

화학기상응축법으로 제조된 철 나노분말의 산화저항에 관한 연구

이동원* · 유지훈 · 배정현 · 장태석^a · 김병기
한국기계연구원 신기능재료연구본부 분말재료연구센터
^a선문대학교 신소재 공학과

A Study on Oxidation-Resistance of Iron Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Condensation Process

Dong-Won Lee*, Ji-Hun Yu, Jeoung-Hyun Bae, Tae-Suk Jang^a and Byoung-Kee Kim

Powder Materials Research Center, Korea Institute of Machinery and Materials,
66 Sangnam, Changwon, Kyuoungnam, 641-010, Korea

^aDivision of Materials and Chemical Engineering, Sunmoon University, Asan, Korea

(Received 1 April 2005 ; Accepted 17 June 2005)

Abstract In order to prevent the oxide formation on the surface of nano-size iron particles and thereby to improve the oxidation resistance, iron nanoparticles synthesized by a chemical vapor condensation method were directly soaked in hexadecanethiol solution to coat them with a polymer layer. Oxygen content in the polymer-coated iron nanoparticles was significantly lower than that in air-passivated particles possessing iron-core/oxide-shell structure. Accordingly, oxidation resistance of the polymer-coated particles at an elevated temperature below 130°C in air was 10~40 times higher than that of the air-passivated particles.

Keywords: Powder processing; Iron; Nanocrystalline materials; Chemical vapor condensation; Polymer coating

1. 서 론

최근 고밀도 자기기록매체, 고성능 밀봉재 및 자기 공명 조영제용 원료 분말로 사용되는 나노 자성 분말의 합성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁾. 이러한 분야에 있어서 종래의 경우, 초미립 마그네타이트(Fe_3O_4) 분말이 주로 적용되어 왔으나, 최근 자기적 특성이 더욱 우수한 금속 철 나노분말을 화학기상응축공정(Chemical Vapor Condensation, CVC)으로 합성하여 적용하고자 하는 연구가 활발히 시도되고 있다²⁾.

화학기상응축 공정에 의한 철 나노분말의 합성은, 철 성분을 함유한 금속유기물 전구체를 기화시켜, 아르곤 등의 이송가스와 함께 고온으로 가열된 반응기로 이송시킨 후, 전구체 분자로부터 철 원자를 유리

및 응축시킴으로써 수~수십 nm 크기의 철 나노입자로 제조된다. 한편, 합성된 금속 철 나노분말이 대기 중에 갑자기 노출되면 폭발의 위험이 있기 때문에, 분말 회수 전 챔버 내로 미량의 산소를 주입시켜 합성 분말의 표면을 대기 중 안정상인 산화층으로 코팅시킨 후 회수하여야 한다. 순철의 최대 자화치는 약 225 emu/g로써 철산화물 대비 약 3배 높은 값을 가지므로 철 산화물에 비해 다양한 분야에 응용이 가능하며, 크게 향상된 특성을 얻을 수 있으나, 이러한 인위적 산화층 형성은 순철의 고유한 자기적 특성을 저해하는 요인이 되어 왔다³⁾.

따라서 본 연구에서는, 철 고유의 자기적 특성을 확보하고, 또한 분말 회수 시 폭발의 위험을 방지하기 위한 방안으로써 철 나노분말에 비자성체인 고분자 코팅을 시도하였다. 이를 위하여, 코팅 용액을 챔

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-280-3524; E-mail : ldw1623@kmail.kimm.re.kr]

버 내의 반응기 끝단에 위치시키고, 반응기에서 형성된 철 나노입자가 챔버로 분사될 때 바로 코팅 용액 내에 장입되도록 유도하였으며, 얻어진 고분자 코팅 분말과 산화성 분위기에 노출시켜 표면 산화층을 형성시킨 분말에 대해 미세조직, 산화 저항성 및 자기적 특성을 비교·분석하였다.

