

저압 초음파 분무 공정을 이용한 γ -Fe₂O₃ 나노입자의 합성

이창우 · 김순길 · 좌용호^a · 이재성*

한양대학교 금속재료공학과, ^a한양대학교 화학공학과

Synthesis of γ -Fe₂O₃ Nanoparticles by Low-pressure Ultrasonic Spraying

Chang-Woo Lee, Soon-Gil Kim, Yong-Ho Cho^a and Jai-Sung Lee*

Department of Metallurgy and Materials Science, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

^aDepartment of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

(Received January 8, 2007; Accepted February 2, 2007)

Abstract This study was focused on the optimization of low-pressure ultrasonic spraying process for synthesis of pure γ -Fe₂O₃ nanoparticles. As process variables, pressure in the reactor, precursor concentration, and reaction temperature were changed in order to control the chemical and microstructural properties of iron oxide nanoparticles including crystal phase, mean particle size and particle size distribution. X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) studies revealed that pure γ -Fe₂O₃ nanoparticles with narrow particle size distribution of 5-15 nm were successfully synthesized from iron pentacarbonyl (Fe(CO)₅) in hexane under 30 mbar with precursor concentrations of 0.1M and 0.2M, at temperatures over 800°C. Also magnetic properties, coercivity (H_c) and saturation magnetization (M_s) were reported in terms of the microstructure of particles based on the results from vibration sampling magnetometer (VSM).

Keywords : γ -Fe₂O₃ nanoparticles, Low-pressure ultrasonic spraying, Iron pentacarbonyl, Ferrimagnetism

1. 서 론

최근 의료 및 의약 분야에서는 보다 효과적이고 정확한 치료법의 개발과 질병의 조기진단을 위하여 자기공명영상(magnetic resonance imaging), 온열치료를 이용한 종양치료(hyperthermia tumor treatment), DNA 분리(DNA separation), 및 약물전달(drug delivery) 등과 같은 선도 분야에 많은 연구가 집중되고 있다. 이들 분야에서는 나노입자 가운데 특히, 외부자장에 대한 자화가 쉽게 일어나고 보자력이 0에 가까워 자성분산(magnetic dispersion)이 용이한 초상자성(superparamagnetism)의 γ -Fe₂O₃ 혹은 Fe₃O₄ 나노입자들이 주로 사용되고 있다. 초상자성은 입자의 미세구조와 결정크기 등에 많은 영향을 받기 때문에, 입자의 합성시 입자의 미세한 평균입도, 균일한 입도 분포, 그리고 고순도를 얻는 것과 입자의 응용시에도

응집도를 제어하여 초상자성을 지속적으로 유지하는 것이 무엇보다 중요하다.

이와 같은 산화철 나노입자를 합성하기 위한 여러 공정 가운데, 기상 내에서 전구체의 액적으로부터 원하는 금속 및 세라믹 나노입자를 제조할 수 있는 기상합성법에 많은 연구가 진행되고 있다¹⁻³⁾. 특히, 재료의 특성이 공정의 종류에 따라 크게 좌우되는 연구결과들이 보고 된 이후, 초음파 분무열분해 공정을 이용한, 다양한 단분산 나노입자의 합성에 대한 연구에 많은 관심이 집중되고 있다. 이는 초음파 발생장치로부터 액적의 미세화, 액적크기의 균일화가 가능하여 분말특성의 제어가 용이하다는 장점을 갖고 있기 때문이다.^{4,6)}

그러나 기존의 초음파 분무 공정은 반응이 상압에서 일어나고, 합성재료에 따른 분위기를 제공하기가 어려워, 산화물의 제조에 주로 이용되고 있다. 또한,

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-400-4054; E-mail : jslee@hanyang.ac.kr]

입자간 충돌에 따른 입자성장을 억제하기 위한 수단으로서 전구체의 농도를 통해 기상내 입자의 개수농도를 낮추어야 하기 때문에 대량생산을 위한 수율의 증가를 기대하기 어려운 단점이 있다. 따라서 미세구조의 제어를 통한 나노분말 특성의 변화를 유도하고 반응기 내에서의 입자거동을 예측하며 대량생산을 실현하기 위해서는 기존의 상업 공정의 단점을 극복하고 반응기 내에서 입자간의 응집 또는 성장을 최소화할 수 있는 저압조건에서의 초음파 분무공정이 필요하다.

