전류를 걸어주면 유도전류에 의한 열이 발생하여 와이어를 녹이면서, 동시에 하부 유도코일 내부에서 발생된 자기장에 의해 용융된 액체 금속 구를 공중에 부양시킨다. 이때 용융 부양된 철 금속 구 표면에서 철 원자가 증발하게 되고 산소와 결합하여 산화철이 되며, 응축 과정을 거쳐 나노분말이 형성된다. 이 때 산화철 나노분말은 산소의 유속을 조절하면서 제조하였으며, Ar과  $\text{O}_2$ 의 혼합 가스의 총 압력은 18 kPa로 유지하면서 Ar 가스의 유속을 2 l/min으로 고정된 상태에서  $\text{O}_2$ 의 유속을 조절하면 산소의 조성비가 다른 철산화물이 제조됨을 알 수 있었다.

그림 2는 산소의 유속( $\text{Vo}_2$ )을 0.05 l/min에서 0.2 l/min으로 변경하며 제조한 산화철분말의 투과전자현미경 관찰 결과이다. 그림 2(a)는 산소의 유속을 0.1 l/min에서 0.15 l/min 사이로 유지시켜 제조한 산화철 분말을 나타내며, 그림 2(b)는 산소의 유속을 0.15 l/min에서 0.2 l/min 사이로 유지시켜 제조한 산화철 분말을 나타낸다. 고배율의 미세구조를 살펴 본 결과, 평균입도 약 14~30 nm인 산화철 분

말이 형성되고 있음을 알 수 있었으며, 분말의 형상이나 크기는 산소 유속과 무관함을 알 수 있었다.

나노 분말의 결정 구조와 상분석은 X-ray 회절 분석을 이용하였다. 그림 3은 부양중발 응축법으로 제조한 산화철 분말의 X-ray 회절도이다. 산소의 유속이 0.05 l/min 이하인 경우 산화물상보다는 많은  $\alpha$ -Fe상이 제조되었다. 산소의 유속을 0.1 l/min에서 0.15 l/min 사이로 유지하면  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상과 미량의  $\alpha$ -Fe 상이 생성되었다. 산소 유속을 0.15 l/min에서 0.2 l/min 사이로 유지하여도 X-ray 회절 결과는 같은 상이 생성되었음을 보여주지만, 다음에 설명할 Mössbauer 결과로부터 실제로는 입방체 스피넬 구조를 갖는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와  $\alpha$ -Fe 상이 생성됨을 알 수 있었다. 반면, 산소 유속이 0.2 l/min 이상이 되면 철 와이어의 용융이 진행되지 않았다. 결정립의 크기는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 (311) 주 peak의 선폭 값으로부터 Scherrer 방정식  $D_{hkl} = k\lambda/B\cos\theta^{13)}$ 를 이용하여 계산하였다. 여기서,  $D_{hkl}$ 은 입자의 직경이며  $k$ 는 상수(shape factor)로 0.9이다.  $B$ 는 X선 회절 선폭의 반가폭이며  $\lambda$ 는 X선의 파장이다. Scherrer 방정식으로 계산한 그림 3(b)의  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 평균 입자 크기는 282 Å이다. 또한  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 격자상수는 입방체 스피넬 구조로  $a_0 = 8.353$  Å이다. 전기폭발법으로 제조된 나노 산화철분말의 경우는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상과  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상의 혼합상으로 제조되었으나<sup>10)</sup> 부양중발응축법의 경우는 이와는 다르게  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단일상이 제조되었다.

