

용액반응법에 의한 페라이트 나노 분말 합성

글 _ 배동식
 창원대학교 메카트로닉스 대학 신소재공학부

1. 서론

최근에 나노 자성 분말합성에 관한 연구와 그 상업적 적용에 관한 관심이 크게 증가하고 있다.^{1,2)} 일반적으로 고상 반응을 이용한 분말제조는 나노 분말을 제조하는 것이 불가능하며, 초기 원료와 조성이 달라질 수 있고, 분말의 형상의 제어가 용이하지 못하기 때문에 이를 보완한 공침법, 용매열 합성법, 에멀전법 및 졸-겔법 등 액상 분말합성법이 활발히 연구되고 있다.^{3,7,8,10,11,15,18)} 산화철, 특히 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말은 그 자기적 특성 때문에 자기 테이프나 자기 디스크 등의 자기 기록 매체로 가장 많이 쓰이는 중요한 재료이며, 또한 가연성 가스에 대한 가스 감응성 때문에 가스 감지소자의 원료 등으로 그 용도가 광범위하게 사용되고 있다.^{2,4)} 그리고 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말은 대표적인 산화철 계 안료 및 전자용 세라믹의 원료로 사용되고 있다. 페라이트는 산화철 (Fe_3O_4)을 주성분으로 하는 무기화합물로서 강자성을 나타내며 전자산업에 널리 사용되고 있으며, 최근에는 생체 과학 분야에서도 관심을 보이고 있다.^{1,2)} 이것은 생체의 어떤 성분을 선택적으로 분리 가능하여 약품개발에 응용할 수 있는 잠재력이 있기 때문이다.^{1,2)} 산화물 자성 중에서도 자심, 자기 tape, 전파 흡수체, 중금속 폐수 처리등에 널리 이용되고 있는 MFe_2O_4 조성의 페라이트 (ferrite)는 입경이 특정의 임계값 이하로 되면 자성이 변화하여 초상자성체로 되는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 이와 같은 초상자성은 단자구 구조의 입자가 자화의 방향으로 진동하는 것에 의해 상자성

적인 성질을 갖고 있는데 이것을 이용한 것이 자성 유체이다. 자성유체는 액체 중에 colloid 크기의 강자성 미립자를 계면 활성제로 피복시켜 안정하게 분산시킨 용액으로 자계나 원심력을 작용하도록 침강이나 응집이 일어나지 않으며 외관상 액체가 자성을 가지고 있는 것처럼 거동하는 콜로이드용액이다. 현재는 회전축 seal이나 축 seal, 공해산업 유수 분리 또는 비중 차선별 등에 이용되고 있다.⁴⁾ 이때 분산질인 강자성체 분말은 수십-수백 Å 정도의 초미립자이어야 한다. 페라이트 분말을 이와 같은 자성 유체의 분산질로 사용할 경우 초 상자성적 성질을 나타내는 정도로 분체를 미분화 시켜야하기 때문에 보통의 합성법으로는 제조가 불가능하다. 최근 하드디스크의 회전축 실링 및 스피커 댐퍼 등의 전자부품 소재로서 사용되는 자성유체는 그 활용도에 따라 적절한 분산매를 선택하여 제조하고 있으며, 계면 활성제 또한 분산매의 종류에 따라 상이한 것을 사용한다.⁵⁾ 자성 분말의 자기적 성질은 입도, 형상 등에 따라 달라지며, 제조 방법에 따라서도 영향을 받는다.^{12,19,20)} 현재 사용되는 페라이트 입자는 생산비가 높은 에멀전 법에 의해 합성되고 있기 때문에 보다 제조 단가가 저렴한 합성법이 모색되고 있는 실정이다. 이때 분말은 결정성이 크고, 유기화합물에 대한 친화성이 높고, 자기적 특성이 우수한 것이 요구되고 있다. 용매열합성법에 의한 연구는 출발원료로 염 또는 수산화물 대신에 금속유기화합물을 사용하거나 수용액이 아닌 유기용매를 사용하여 분말을 합성하는 연구가 관심을 받고 있다. 예를 들면, R. S. Sapiensko & E.