이를 위하여 본 연구에서는 초음파 진동자를 이용한 전구체 액적 제조장치와 hot-wall reactor를 결합함으로써 균일한 크기분포를 갖는 전구체 액적으로부터 미세한 산화철 나노입자의 합성이 가능한 저압 초음파 분무공정을 개발하였다. 전구체로는 103°C의 낮은 끓는점을 가지고 있어 열분해가 용이한 iron pentacarbonyl을 사용하였고^{7,8)}, 공정변수로서 반응관 내 압력, 전구체 농도와 반응온도를 변화시켜 결정상, 평균입도 및 응집도 등의 입자특성을 제어하였다. 또한 입자의 미세구조와 분말특성간의 상관관계를 조사함으로써 분말재료의 특성과 공정조건을 최적화하기 위한 방안을 제안하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 산화철 나노입자를 합성하기 위한 저압 초음파 분무장치를 그림 1과 같이 제작하였다. 공정장치는 크게 세 부분으로, 진동수 1.77 MHz의

초음파를 이용해 전구체 액적을 발생시키는 기화부, 전구체의 열분해와 산화반응이 일어나는 반응부, 그리고 응축된 나노분말을 얻는 포집부로 구성하였다. 산화철 나노입자의 합성을 위한 전구체는 액상의 iron pentacarbonyl($\text{Fe}(\text{CO})_5$, Sigma-Aldrich Co., 99.9%)을 사용하였으며, 전구체 농도의 제어를 위하여 hexane에 용해시켜 0.1-0.5M의 범위에서 농도를 변화시켰다. 반응온도는 800-900°C 범위에서 변화시켰으며, 반응압력의 영향은 각각 30 mbar와 800 mbar의 조건에서 조사하였다.

기화기에서 초음파 진동자에 의해 발생된 전구체 액적은 수송기체인 He (1 lpm)에 의해 반응기 내로 유입된다. 반응기의 앞부분에서 전구체 액적은 열분해되어 Fe^{2+} 이온은 carbonyl 그룹들과 분리된다. 동시에 반응기로 유입되는 반응기체인 O_2 (2 lpm)와의 산화반응과 입자간 합체과정을 거쳐 산화철 나노입자가 형성된다. 합성된 나노입자는 상온으로 유지된 반응기 뒤쪽의 포집부에 응축되어 특성분석에 사용되었다.

분말의 특성평가에 있어서 결정상과 평균결정크기는 X-선 회절분석기(XRD)를 이용하였으며, 입자의 형상, 평균입도 및 응집도 등의 미세구조적 특성은 투과전자현미경(TEM)을 통하여 관찰하였다. 산화철 나노입자의 자기적 특성으로서 보자력(coercivity, H_c)과 포화자화(saturation magnetization, M_s) 값들은 진동시료자력계(VSM)를 이용하여 측정하였다. 마지막으로 액상전구체의 표면장력은 동적 접촉각 측정기(DCA, dynamic contact angle analyzer)를 이용하여 측정하였다.

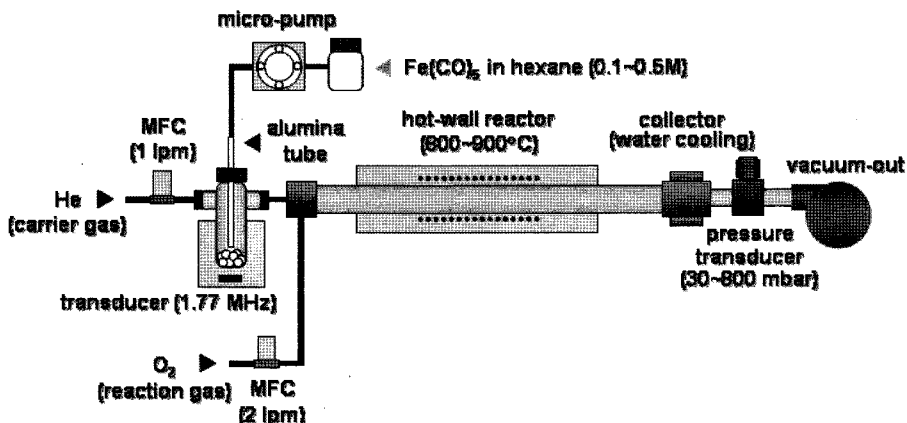


Fig. 1. Schematic of low-pressure ultrasonic spray pyrolysis process combined with hot-wall reactor.