2. 실험방법

본 연구를 위해 사용된 전구체는 약 116°C의 기화 온도를 갖는 Iron Pentacarbonyl($\text{Fe}(\text{CO})_5$)을 사용하였다. 전구체는 150°C의 기화용기(bubbler, 내경 50 mm, 높이 100 mm)에서 기화된 후, 100 ml/min의 유속을 갖는 고순도 아르곤 이송기체와 함께 600°C로 유지된 반응 관상로(내경 50 mm, 길이 400 mm)로 통과시켰다. 반응로 내에서 전구체는 분해되어 철 나노입자를 형성하며, 형성된 철 나노입자는 아르곤 분위기로 보호된 챔버(내경 500 mm, 높이 400 mm) 내로 분사시켰다. 이후, 챔버 내로 $\text{Ar}+3\%\text{O}_2$ 가스를 2시간 동안 흘려줌으로써 합성 철 분말 표면에 산화층을 형성시킨 후 분말을 회수하였다.

나노 철 분말표면에 고분자 층을 형성하기 위한 코팅층 물질은, 금속 표면층의 산화억제 효과가 크고 또한 표면층과의 흡착력이 우수한 Hexadecanethiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$)로 선정하였다⁴⁾. 이 고분자 3 mM을 함유한 에탄올 용액 2 L를 챔버 내부에 장착하였으며, 위에서 언급한 동일 공정에서 제조되는 철 나노 분말이 챔버로 분사될 때 고분자 용액 내로 낙하할 수 있도록 장치를 제작하였다. 용액 내에 장입된 분말은 에탄올로 수 차례 세척한 후, 질소 분위기에서 건조시켜 최종 분말을 회수하였으며, 얻어진 분말의 미세구조는 투과전자현미경(JEOL 2000SF2)으로 관찰하였으며, X선 회절분석기(RIKAKU R-2000)를 이용하여 합성된 분말의 상을 분석하였다. 또한 제조된 분말의 자기적특성은 진동시료자속계(LAKESHORE 7407)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

기화용기에서 기화된 전구체($\text{Fe}(\text{CO})_5$) 증기분자는 아르곤 이송기체에 의해 600°C로 유지된 반응기로 이송되어 Fe와 CO 기체로 분해된 후, 증기 상태의

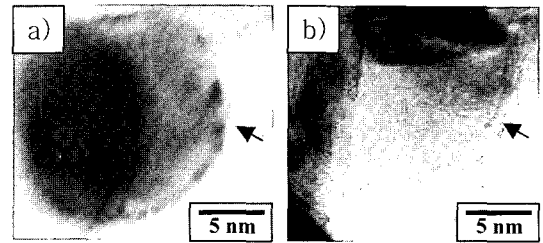


Fig. 1. TEM images of the surface layers in (a) surface oxidized and (b) polymer coated iron nanopowders.

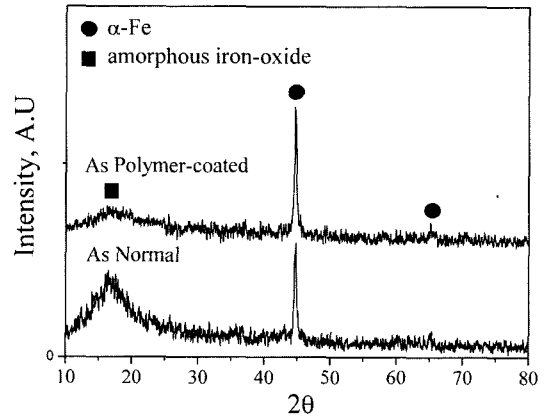


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of iron nanopowders synthesized through a surface oxidation process and a polymer coating process.

철 원자는 반응로 내에서 응축되어 철 나노 입자를 형성하여 이후 챔버로 분사된다.

그림 1에는 분사된 철 나노분말을 $\text{Ar}+3\%\text{O}_2$ 산화성 기체에 노출시켜 분말 표면에 산화층을 형성시킨 분말과 고분자 코팅 처리한 분말에 대해 관찰한 TEM 미세조직을 나타내었다. 일반 분말의 경우 산화층의 두께가 약 2 nm의 단층으로 관찰되는 반면, 고분자 처리된 분말의 경우는 표면 요철의 형성과 함께 다층 구조를 나타내고 있다. 고분자 처리한 분말의 표면 요철부는, 피복된 고분자 층이 TEM 관찰시 전자빔에 의해 기화되거나 혹은 손상을 입어 얻어진 조직으로 사료되었다. 상기 관찰된 각 분말에 대해 X선 회절기를 이용하여 상분석한 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에서와 같이, 두 분말 모두 $\alpha\text{-Fe}$ 상을 보여주고 있다. 2θ 가 20° 이하에서 넓은 폭의 피크를 관찰할 수 있는데, 이는 입자 표면에 형성된 비정질 철 산화층(Fe_2O_3 또는 Fe_3O_4)에 기인한 것으로