Matijevi C는 ferric salt와 TEA, EDTA 등의 여러 chelating agent를 염기성 분위기에서 반응시켜 chelate화한 후 산화제 또는 환원제로 산화정도를 조절하여 250°C의 합성 조건에서 Fe chelate를 분해함으로써 α -Fe₂O₃와 Fe₃O₄를 얻을 수 있었다.⁹⁾ 또 별도의 chelating agent나 금속 chelate를 사용하지 않고 유기용매를 주로 사용하여 금속 이온과 유기용매간의 complex 또는 유도체를 형성함으로써 수열합성 조건 보다 낮은 온도 및 압력에서 균일한 분말을 합성할 수 있는 새로운 분말합성법에 대한 연구가 보고되고 있다.¹⁷⁾ 유기용매를 사용한 예를 살펴보면, 지금까지는 주로 알콜 또는 그 수용액과의 혼합용액을 사용하였지만 최근 들어 2가 알콜인 glycol을 주 용매로 사용하여 합성하는 연구가 보고되고 있다.⁸⁾

의약분야에서는 자기장에 의하여 동작되는 '인공심장'의 구동물질로 자성유체를 사용하는 연구가 진행되고 있다. 약학 분야의 연구로는 자성유체의 자성을 띄는 미세 입자에 치료에 필요한 약물을 흡착시켜, 이를 인체에 주사한 후 외부에서 자기장을 이용하여 필요한 부분에만 한정적으로 약물을 이동시켜 환부를 치료하는 연구가 활발히 선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있다.¹⁾ 자성 분말이 초상자성을 가지기 위해서는 입자의 크기가 나노 영역 (1-100 nm)이어야 한다.

2. 본론

2.1. 역마이셀 공정에 의한 페라이트 자성 분말 합성 예

에멀전으로 분말을 합성하는 방법은 물과 기름을 함께 있으면 상이 분리되는 현상을 이용하여 구형의 기름 혹은 물 액적 (pool)을 만들 수 있다(Fig. 1, Fig. 2). 이러한 액적의 크기를 작게하는 것을 마이크로 에멀전이라 하고, 물 액적을 이용하는 것을 역 마이셀이라 한다. 형성된 물 액적이 표면에너지 때문에 서로 합체되는 것을 방지하기 위해서 계면활성제를 이용하여 안정한 액적을 만들고 이 액적 속에서 반응 속도를 조절하여 나노 분말을 제조할 수 있다(Fig. 3). 반응 속도는 사용한 촉매, 전구체의 종류, pH등에 영향을 받는다. Fig. 4는 이러한 방법으로 제조된 Ni_xMn_{1-x}Fe₂O₄ 나노 자성분말의 투과전자 현미경 미

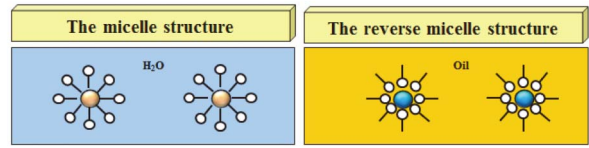


Fig. 1. arrayed surfactant in Water phase. Fig. 2. arrayed surfactant in Oil phase.

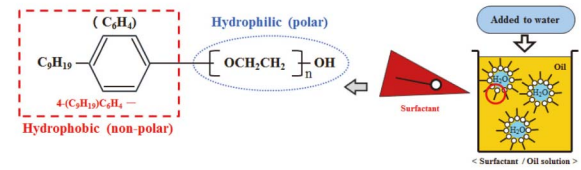


Fig. 3. The structure of surfactant (Igepal CO-520).

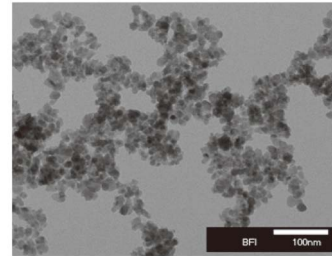


Fig. 4. TEM micrograph of the synthesized Ni_xMn_{1-x}Fe₂O₄ nanoparticle by a reverse micelle processing.(water/surfactants=4).