3. 결과 및 토의

3.1. 반응관내 압력에 따른 분말특성

그림 2는 900°C와 0.5M의 일정한 반응온도와 전구체 농도 조건에서 반응관내 압력에 따른 각 산화철 나노분말 시편의 TEM 미세구조를 나타내고 있다. 그림 2(a)와 같이, 30 mbar의 낮은 압력에서 합성된 산화철 나노입자는 15 nm의 평균입도를 나타내었고, 10-30 nm의 좁은 입도분포를 갖는 것을 알 수 있었다. 이와는 반대로, 상압에 가까운 800 mbar의 압력에서 합성된 산화철 나노입자의 경우에는 50 nm의 평균입도에도 불구하고 10-100 nm 범위의 넓은 입도분포를 나타내었다(그림 2(b)).

산화철 나노분말에 대한 XRD 패턴으로부터 상분석을 실시한 결과, 30 mbar의 낮은 압력조건에서 합성된 나노분말은 순수한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상으로 이루어져 있었으며(그림 3(a)), 800 mbar에서 합성된 나노분말은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상과 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상이 혼재되었음을 알 수 있었다(그림 3(b)). 이와 같이 반응관내 압력에 따라 나노분말의 결정상과 미세구조에 차이가 나타나는 이유는 반응기 내에서 핵생성 및 성장과 관련된 입자의 거동이 압력에 의해 크게 영향을 받기 때문이다. 특히, 압력이 증가하면 반응기 내에서 입자간의 충돌율과 충돌속도, 그리고 입자의 체류시간이 증가하게 된다.⁹⁾ 이러한 경우에는 그림 2(b)에서와 같이, 비정상적으

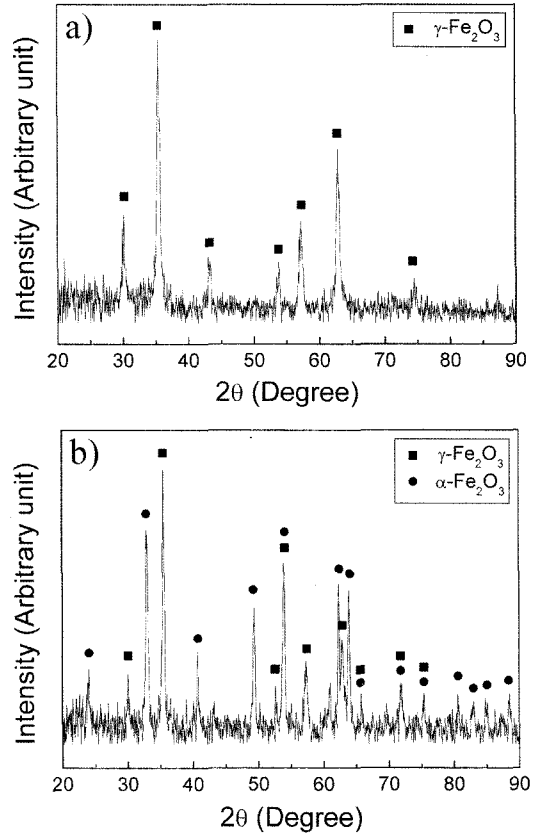


Fig. 3. XRD patterns of iron oxide nanopowders synthesized at the pressure of a) 30 mbar and b) 800 mbar and 900°C.

