

Microemulsion에 의한 Magnetite 합성 연구

李 孝 淑

한국자원연구소

Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Microemulsion Method

Hyo Sook Lee

Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Yusung-ku, Taejeon, 305-350, Korea

1. 서 론

나노미터(nanometer, nm)크기의 초미립자들은 원자, 분자 또는 bulk에서 볼 수 없는 다른 전기적, 광학적 혹은 자기적 특성을 가질 뿐 만 아니라, 초미립자 크기에 따라서도 많은 물리적, 화학적 특성차이를 나타내기 때문에 최근 나노미터크기의 초미립자 합성에 관한 연구에 관심이 집중되고 있다.^{1,2)}

자성 초미립자의 경우는 입자의 크기가 10 nm 정도에 이르면 입자들 사이의 인력보다는 운동에너지가 높아 적절한 용매 안에서 분산되어 안정한 콜로이드 상태가 되며, 초상자성(superpara magnetism)의 특성을 나타낸다. 이 정도 크기의 페라이트 입자들은 산업적 유용성이 매우 높은 자성유체(magnetic fluid, ferro fluid)의 제조에 많이 쓰인다.³⁾ 특히 프린팅 잉크, 기록매체, MRI(magnetic resonance imaging)의 조형제, 생체 디바이스 등에 나노크기의 마그네타이트를 사용하고 있다.^{4,5)} 마그네타이트의 새로운 용도로 분해 효율이 높은 CO 가스의 분해 촉매가 있으며 그 수요가 기대된다.⁶⁾ 산업적으로 이용되는 나노크기 마그네타이트는 침전법으로 제조해왔으나, 제품의 초소형화 고기능화하기 위해 더욱 미세하고, 균일한 나노미터 크기의 마그네타이트를 요구하게 되었다. 따라서 본 연구에서는 microemulsion법에 의해 나노크기의 마그네타이트 분말을 합성하고 침전법에 의해 합성한 마그네타이트분말의 크기와 특성을 비교 검토하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 모든 시약은 시약급이었으며, 사용 한 물은 2차 증류, 탈이온, 탈산소하였다. 유기용매는 n-heptane(Aldrich사)을, 계면활성제는 Areosol OT[AOT, sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate](Fluka사)를 사용하였다.

2.1. 침전법

0.15 mol/L $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ 와 0.3 mol/L $FeCl_3 \cdot 4H_2O$ 의 $Fe^{+2}:Fe^{+3}$ 농도비가 1:2인 혼합용액 I을 만들고, 0.38 mol/L NH_4OH 용액 II를 각각 만든후, 교반기를 사용하여 두 용액을 400 rpm 에서 1시간동안 혼합하였다. 혼합하여 얻어진 검정색 침전물은 물과 아세톤으로 세척과 여과를 반복하였고 여액의 pH가 5이하가 될 때까지 계속하여 세척하였다. 세척후 침전물은 진공건조기에서 24시간동안 건조하여 시료 A를 준비하였다.

2.2. Microemulsion 법

Microemulsion법에 의한 마그네타이트 제조 공정개략도는 Fig 1 과 같다. Microemulsion I은 0.15 mol/L $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ 와 0.3 mol/L $FeCl_3 \cdot 4H_2O$ 의 몰비가 1:2인 수용액 10 mL와 AOT/n-heptane 10 mL를 혼합하여 초음파 발생장치(Branson 3210)를 사용하여 만들었다. Microemulsion II는 침전제로 0.1 mol/L NH_4OH 수용액과 AOT/n-heptane을 microemulsion I과 동일한 방법으로 만들었다. 입자크기를 조절하기 위해서 $W=[n-heptane]/[AOT]$ 를 $W=3\sim 15$ 범위에서 변화하였다. 마그네타이트 침전을 얻기 위해서 microemulsion I과 II를