철 산화물중 마그네타이트(magnetite: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)와 마그헤마이트(maghemite:  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)는 똑같은 입방체 스피넬 구조로 X선 회절만으로는 잘 구분이 되지 않는다. 때문에 본 연구에서는 부격자내 철 이온 구분이 가능한 뫼스바우어(Mössbauer) 스펙트럼을 이용

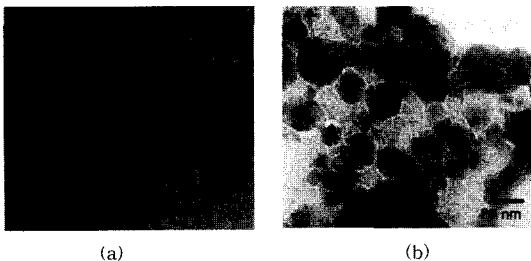


Fig. 2. TEM observation results showing the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under O<sub>2</sub> flow rate of (a)  $0.1 \leq V_{O_2}(\text{l/min}) \leq 0.15$  and (b)  $0.15 \leq V_{O_2}(\text{l/min}) \leq 0.2$ .

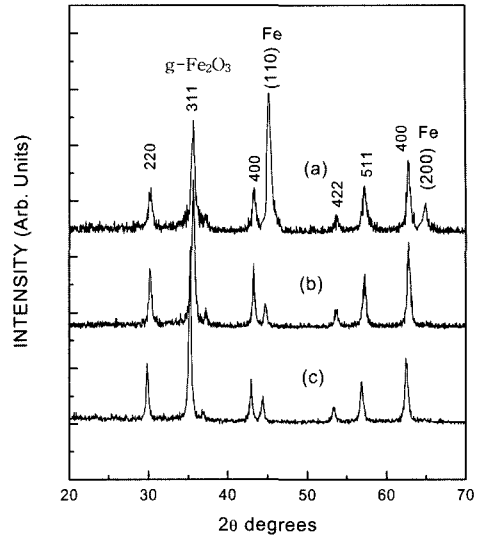


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns showing the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under O<sub>2</sub> flow rate of (a)  $0.0 < V_{O_2}(\text{l/min}) \leq 0.05$ , (b)  $0.1 \leq V_{O_2}(\text{l/min}) \leq 0.15$ , and (c)  $0.15 \leq V_{O_2}(\text{l/min}) \leq 0.2$ .

하여 산소유속에 따른 상변화를 확인하였다. 마그네타이트는 사면체와 팔면체 내에 Fe<sup>3+</sup>와 Fe<sup>2+</sup>가 존재하여 뫼스바우어 스펙트럼에서 2개의 Zeeman상이 나타난다. 마그헤마이트의 경우는 Fe<sup>3+</sup> 이온에 의한 1개의 Zeeman상이 나타난다.<sup>14)</sup> 그림 4는 실온에서의 Mossbauer 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이러한 스펙트럼을 자세히 분석하기 위하여 아래와 같이 Lorentzian 선형을 최소자승법을 이용하여 computer로 각 스펙트럼에 맞추었다.<sup>12)</sup>

$$y = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^N \frac{A_i \Gamma_i}{(X - V_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_i}{2}\right)^2} \quad (1)$$

여기서  $V_i$ ,  $\Gamma_i$ ,  $A_i$ 는  $i$ 번째 공명흡수선의 속도, 선폭 및 면적이 되고  $N$ 은 공명흡수선의 수를 나타낸다. 이와 같은 분석 결과 얻은 공명흡수선의 위치  $V_i$ 로부터 초미세 자기장, 전기 사중극자 이동값 및 이성질체 이동값을 계산하였다.

그림 4(a)의 스펙트럼은 산소의 유속을 0.1 l/min에서 0.15 l/min 사이로 유지시켜 제조한 결과로서, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이 형성됨을 관찰할 수 있었으며 2-set의 초미세 자기장값을 가지는 Zeeman상으로 구성되어 있었다. X. N. Xu 등의 결과로부터 초미세 자기장값을 나타내는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자들은 7 nm 이상의 크기를 가져

야하는 것을 알 수 있다.<sup>15)</sup> 본 측정에서 얻어진 초미세 자기장 값과 같은 값을 가질 수 있는 입자는 평균 20 nm 이상의 크기를 가지는 것으로 알려져 있다.<sup>15)</sup> Zeeman상이 두 개가 나타나는 것은 α-Fe와 입자크기가 20 nm 이상되는 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 때문이다. 이들의 초미세 자기장값을 비교해보면 벌크 상태의 Fe<sup>3+</sup> 이온이 나타내는 값과 같은 값을 가짐을 알 수 있다.<sup>15)</sup> 분말 재료의 미세한 자기적 특성을 나타내는 초미세 자기장 값, 전기 사중극자 값, 이성질체 이동 값 등은 표 1에 제시하였다.