Table 1. Comparison of sizes, chemical compositions, and magnetic properties measured in normal and polymer-coated iron nanopowders

Sample	Fe core size (nm)	Chemical composition (wt%)			Calculated oxide shell thickness (nm)
		C	S	O	
Surface oxidized	17	0.42	0	13.6	3.4
Polymer coated	15	16.10	2.20	4.21	0.3

판단된다⁵⁾. 여기서, 고분자 코팅된 분말의 경우에서 나타난 비정질상 회절강도가 상대적으로 작은 것을 알 수 있는데, 이는 목표했던 고분자 층이 효과적으로 피복되어 철산화층의 형성이 크게 억제되었기 때문이다. 이를 확인하기 위하여 얻어진 각 분말에서 화학성분 분석을 수행하였으며 그 결과를 표 1에 나타내었다. 성분분석 결과를 볼 때, 고분자 처리한 분말의 경우 코팅용액의 주 성분인 탄소와 황 성분이 상당량 분석되었고 산소농도는 표면 산화시킨 분말에 비해 현격히 낮음을 알 수 있다. 나노 철 분말의 산화층은 주로 Fe₃O₄ 결정질 혹은 비정질-결정질 혼합체로 형성되는 것으로 알려져 있다⁵⁾. 따라서, 표 1에서 분석된 산소 농도가 표면 산화층, Fe₃O₄ 상에서 유래된 것으로 가정하면, 기준에 Fe-core의 평균크기를 알 수 있기 때문에, 이론적으로 산화층 두께의 계산이 가능하다. 계산된 산화층의 두께는 표면산화 분말과 고분자 코팅 분말에서 각각 3.4 nm와 0.3 nm로 계산되었다. 고분자 처리한 분말에서 분석된 미량의 산소농도는, 반응기에서 합성된 철 분말이 용액 내로 낙하하기 전 챔버내에 존재 가능한 미량의 산소와의 반응에 기인한 것으로 사료되었다.

얻어진 각 분말의 산화저항은 대기 중 열 중량 분석을 통하여 비교 가능하며, 그림 3에 그 결과를 나타내었다. 일반 분말의 경우, 온도 증가에 따라 표면 산화층이 점진적으로 형성됨으로써, 전체 무게가 계속적으로 증가하다가 125%로 포화됨을 알 수 있는데, 이러한 증가량은 순철이 Fe₃O₄로 상변태 되었을 때의 중량 증가량과 거의 일치한다. 한편, 고분자 처리한 분말의 경우에 있어서도 약 300°C까지는 중량 증가 현상을 보이고 있지만 그 이상의 온도에서 다시 하락하며, 특히 중량의 증가/감소를 반복하는 점을 주목할 수 있다. 이러한 현상은 산화에 의한 중량 증가와 표면 코팅층의 기화/증발에 의한 중량 감소가 주기적으로 교차하는 것으로 판단할 수 있다. 한편, 100~200°C 온도 범위 내에서, 각 분말