* E-mail. hslee@rock25.kigam.re.kr

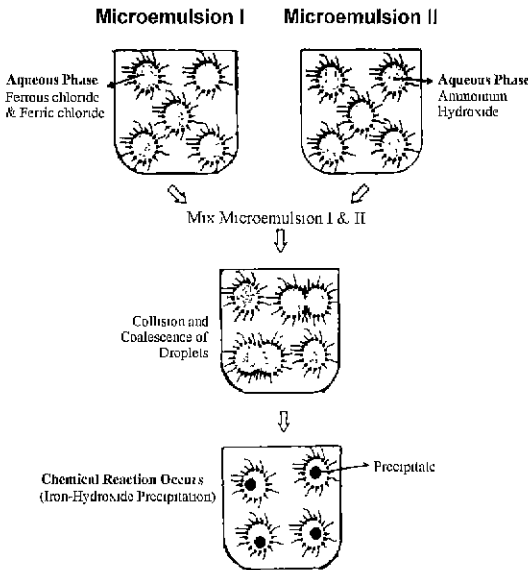


Fig. 1. Schematic representation of synthesis of magnetite in water-in-oil microemulsions.

초음파 발생장치를 이용하여 혼합 반응시켰다. 반응시킨 microemulsion은 초고속원심분리기(Hettich사, Universal 16R)를 이용하여 분리한 후 acetone으로 3회 세척하여 얻은 침전물을 진공 건조하여 시료 B를 마련하였다.

마그네타이트 시료 A와 B는 X-선회절 분석장치(Philips PW1700), 전자현미경(HRTEM, JEOL 2000CX)으로 미세구조를 관찰하였다. 또한 비표면적 측정장치(BET, Micromeritics, ASAP 2400), 초전도 양자간섭장치(Superconducting Quantum Interference Device, SQUID) Magnetometer로 입자크기 및 자기적특성을 조사하였다. Mossbauer spectra는 약 50 mCi 활동도를 갖는 ⁵⁷Co(Rh)를 source로 하여 분석하였다.

2.3. Dynamic Light Scattering 분석

DLS는 입자의 입도분포와 평균 입도를 측정하는데 사용하였다 Light Scattering Spectrometer는 알곤 레이저($\lambda=514.5\text{ nm}$)를 light source로 사용하였다. 입자는 증류수에 pH 8.5에서 분산하였고, 0.45 μm pore size millipore filter를 사용 여과하였다. 여과한 여액은 25°C 항온조의 scattering cell에 넣고 시간에 따른 Intensity를 Brillkaven Bi2030AT을 사용하여 $\theta=30\sim135^\circ$ 에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

공침법과 microemulsion 법에 의해 얻어진 침전물의 결정구조를 확인하기 위해 XRD분석한 결과는 Fig. 2와 같다. 공침법으로 만든 침전물은 뚜렷한 스피넬 구조의 마그네타이트의 결정을 보인 반면, microemulsion법에서 $W=[n\text{-heptane}]/[\text{AOT}]$, 3에서 얻은 각각의 침전물은 마그네타이트의 주피크와 일치하는 2θ 에서 broad 피크를 갖는 비정질이었다. Microemulsion 법에 의해 합성한 침전물의 입자크기가 XRD 해상도보다 작기 때문에 비정질과 같이 뚜렷한 피크를 보이지 않는다. 공침법과 microemulsion 법에 의해 합성한 마그네타이트의 비표면적을 BET로 측정된 결과(1419 m^2/g , 516.0 m^2/g)로부터 계산한 평균 마그네타이트 입자 크기는 각각 18.2 nm 와 4.0 nm이었다

공침법에 의해 합성한 마그네타이트와 $W=3$ 에서 microemulsion으로 합성한 마그네타이트를 TEM 으로 관찰한 결과 Fig. 3과 같다. 공침법으로 합성한 마그네타이트는 입도크기 분포가 넓어 보였고 서로 응집하여 있기 때문에 정확한 실제크기를 조사하기는 어려웠고, microemulsion 에 의해 합성한 마그네타이트는 입자들이 표면에 코팅된 계면활성제로 인하여 분산이 잘되어 있었으며 입자크기는 10 nm 이하 이었다.