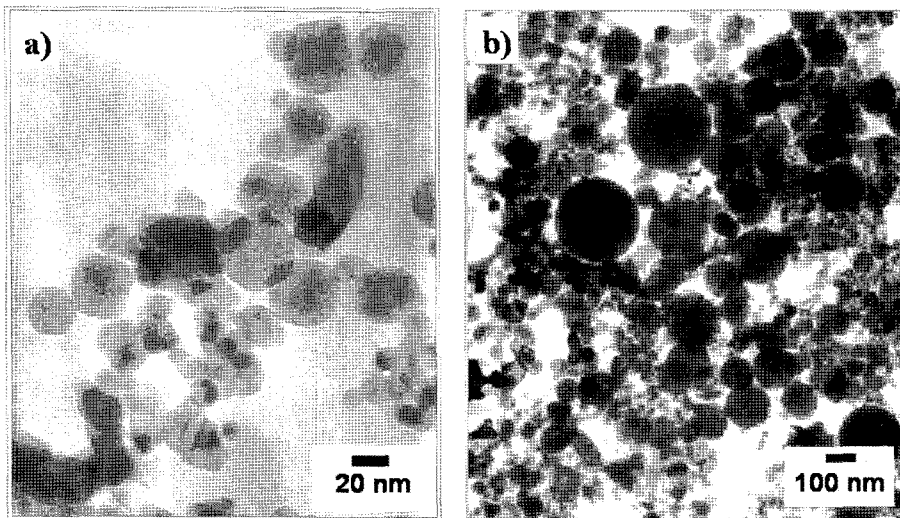


Fig. 2. TEM micrographs of iron oxide nanoparticles synthesized at the pressure of a) 30 mbar and b) 800 mbar and 900°C.

로 성장한 조대한 입자들의 수가 증가하게 되고 응집체들이 형성이 활발하게 일어나게 되어 산화철 나노분말의 평균입도가 증가하게 된다. 기상합성 공정에서 나노입자의 결정상은 입자의 크기에 많은 영향을 받게 된다. 즉, 일정한 온도와 압력 조건에서 생성되는 입자의 입계핵 크기는 이론적으로는 동일하나 반응관내 압력이 증가하는 경우에는 단위부피내 입자의 개수농도와 입자간의 충돌속도가 증가하기 때문에 다양한 체류시간 만큼이나 입도분포가 넓어진다.¹⁰⁾ 따라서 반응기내 유체의 압력변화가 심한 800 mbar의 경우에는, 30 mbar에 비해 기체분자의 거동이나 유체의 흐름이 불안하여 반응기 내에서 다양한 결정상을 가진 나노입자들이 혼재할 가능성이 높다. 이로부터 미세한 결정크기와 균일한 입도분포를 갖는 단일상의 나노입자를 합성하기 위해서는 낮은 압력 조건에서 반응을 진행시켜야 함을 알 수 있었다. 이에 본 연구에서는 반응기의 부피, 펌프의 용량, 그리고 혼합기체(전구체, 수송기체 및 반응기체)의 유량을 고려하여 30 mbar를 최적의 압력조건으로 선택하였다.

3.2. 전구체 농도에 따른 분말특성

전구체의 농도는 반응기 내에서 생성입자의 과포화도, 단위부피내 입자의 개수농도, 그리고 입자의 평균자유경로(mean free path)에 많은 영향을 미치는 중요한 변수이다.^{11,12)} 이에 900°C와 30 mbar의 일정한 온도 및 압력조건에서 전구체 농도에 따른 여러 산화철 나노분말을 합성하였고, 각 분말시편의 XRD 패턴들을 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 각 시편들이 순수한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상의 전형적인 XRD 패턴을 나타내어 전구체의 농도와는 무관하게 모든 나노분말들이 순수한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. Scherrer식을 통하여 구한 분말의 평균 결정크기는 전구체 농도가 0.1M, 0.2M, 그리고 0.5M일 때, 각각 7 nm, 13 nm와 18 nm를 나타내었다.

XRD 결과로부터 30 mbar에서 900°C의 반응온도는 순수한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상이 안정적으로 형성되는 조건임을 알 수 있었다. 다만 고정된 반응압력으로부터 일정한 체류시간이 주어졌음에도 불구하고 평균 결정크기에 차이가 생기는 것은 체류시간을 제외한 모든 반응인자 즉, 과포화도, 충돌속도와 충돌률이 모두 전구체의 농도에 영향을 받기 때문이다.¹³⁾ 대표적으로