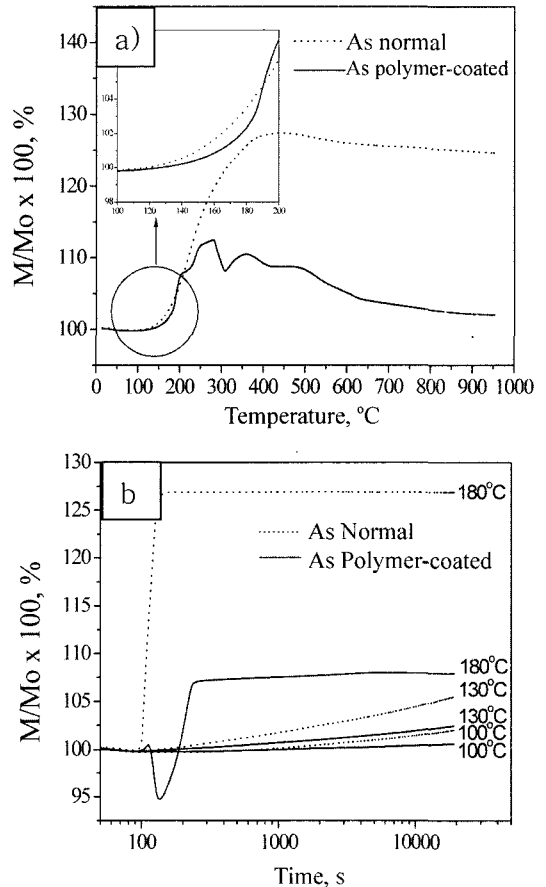


Fig. 3. Relative mass increase upon (a) heating with speed of 10°C/min., and (b) holding at various temperatures.

의 중량 증가 경향을 세밀히 비교해 볼 때(그림 3의 (a)), 고분자 코팅된 분말의 내산화성이 일반분말보다 상대적으로 높음을 알 수 있었다. 따라서, 이 온도 범위 내에서 각 분말의 항온 열 중량분석에 따른 내산화성 비교가 요구되었고 그 결과를 그림 3, b)에 나타내었다. 그림에서 볼 때, 180°C의 비교적 높은 온도의 경우, 일반 분말은 수 초 내에 빠른 속도로 Fe₃O₄로 모두 산화됨을 알 수 있고, 고

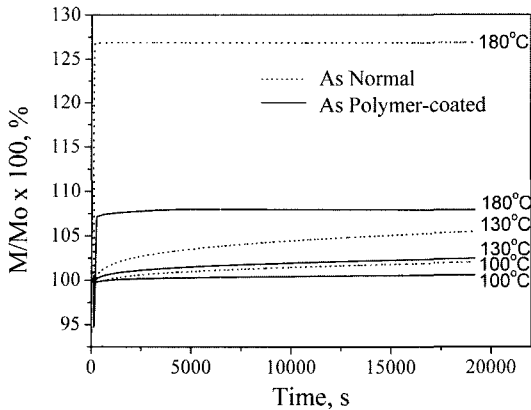


Fig. 4. Changed form for the X-axis in Fig. 3 (b) from the logarithmic scale to linear.

분자 처리한 분말의 경우, 코팅층 기화에 의한 급격한 중량 감소가 이루어진 직후 산화가 발생함을 알 수 있었다. 즉, 본 연구에서 사용한 코팅층 매질 (Hexadecanethiol)의 경우, 180°C에서는 산화억제 효과가 없음이 확인되었다. 한편 130°C와 100°C에서의 항온 중량 변화를 보면, 고분자 층이 금속 철의 산화를 막아주는 데 효과적인 역할을 하는 것으로 알 수 있다. 이러한 결과는 Hexadecanethiol 용액의 코팅층 보호 한계 온도가 160°C로 밝혀진 연구 보고와 잘 일치했다⁴⁾.

130°C 이하 온도 영역에서의 중량 증가 경향을 세밀히 관찰하기 위하여 그림 3(b)의 그래프에서 X 축을 대수형에서 선형으로 변환하여 비교한 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, 각 온도에서 유지시간에 따른 중량 증가 경향을 볼 때 전형적인 지수함수형태를 나타내고 있다. 즉, 이는 대기 중 산소가 코팅층을 투과하여 내부의 철과 접촉함으로써 철 산화물층의 두께를 점진적으로 증가시키는, 즉 코팅층 내부로의 산소원자의 확산 거동과 관련이 있음을 의미한다. 따라서 각 온도에서 얻어진 유지시간별 무게 증가량 수치를 이용하여, 유지시간별 철산화층의 중량과 두께의 계산이 가능하다. 최종적으로는 계산된 철 산화물 층의 두께 상승과 시간과의 관계를 구할 수 있으며, 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 유지시간 별 산화층의 두께 상승 관계는 직선 형태를 나타내고 있으며, 이는 앞에서 예측한 산화층 두께 증가 속도 식, $Y^2=Dt$ 방정식에서 두께 증가는 산소원자의 확산속도에 비례한