그림 4(b)의 스펙트럼은 산소의 유속을 0.15 l/min에서 0.2 l/min사이로 유지시켜 제조한 결과로서, XRD 결과에서 구분할 수 없었던 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 상이 형성됨을 관찰할 수 있었으며 3-set의 초미세 자기장값을 가지는 Zeeman상으로 구성되어 있었다. Zeeman상이 세 개가 나타나는 것은 α-Fe와 입자크기가 20 nm 이상되는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 분말의 사면체와 팔면체자리의 Fe<sup>3+</sup>와 Fe<sup>3+</sup>때문이다.

분말 시료가 가지는 전체 피스비우어 분광 흡수율을 분석한 결과, 산소의 유속을 0.1 l/min에서 0.15 l/min 사이로 유지시켜 제조한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말은 X선 분석과 마찬가지로 시료내 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 α-Fe의 비율이 각각 93%와 7%였다. 그러나 산소의 유속을 0.15 l/min에서 0.2 l/min 사이로 유지시켜 제조한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 분말은 시료 내 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 α-Fe의 비율이 각각 92%와 8%였다.

산소 유속이 높아지면 시간당 흐르는 산소의 양이 증가하므로 화학 양론적으로는 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 많이 생성될 것으로 예상되었으나, 높은 산소 유속에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 생성되었다. 이는 부양증발 응축 시 금속선으로부터 용해되어 증발하는 양과 입자의 크기는 인가된 전류와 전압에 의존하므로 초기 생성되는 금속 나노입자의 크기는 동일하다고 생각되며, 유입된 산소에 의해 증발된 금속분말이 산화되며 2차 발열과

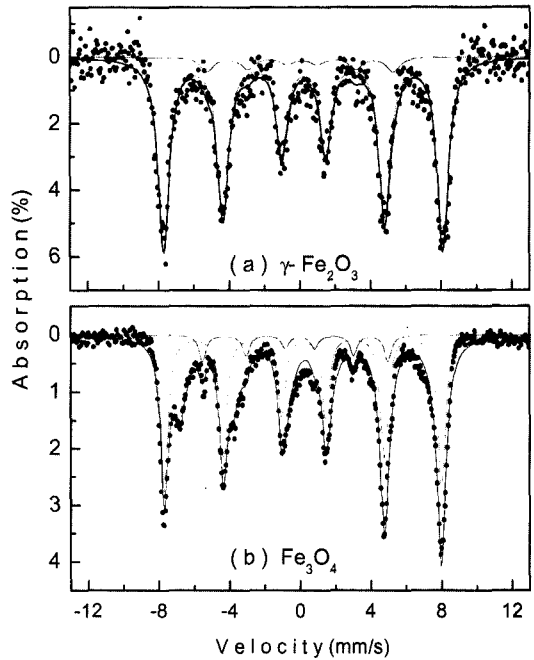


Fig. 4. Mössbauer spectra for (a) γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and α-Fe powders, and (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and α-Fe powders.

정을 거치게 되는데 이 때 산소 유입량이 많은 경우 저온상인 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상보다 고온 안정상인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 산화 과정에서 좀더 쉽게 형성되었을 것으로 사료되나 좀더 세밀한 해석이 필요하다.

이와 같이 가스증발법을 이용하면 한번의 간단한 공정으로 높은 수율의 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상 혹은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 상을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 그러나 최근에는 비교적 복잡하지만 화학적 공정을 통하여 순수한 나노 분말 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 제조한 결과가 많이 나와 있다. 때문에 이러한 부양 가스응축법이 좀 더 의미를 갖기 위해서는 한번의 간단한 공정으로 100%의 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상과 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상을 얻을 수 있는 조건을 찾아야

Table 1. Mössbauer parameters for γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. H<sub>hf</sub> (kOe) is magnetic hyperfine field, ΔE<sub>Q</sub> (mm/s) is electric quadrupole split, and δ(mm/s) is isomer shift.