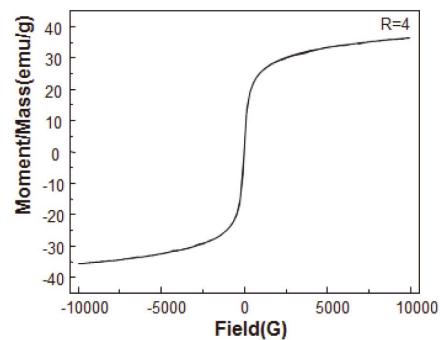
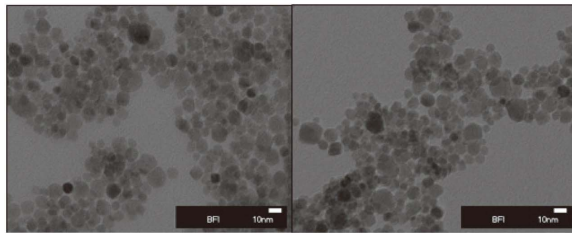


Fig. 5. VSM of the synthesized Ni_xMn_{1-x}Fe₂O₄ nanoparticle by a reverse micelle processing.(water/surfactants=4).

세구조 사진이다. Fig. 5는 이러한 방법으로 제조된 Ni_xMn_{1-x}Fe₂O₄ 나노 자성분말의 자기적 성질을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것같이 크기는 10 nm ± 5 nm 범위를 나타내고, 자기적 성질은 초상자성 거동을 보이고 있다.

역 마이셀공정으로 Fe₃O₄ 자성 분말을 pH의 변수로 역 마이셀 공정으로 제조한 결과는 Fig. 6과 같다. 투과전자



(a) (b)

Fig. 6. TEM micrograph of the synthesized Fe_3O_4 nanoparticle by a reverse micelle processing as a function of pH a) 9 and b) 11.(water/surfactants=4).

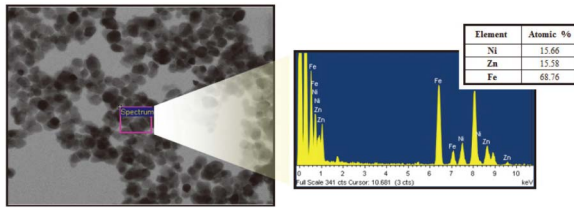


Fig. 7. Energy Dispersive Spectrum of the $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ synthesized nanoparticles by a reverse micelle processing.(water/surfacts=8).

현미경 사진으로는 차이가 없으며 크기는 약 $10\text{ nm} \pm 3\text{ nm}$ 범위로 균일한 구형 입자가 제조된 것을 알 수 있다.

역 마이셀 공정으로 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 나노 분말을 제조하여 성분을 분석한 결과는 Fig. 7과 같이 거의 정확히 Ni/Zn의 비가 1:1로 제조된 것을 알 수 있었다.

2.2. 용매열 합성법에 의한 페라이트 나노 분말 합성

나노 크기의 페라이트 입자를 용매열 합성법으로 제조하기 위하여 수용액 대신에 2가 알콜인 glycol을 사용하여 chelate화 반응을 통해 안정적으로 결정질 입자를 성장시키고, 결정화 온도를 낮추어 결정의 입자크기를 10 nm이하인 분말을 얻었다(Fig. 8). Fig. 9는 나노 분말의 자기적 성질을 측정하여 초상자성 (superparamagnetic) 거동을 나타내었다.

$CoFe_2O_4$ 나노 분말은 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 수용액을 제조한 다음 KOH 용액으로 pH를 7로 조절하여 침전시킨 후 ethylene glycol을 용매로 하여 $200^\circ C$ 에서 6시간 반응하여 얻어진 미세구조 사진은 Fig. 10과 같다. 이때 반응 용기 내에 압력을 100 psi 이상을

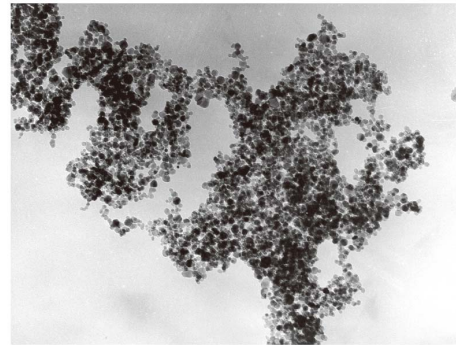


Fig. 8. TEM micrograph of the synthesized $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ nanoparticle by a glycothermal processing.