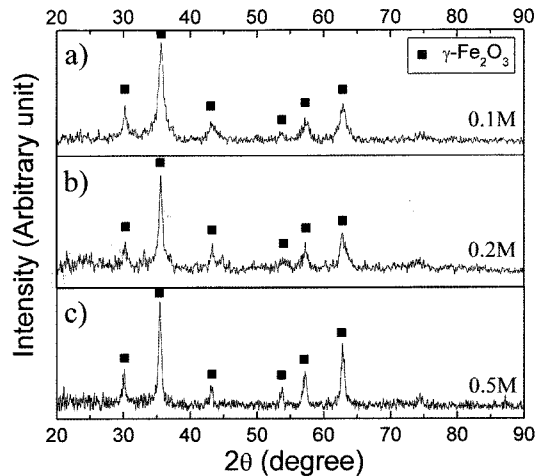


Fig. 4. XRD patterns of iron oxide nanopowders synthesized from iron pentacarbonyl dissolved in hexane under 30 mbar with concentration of a) 0.1M, b) 0.2M, and c) 0.5M at 900°C.

과포화도의 경우, 전구체 농도가 증가하면 응축핵이 입자로 성장할 수 있는 입계핵의 크기가 작아지므로 다량의 미세한 핵이 형성된다. 반면에 낮은 과포화도 조건에서는 큰 입도를 갖는 소량의 입자들이 형성된다. 체류시간의 경우, 전구체 농도가 증가할수록 감소하기 때문에 입자성장에 대한 기여가 크지 않음에도 불구하고, 산화철 단량체의 농도가 높고 입자간 평균자유경로가 짧아지므로 확산에 의한 입자성장이 보다 우세하게 나타난다.¹³⁾

그림 5의 TEM 미세구조는 이러한 전구체 농도에 따른 나노입자 미세구조의 변화를 잘 나타내고 있다. 그림에서 전구체 농도에 기인한 과포화도, 입자의 개수농도, 충돌률 및 충돌속도의 증가로부터 나노입자의 평균입도가 증가하였음을 분명하게 볼 수 있다. 특히 평균입도 증가에 따른 입자 개수의 감소로부터 입자의 형성이 합체과정에 기인한 것임을 알 수 있다. 각 농도에 대한 나노입자의 미세구조 분석결과, 농도가 0.1M, 0.2M, 그리고 0.5M일 때 평균입도는 각각 10 nm, 15 nm, 그리고 19 nm였으며, 이는 XRD 결과에서 얻은 평균결정크기와 매우 유사한 결과임을 알 수 있다. 입자의 형태는 0.1M과 0.2M의 경우 거의 둥근 형태를 나타내고 있으나, 0.5M의 조건에서는 각진 모양의 입자들이 형성되어 입자형성의 과정에서 합체과정이 활발하게 일어났음을 알 수 있다.

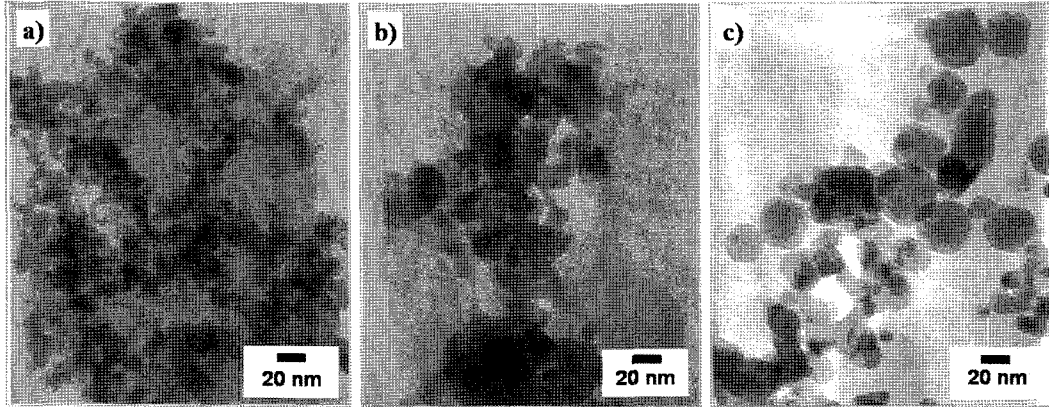


Fig. 5. TEM micrographs of iron oxide nanoparticles synthesized from iron pentacarbonyl dissolved in hexane under 30 mbar with concentration of a) 0.1M, b) 0.2M, and c) 0.5M at 900°C.