	Phase	H <sub>hf</sub> (kOe)	ΔE <sub>Q</sub> (mm/s)	δ (mm/s)	Ratio(%)
0.1 ≤ V <sub>O<sub>2</sub></sub> ≤ 0.15	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	491	0.7	0.22	93
	α-Fe	333	-0.13	-0.06	7
0.15 ≤ V <sub>O<sub>2</sub></sub> ≤ 0.2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	490(O <sub>B</sub> )	-0.018	0.53	40
		458(T <sub>D</sub> )	0.022	0.18	52
	α-Fe	333	-0.13	-0.10	8

할 필요가 있다. 이를 위해서는 본 실험을 통하여  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가  $\text{O}_2$ 의 양에 매우 민감함을 알 수 있었으므로, Ar과  $\text{O}_2$ 의 비와 와이어의 feeding 속도를 조절하여 산화철분말을 제조하는 시도가 필요함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

부양가스응축법으로 합성한 나노 산화철 분말은 산소 유속을 변경시킴에 따라  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 로 상 조절이 가능하였으며, 14-30 nm의 비교적 균일한 입자 크기를 가졌다. 산소의 유속이 0.1 l/min에서 0.15 l/min인 경우  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\alpha$ -Fe가 각각 93%와 7% 비율로 혼합되어 있었으며, 산소의 유속이 0.15 l/min에서 0.2 l/min인 경우  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 와  $\alpha$ -Fe가 92%와 8% 비율로 혼합되어 있었다. Mössbauer 스펙트럼으로부터 입방체 스피넬 구조의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 상을 구분할 수 있었으며, 이와 같은 Mössbauer 스펙트럼으로부터 초미세 자기장 값과 전기 사중극자 이동값들이 전형적인  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 와  $\alpha$ -Fe의 값을 가짐을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 나노핵심기술개발사업의 일환인 “나노소재를 이용한 신화학 촉매기술개발사업단”의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. R. W. Siegel and G. E. Fougere : *Nanostructured Mater.*, **9** (1995) 205.
2. M. F. Hansen and S. Morup : *J. Magn. Magn. Mater.*, **184** (1998) 262.
3. R. H. Kodama : *J. Magn. Magn. Mater.*, **200** (1999) 359.
4. Q. Liu and Z. Xu : *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) 4702.
5. J. M. D. Coey : *Phys. Rev. Lett.*, **27** (1971) 1140.
6. M. Chatterjee, M. K. Naskar, P. K. Chakrabarty and D. Ganguli : *Mater. Lett.*, **57** (2002) 87.
7. J. T. Kemshead, J. G. Treleaven, F. M. Gibson, J. Uglstad, A. Rembaum and T. Philip : *Prog. Exp. Tumor Res.*, **29** (1985) 249.
8. Q. Li and Y. Wei : *Mat. Res. Bull.*, **33** (1998) 579.
9. Y. R. Uhm, W. W. Kim, S. J. Kim, C. S. Kim and C. K. Rhee : *J. Appl. Phys.*, **93** (2003) 7196.
10. 엄영랑, 김홍희, 이창규 : *한국분말야금학회지*, **9** (2002) 341.
11. 박중학, 엄영랑, 김경호, 김홍희, 이창규 : *한국분말야금학회지*, **10** (2003) 83.
12. Y. R. Uhm and C. S. Kim : *J. Appl. Phys.*, **89** (2001) 7344.
13. Young Rang Uhm, Jae-Gwang Lee, Kwang-Ho Jeong and Chul Sung Kim : *Mater. Sci. Forum*, **373-376** (2001) 165.
14. R. M. Cornell and U. Schwertmann : *The Iron Oxides*, VCH, Weinheim, (1996)
15. X. N. Xu, Y. Wolfus, A. Shaulov, Y. Yeshurun, I. Felner, I. Nowik, Yu. Kolytyn and A. Gedanken : *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 4611.