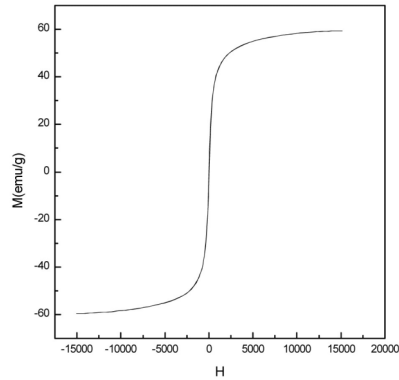


Fig. 9. VSM of the synthesized $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ nanoparticle by a glycothermal processing.

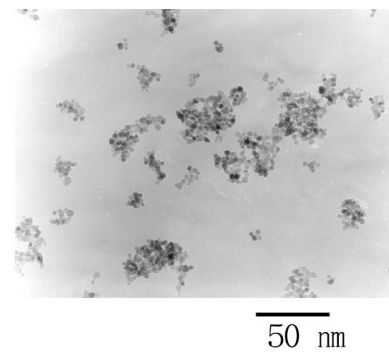


Fig. 10. TEM micrographs of the synthesized $CoFe_2O_4$ powders by modified glycothermal reaction at $200^\circ C$ for 6 h.

유지하여 반응 속도를 가속화하였다. 그림에서 보는 것과 같이 10 nm 이하의 입자들이 균일하게 분포되어 있다. 합성된 $CoFe_2O_4$ 나노 분말의 자기적 성질을 VSM으

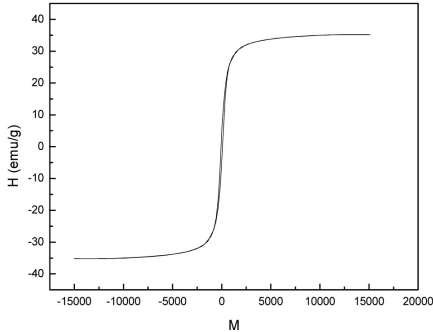


Fig. 11. Hysteresis loop of the synthesized CoFe_2O_4 powders by modified glycothermal reaction at 200°C for 6 h.

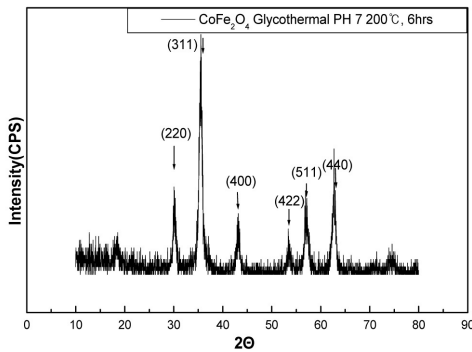


Fig. 12. X-ray diffraction pattern of the synthesized CoFe_2O_4 powders by modified glycothermal reaction at 200°C for 6 h.

로 측정된 결과는 Fig. 11과 같이 자기 이력 곡선은 초상자성 거동을 나타내고 있으며, 포화자화 값은 약 35(emu/g)을 나타내었다.

합성된 CoFe_2O_4 나노 분말의 결정상을 X-선 회절 분석을 한 결과는 Fig. 12과 같이 CoFe_2O_4 결정상이 생성된 것을 알 수 있었다.

3. 맺음말

역마이셀 공정과 용매열 합성법으로 여러 종류의 페라이트 분말을 합성하였고, 이때 얻어진 분말의 크기는 10 ± 5 nm 범위로서, 초상자성 거동을 나타내었다.

-역마이셀 반응조건을 제어하여 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 과 Fe_3O_4 초상자성인 나노 입자를 합성하였고, 이때 입자의 크기 및 분포가 균일하였다.

-Ethylene glycol 속에서 반응조건을 제어하여 반응을

유도하면 입도의 분포 및 크기가 작고, 결정성이 우수하며, 초상자성 거동을 보이는 MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 나노 입자가 합성되었다.

따라서 페라이트 나노 분말을 합성하기 위하여 역마이셀 공정과 용매열 합성법을 매우 유용하게 적용될 수 있을 것으로 보인다.