공침법과 microemulsion법에 의해 합성한 magnetite의 자기적 특성을 조사하기 위하여 SQUID를 사용하였다. 실온(300 K)에서 공침법에 의해 합성한 마그네타이트는 10 kOe 까지, microemulsion법에 의해 합성한 마그네타이트는 70 kOe까지 자기장을 가하면서 자화도를 측정된 결과를 Fig. 4 에 나타내었다 그림에서 보는

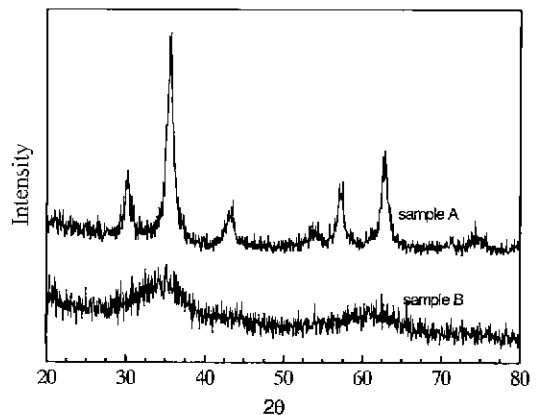


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of sample A and sample B.

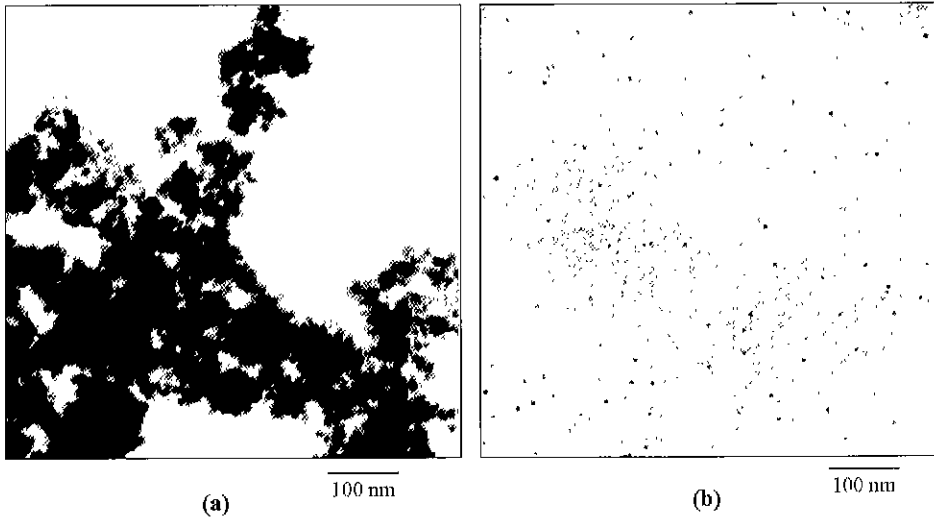


Fig. 3. TEM microphotographs of the magnetite nanoparticles prepared by different methods: (a) coprecipitation, sample A, (b) microemulsion, sample B.

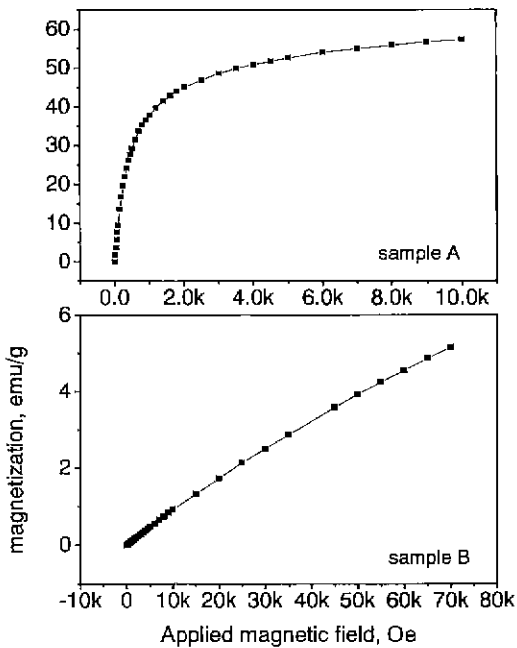


Fig. 4. Magnetization of magnetite obtained by coprecipitation (sample A), and magnetite by microemulsion (sample B)