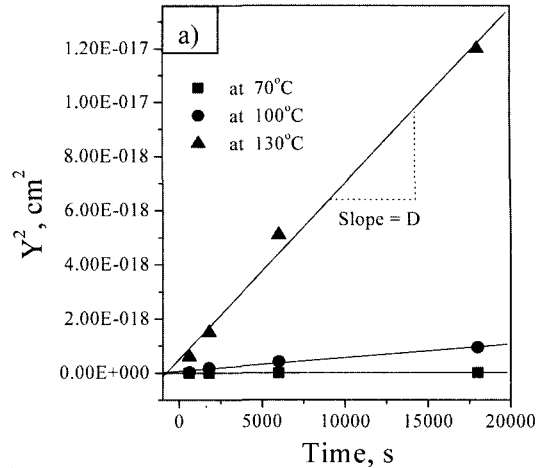


Fig. 5. Thickness changes in oxide layers by oxygen penetration during isothermal heat treatments at air atmosphere in (a) surface oxidized and (b) polymer coated iron powders.

Table 2. Diffusivities of oxygen penetration through oxide and polymer layers during isothermal holding at air atmosphere in produced powders

Sample	Diffusivity (cm ² /s)		
	70°C	100°C	130°C
Surface oxidized	4.9×10^{-24}	4.6×10^{-22}	2.8×10^{-20}
Polymer coated	5.9×10^{-25}	5.2×10^{-23}	6.5×10^{-22}

다. 여기서, Y는 형성된 철 산화층의 두께, D는 확산계수, 그리고 t는 반응시간이다. 즉, 그림 5로부터 직선의 기울기(확산계수)를 구할 수 있으며 그 결과를 표 2에 나타내었다. 표 2에서 알 수 있듯이, 고

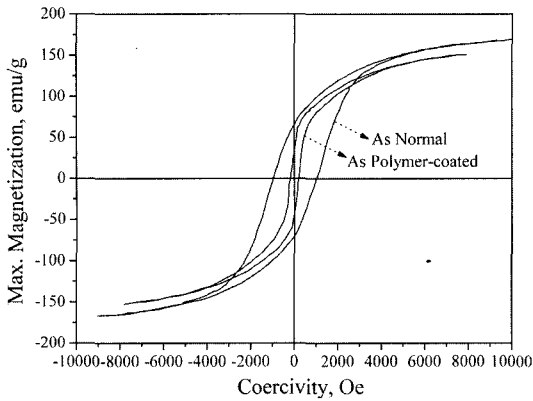


Fig. 6. Magnetic hysteresis loops measured in surface oxidized and polymer-coating treated iron nanopowders.

분자 처리된 분말의 경우 130°C에서의 산소 침투에 대한 확산계수는 일반 분말의 경우에 비해 43배정도 낮은 값을 갖고, 100°C에서도 약 10배 낮은 수치를 갖는다는 것을 알 수 있었다. 즉 고분자 코팅층 형성에 의해 130°C 이하의 온도에서는 일반 분말 대비 수십 배 가량의 높은 산화 저항력을 확보할 수 있음이 확인되었다.

그림 6은 일반분말과 고분자 코팅된 분말의 자기적 특성을 보여준다. 고분자 코팅된 분말의 최대 자화값은 147 emu/g으로서, 일반 표면 산화층 형성 분말의 특성(165 emu/g) 보다 다소 낮았다. 이는 고분자 처리한 분말의 경우 상당량의 비자성 코팅재가 존재하기 때문에, 단위 중량 당 최대자화를 낮춘 것이