Acknowledgment

본 연구 결과의 일부는 KIST에서 얻어진 것이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. B. R. Pieters, R. A. Williams, and C. Webb, "Magnetic Carrier Technology," pp. 248-286, Colloid and Surface Engineering, Ed. by R. A. Williams, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
2. M. Ozaki, "Synthesis of Magnetic Particles," pp.421-443, Chemical Processing of Ceramics, Ed. by Burtrand I. Lee, Edward J. A. Pope, and Marcel Dekker, New York, 1994.
3. M. Rozman and M. Drofenik, "Hydrothermal Synthesis of Manganese Zinc Ferrites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [9] 2449-55 (1995).
4. V. E. Fertman, "Magnetic Fluids Guidebook, Properties and Applications," Chp. 3, Hemisphere Publishing Corp., 1990.
5. J. A. Brug, T. C. Anthony, and J. H. Nickel, "Magnetic Recording Head Materials," *MRS Bulletin*, Sept., 23-27 (1996).
6. M. Seki, J. Sato, and S. Usui, "Observations of Ultrafine ZnFe_2O_4 Particles with Transmission Electron Microscopy," *J. Appl. Phys.*, **63** [5] 1424-27 (1988).
7. S. Komarneni, E. Freagan, E. Bravel, and R. Roy, "Hydrothermal Preparation of Ultrafine Ferrites and Their Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [1] C26-C28 (1988).
8. P. Sainamthip and V. R. W. Amarakoon, "Preparation of Manganese Zinc Ferrite Powders by Alcoholic Dehydration of Citrate/Formate Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [2] C92-C95 (1988).
9. R. F. Ziolo, E. P. Giannelis, B. A. Weinstein, M. P. Ohoro, B. N. Ganguly, V. Mehrotra, M. W. Russell, and D. R. Huffman, "Matrix-Mediated Synthesis of



- Nanocrystalline γ -Fe₂O₃: a new Optically Transparent Magnetic Material," *Science*, **257** 219-23 (1992).
10. S. Hirano, "Hydrothermal Processing of Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66** [9] 1342-44 (1987).
 11. W. J. Dawson, "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67** [10] 1673-78 (1989).
 12. S. B. Cho, S. Venigalla, and J. H. Adair, "Morphological Control of α -Al₂O₃ particles Precipitated from 1,4-butanediol Solution," *Sci., Tech., & App., of Colloid. Susp., Ed. by James H. Adair, Jon A. Casey, Clive A. Randall(Sridhar Venigalla)* pp. 139-150 (1995).
 13. K. Haberko and W. Pyda, *Advances in Ceramics, Vol.12, Science and Technology of Zirconia. II*. Ed. by N. Claussen, Etc, (Am. Ceram. Soc.), pp. 774-83 (1984).
 14. M. Rozman, M. Drogenik, and D. Kolar, "Sintering of Nanosized MnZn Ferrite Powders," *Euro-Ceramics*, **5** 47-54 (1995).
 15. H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, and L. Qi, "Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles," *Chem. Mater.*, **7** [4] 663-72 (1995).
 16. E. Tani, M. Yoshimura, and S. Somiya, "Hydrothermal Preparation of Ultrafine Monoclinic ZrO₂ Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [12] C180-81 (1981).
 17. J. S. Kim, K. B. Kim, H. C. Kang, and Y. K. Hong, "Low-Temperature Preparation of Ultrafine Fe₂O₃ Powder from Organometallic Precursors," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29** [12] 942-48 (1992).
 18. H. S. Shin, "Crystal Structures of Ba-ferrites Synthesized by Coprecipitation-Oxidation Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [10] 1045-52 (1997).
 19. J. H. Lee, Y. Kang, C. W. Won, and B. S. Chun, "Preparation of Li-ferrite Powders by Hydrothermal Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [5] 543-48 (1995).
 20. K. H. Lee, B. H. Lee, Y. K. Lee, and W. Y. Hwang, "Synthesis and Properties of Ni-Zn Ferrite by Wet-Direct Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** [3] 225-33 (1991).

●● 배동식



- 1983-1987 한양대학교 공과대학 무기재료공학사
- 1988-1990 한양대학교 대학원 무기재료공학과 공학석사
- 1994-1997 한양대학교 대학원 무기재료공학과 공학박사
- 1990-2001 한국과학기술연구원 세라믹스 부 연구원
- 2001-2003 한국과학기술연구원 복합기능세라믹스 선임연구원
- 1999-2000 Penn State Univ. MRL, Post Doc.
- 2002-2002 Penn State Univ. MRI, Adjunct Professor.
- 2003-현재 창원대학교 조교수, 부교수, 교수