바와 같이 공침법으로 합성한 magnetite는 10 kOe에서 자화적으로 거의 포화된 페리자성을 나타내었다 즉, 시료 A의 포화자화값은 56 emu/g으로 마그네타이트 bulk의

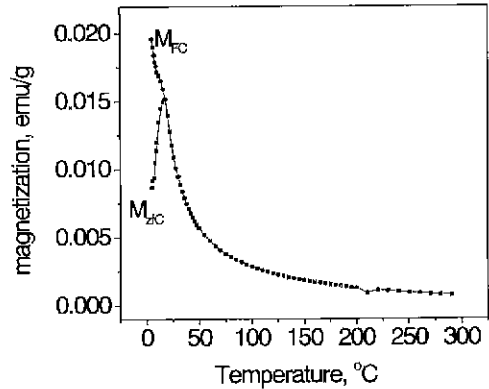


Fig. 5. Temperature dependence of the ZFC and FC magnetization of sample B. Data points are collected with a measuring field of 10 Oe

포화자화 92 emu/g 에는 미치지 못하는 작은 값이다. 반면, 시료 B는 자기장을 70 kOe까지 증가하여도 포화되지 않고 자기장에 비례하여 자화값이 증가하는 초상자성을 보였다. 초상자성을 갖는 마그네타이트는 온도변화에 따른 자화도의 변화를 보고 초상자성에서 페라자성으로 변하는 고착온도를 알 수 있다.

Fig. 5 는 $W = 15$ 에서 시료 B를 10 Oe의 자기장을 가하며 300 K~5 K 범위에서 온도를 변화하며 자화도를 측정 한 결과(FC)와, 자기장을 가하지 않고 같은 실험을 한 결과(ZFC)를 보여주고 있다. Fig. 5 의 결과로부터

자기장을 가할 때와 가하지 않고 측정된 자화값이 서로 달라지는 온도가 고착온도인데 시료B는 고착온도가 20 K임을 알 수 있었다. 즉, 20 K 이상의 온도에서는 입자의 열적에너지가 자기 벽에 의해 고정되려고 하는 결정이방성에너지보다 크기 때문에 초상자성을 나타내며 그 이하 온도에서는 반대현상으로 페리자성을 갖게 된다. 이와 같은 관계를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$T_B = KV/30 \cdot k_B$$

여기서 T_B = 고착온도, K = 결정이방성상수, V = 입자 부피, k_B = Boltzmann 상수이다. 위 식에서 알 수 있는 바와 같이 입자부피가 작으면 즉 입자의 반지름이 작으면 고착온도는 낮아짐을 알 수 있다. Microemulsion 으로 구한 나노크기의 마그네타이트의 고착온도로부터 구한 magnetite의 결정이방성 상수는 $4.52 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 이었다. 이값은 J.M.D. Coey와 K. Vassiliou등이 구한 6.5 nm, 8.3 nm의 magnetite의 결정자기이방성 상수 $1.2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, $4.4 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ 와 거의 비슷한 결과이다.^{7,8)}

공침법으로 얻은 시료 A는 50 K에서, 시료 B는 5 K에서 hysteresis loop를 구한 바 Fig. 6 과 같다. 시료 A는 50 K에서 페리자성을 보이고, 보자력은 150 Oe 정도이었으며 포화자화값은 62 emu/g이었다. 이 포화자

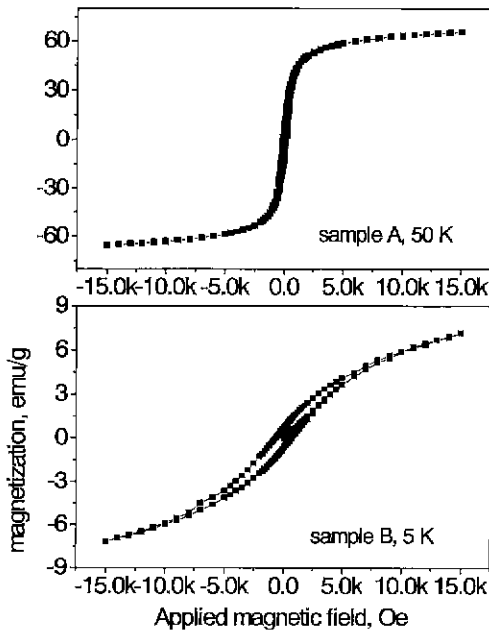


Fig. 6. Field dependence of the magnetization measured at 50 K(sample A), and at 5 K(sample B).