다. 상대적으로, 일반 분말의 경우 비정질 철산화층 내에 상당량의 Fe₃O₄ 결정체가 존재하여 전체 단위 중량 당 자화치를 다소 높힌 것으로 예측되었다⁶⁻¹⁰. 일반 분말에 있어서 형성된 표면 산화층 내에, Fe₃O₄ 결정체 존재 여부를 확인하기 위하여 피스바우어 분석을 수행하였으며 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 표면 산화층이 형성된 일반 분말의 Fe₃O₄ 피크가 확연히 드러나 있는 반면, 고분자 처리 한 분말의 경우는 비교적 깨끗한 전형적인 α-Fe의 sextet형 피크를 보이고 있다. 한편, 고분자 코팅된 분말의 보자력은 약 200 Oe 수준인데 반해, 일반 분말의 경우 상대적으로 높은 보자력(1300 Oe)을 보여주고 있는데, 이러한 높은 보자력은 Fe₃O₄ 결정체의 고유 자기이방성 그리고 Fe₃O₄와 Fe 계면에서의 교환이방성에 기인한 것으로 사료되었다.

4. 결 론

화학적상응측법으로 합성된 나노 철 분말을 Hexadecanethiol 용액에 담그는 방법으로 고분자층이 형성된 철나노 입자를 제조하였다. 이러한 고분자 코팅 분말의 형성 본질은 TEM조직에서의 표면층 형태, 화학성분 분석 그리고 피스바우어 분석을 통해 확인되었다. 도포된 고분자 코팅층은 180°C의 온도에서는 빠른 속도로 기화되어 제거되므로 내부 철의 산화억제를 위한 보호역할을 못하지만, 130°C 이하의 온도에서는 일반 산화 코팅층 형성 분말에

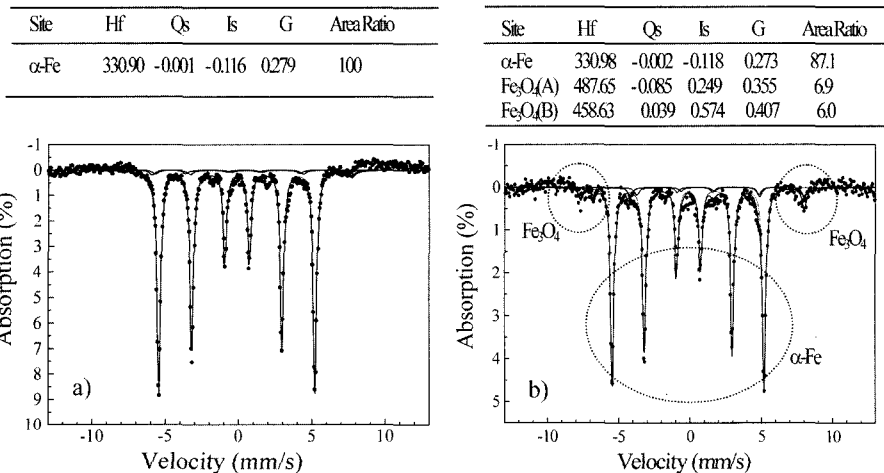


Fig. 7. Mossbauer spectra measured in (a) polymercoated and b) surface oxidized iron nanopowders.

비해 약 10~40배 가량의 우수한 산화 저항력을 나타내었다.

참고문헌

1. X. L. Dong, C. J. Choi and B. K. Kim: J. Appl. Phys., **9** (2002) 92.
2. C. J. Choi, O. Tolochko and B. K. Kim: Mater. Lett., **56** (2002) 289.
3. C. J. Choi, X. L. Dong and B. K. Kim: Scrip. Mater., **44** (2001) 2225.
4. M. M. Sung and Y. S. Kim: Bull. Korean Chem. Soc., **22** (2001) 748.
5. X. Q. Zhao, B. X. Liu, Y. Liang and Z. Q. Hu: J. Magn. Mater., **164** (1996) 401.
6. M. Hayashi, I. Tamura, Y. Fukano, S. Kanemaki and Y. Fujio: J. Phys. C, **13** (1980) 681.
7. M. Hayashi, I. Tamura, Y. Fukano and S. Kanemaki: Surface Sci., **106** (1981) 453.
8. M. C. A. Mathur, G. F. Hudson, R. J. Martin, W. A. McKinley and L. D. Hackett: IEEE Trans. Magn., **27** (1991) 4675.
9. X. Lin and L. Chen: J. Met. Trans., **22A** (1991) 2709.
10. M. Kishimoto, S. Kitahata and M. Amemiya: IEEE Trans. Magn., **22** (1986) 732.