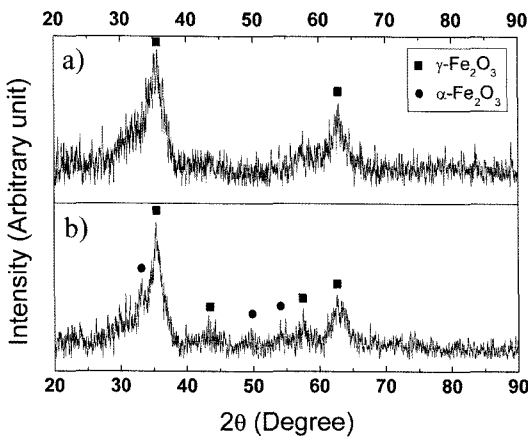


Fig. 6. XRD patterns of iron oxide nanopowders synthesized at 800°C and precursor concentration of a) 0.1M and b) 0.2M.

초음파를 이용하여 전구체의 액적을 생성하는 본 연구의 경우, 전구체의 농도는 생성되는 산화철 입자의 단량체(monomer)의 크기를 결정하게 되므로 반드시 신중하게 고려해야할 공정변수가 된다. 특히 전술한 여러 결과로부터 전구체 농도에 의한 입도의 제어가 가능하고 30 mbar의 저압조건으로부터 유도된 전구체와 반응가스간의 빠른 반응이 입자의 성장을 억제하고 용매/용질의 빠른 공급을 가능하게 함을 확인할 수 있었다.

3.3. 반응온도의 영향

전구체의 농도가 0.1M과 0.2M일 때, 일정한 압력 조건(30 mbar)에서 반응온도를 800-900°C의 범위에

서 변화시키면서 합성한 분말의 XRD 분석결과, 800°C에서 합성한 나노분말은(그림 6), 900°C 분말시편(그림 4)에 비해 결정성이 떨어지는 것을 알 수 있었다. 이는 800°C에서 합성된 나노입자의 경우, 입자간 충돌 혹은 응집에 의한 입자성장의 영향을 적게 받게 되므로 입자의 평균입도가 900°C의 경우보다 작고 이에 따른 입자의 자유계면 면적이 증가하였기 때문으로 해석된다.

그림 7의 TEM 분석결과에서는 전구체의 농도가 각각 0.1M과 0.2M일 때, 800°C에서 합성한 나노입자의 미세구조를 나타내고 있다. 미세구조 분석결과, 이들 나노입자들의 평균입도는 전구체 농도가 0.1M과 0.2M일 때 각각 5nm와 8nm를 나타내었고, 두 시편의 입도분포가 매우 좁은 것을 볼 수 있었다. 상기의 결과로부터 본 공정의 경우, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노입자를 합성하기 위한 온도는 최소한 800°C 이상의 온도가 유지되어야 함을 알 수 있었다. 그러나 온도증가에 따른 입자성장의 가능성, 입자의 결정상 그리고 평균 결정크기를 고려할 때, 900°C가 보다 효과적인 온도 조건임을 알 수 있었다.

3.4. 자기적 특성

일정한 압력 조건에서 반응온도와 전구체의 농도에 따른 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노분말의 자기적 특성을 표 1에 나타내었다. 먼저 보자력의 경우, 반응온도와 전구체의 농도가 낮을수록 분말의 보자력 값이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 반응온도와 전구체의 농도가 입자의 크기에 많은 영향을 미치는 것을 말해

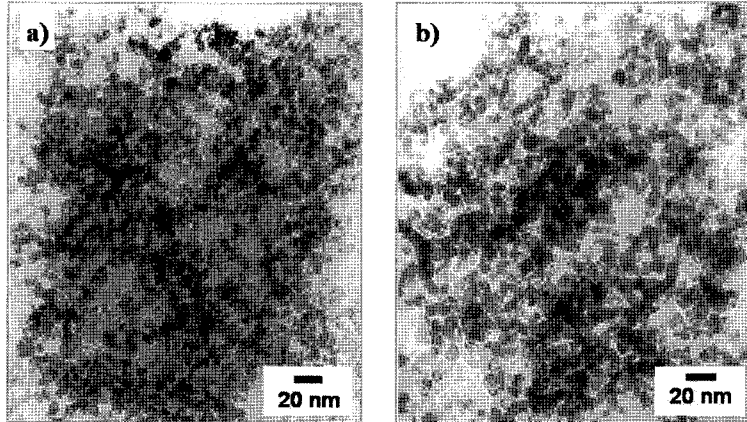


Fig. 7. TEM micrographs of γ -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized by low-pressure ultrasonic spraying using precursor with concentration of a) 0.1M and b) 0.2M at 800°C

Table 1. Magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanopowders synthesized at various temperature and concentration conditions in the ultrasonic spray pyrolysis, represented by coercivity and saturation magnetization.