화값은 300 K에서 측정된 포화자화값보다 조금 큰 값이다. 자화도는 온도가 내려감에 따라 결정이방성에너지가 커지기 때문인 것으로 생각된다. 한편 시료 B는 300 K에서는 초상자성을 나타내었지만 고착온도 이하 온도에서는 hysteresis loop를 보이는 페리자성을 보였고, 보자력은 1.02 kOe를 얻었다.

시료 A와 B의 Mossbauer스펙트럼을 액체 헬륨온도인 4.2 K, 액체질소온도 7 K와 실온인 295 K에서 각각 조사한 바 그 결과는 Fig. 7 과 같다. 시료 A의 경우 295 K에서는 broad 한 sextet 스펙트럼을 보였지만 온도가 내려갈수록 뚜렷한 페리자성의 sextet spectra를 보여주고 있다. 반면 시료 B는 77 K와 295 K에서 isomer shift와 quadrupole splitting을 보이는 central doublet 스펙트럼을 보이는데 이는 시료가 초상자성일 때 나타나는 특성이다. 그러나, 4.2 K에서는 broad 한 sextet 스펙트럼을 보여주는데 이는 고착온도(시료B 경우 : 20 K) 이하에서 spin-glass-like의 현상으로 canting 효과에 의해서 페리자성의 스펙트럼으로, 이러한 현상은 나노크기의 자성재료에서 나타날 수 있는 자기적 특징이다.

이상과 같이 공침법과 microemulsion 법으로 합성한 마그네타이트가 서로 다른 자기적 특성을 갖는 것은 입자의 결정성과 비정질이기 때문이며 또한 입자의 크기가 다르기 때문이라고 생각한다. 즉 입자 표면에 나와 있는 원자의 비율이 입자가 작을수록 커지며 이로 인한 입자의 결정이방성에너지가 달라지기 때문이다.

Microemulsion 법에 의해 합성한 마그네타이트의 크

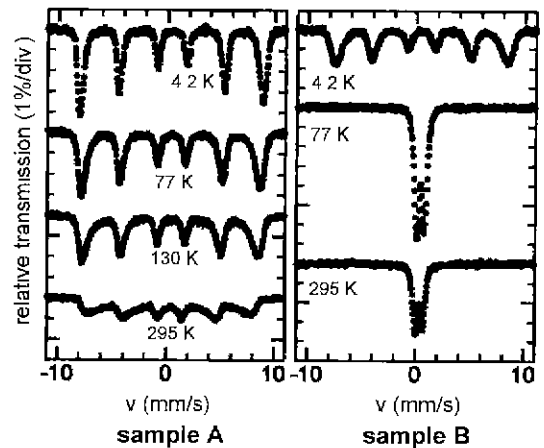


Fig. 7. Mossbauer spectra of sample A and B measured at various temperatures

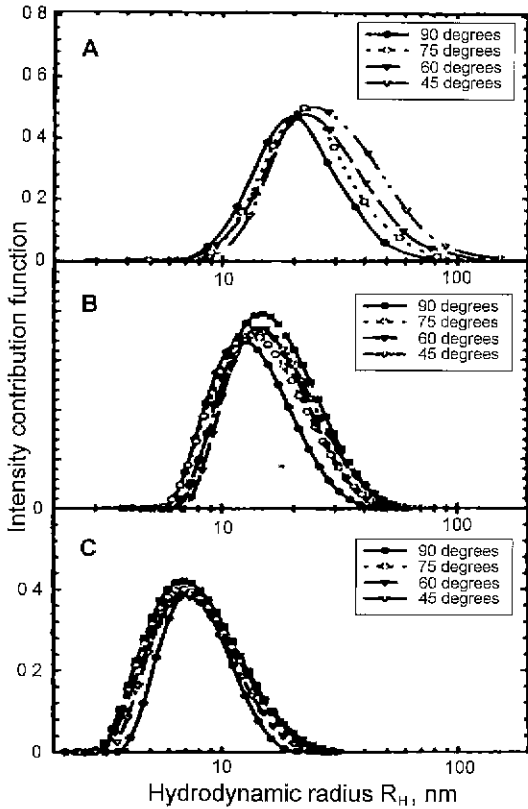


Fig. 8. Size distribution profiles of microemulsion droplets. (A) $W = 15$, (B) $W = 9$. (C) $W = 3$.

기를 제어할 수 있는 것은 microemulsion의 방울 크기를 용매와 계면활성제의 비율($W = [\text{heptane}]/[\text{AOT}]$)로서 조절할 수 있기 때문이다. 용매와 계면활성제의 비율을 15, 9, 3으로 변화하여 microemulsion 방울 크기를 DLS로 측정된 결과는 Fig. 8 과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 W 가 클수록 방울의 크기가 커지는 것을 알 수 있었다. 즉, $W = 15$ 일 경우 방울의 크기는 평균적으로 11.6 nm 이고 $W = 9$ 일 때는 10.5 nm, $W = 3$ 의 경우 7 nm의 방울이 형성되었다. 이러한 결과와 microemulsion에 의해 합성한 마그네타이트의 크기를 비교해 보면, $W = 15$ 에서 방울 크기는 11.6 nm인데 반해 microemulsion으로 합성한 마그네타이트의 크기는 6 nm. $W = 3$

경우 방울의 크기는 7 nm이었고 마그네타이트 크기는 4 nm로 방울 크기의 약 1/2 임을 알 수 있었다. 이와 같이 microemulsion에 의해 합성한 마그네타이트는 microemulsion의 방울 안에서 ferrous이온과 친수성인 열기가 확산해 들어감에 따라 침전 입자의 핵이 생성되고 ferrous이온 농도가 고갈될 때까지 성장하게 된다. Microemulsion 방울의 계면활성제 벽이 입자 성장을 억제하여 입자 크기가 균일하고 할 뿐 아니라 입자 크기를 작게 한다고 생각한다.

4. 결 론

입도분포가 균일한 나노 크기의 magnetite를 microemulsion법으로 합성할 수 있었고, 침전법에 의해 합성한 magnetite보다는 입자 크기가 월등히 미세하였다. Microemulsion법은 용매와 계면활성제의 비율에 따라 입자 크기의 조절이 가능하며, 따라서 microemulsion법에 의해 합성한 나노 크기의 magnetite는 MRI의 조형제나 인체에 투여할 수 있는 항암제의 carrier 등의 활용이 기대된다.

참고문헌

- 1 Pierre A. Dresco, Vladimir S. Zaitsev, Langmuir, 15, 1945-1951 (1999).
- 2 R. Wiessendanger, MRS Bulletin, 17-31, Aug. (1997).
- 3 R. Muller, R. Hicrgest, H. Steinmetz, J. of Magne. and Magn. Mat., 201, 34-37 (1999).
- 4 B. Breitschdel, J. Zieder, U. Schubert, Chem. Mater., 3, 559 (1996)
- 5 C. Estournes, T. Lutz, J.L. Guille, J. Non-Cryst. Solids, 197, 192 (1998).
- 6 J. Saida, A. Inoue, T. Masumoto, Metall. Trans., 22A, 2125 (1998).
- 7 J.M.D. Coey, H. Suzuki, Y. Kotera, J. Chem. Soc Faraday Trans. 1, 79, 127 (1993).
- 8 K. Vassiliou, M.L. Polyakov, O.M. Samsonova, E.M. Polyakova, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tsvctn. Metall., 6, 47 (1991).