Temperature (°C)	Concentration (M)	Coercivity (H _c , Oe)	Saturation magnetization (M _s , emu/g)
800	0.1	44.3	11.3
	0.2	44.7	12.5
900	0.1	58.8	24.4
	0.2	89.9	26.1

주는 결과라 할 수 있다. 그러나 기존의 연구보고와 비교해볼 때, 40 Oe 이상의 보자력은 페리자성 (ferrimagnetism)에 속하는 자기적 특성이라 할 수 있다. 자성 나노입자의 응집이 보자력에 매우 큰 영향을 미치는 사실을 고려해 볼 때, 본 연구에서도 입자의 평균결정크기가 10 nm미만으로 매우 미세함에도 불구하고 입자간의 활발한 응집으로 높은 보자력 값을 얻은 것을 알 수 있었다. 특히, 그림 5와 그림 7의 TEM 미세구조에서 조대하게 성장한 입자의 흔적을 발견할 수 없는 점으로 볼 때, 입자의 비정상적인 조대화보다는 비표면적을 감소시키기 위한 입자간의 결합이 전체입자의 응집을 주도하는 것을 알 수 있었다.

포화자화 값의 경우, 입자의 크기와 입자의 결정성에 많은 영향을 받기 때문에 반응온도와 전구체 농도가 낮을수록 감소하는 것을 알 수 있었다. 특히,

기존 벌크 γ -Fe₂O₃의 자화값(60~80 emu/g)을 고려해 볼 때,^{14,15)} 30 emu/g 미만의 낮은 값들은 넓은 면적을 갖는 자유계면에 의해 얻어진 나노입자의 전형적인 자기적 특성임을 확인할 수 있었다.¹⁶⁻¹⁸⁾

4. 결 론

기존 초음파 분무공정에서의 액적발생 장치와 hot-wall reactor를 결합하여 저압에서의 γ -Fe₂O₃ 나노입자의 합성과 공정의 최적화를 성공적으로 수행하였다. 반응온도 800°C와 900°C 조건에서, 공정변수인 반응압력과 전구체 농도가 감소함에 따라서 10 nm 미만의 평균입도와 5-15 nm의 좁은 입도분포를 갖는 순수한 γ -Fe₂O₃상의 산화철 나노입자가 합성되었다. 30 mbar의 저압조건에서 생성된 균일한 크기의 미세한 액적으로부터 합성된 γ -Fe₂O₃ 나노입자는 입도가 감소할수록 보자력과 포화자화 값이 감소하여 전형적인 페리자성을 나타내었다. 상기한 결과들로부터, 저압 초음파 분무 공정을 이용한 나노입자의 합성에 대한 공정변수와 분말특성간의 상관관계와 공정 최적화에 대한 이론적인 예측이 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 나노핵심기술개발 사업의 일환인 고기능성 나노분말소재 핵심기술 사업의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. K. Wegner and S. E. Pratsinis: Powder Technol., **150** (2005) 117.
2. H. Ago, S. Ohshima, K. Tsukuagoshi, M. Tsuji, and M. Yumura: Current Appl. Phys., **5** (2005) 128.
3. R. Bandyopadhyaya, A. A. Lall, and S. K. Friedlander: Powder Technol., **139** (2004) 193.
4. Jong-Heun Lee, Hyoung-Jin Cho, and Soon-Ja Park: J. Korean Ceram. Soc., **28** (1991) 831.
5. H. B. Heo and K. C. Shin: J. Korea Assoc. Cryst. Growth, **4** (1994) 178.
6. Hee-Bong Kim, Jong-Heun Lee, and Soon-Ja Park: Korean J. Mater. Res., **5** (1995) 905.
7. International Chemical Safety Cards (ICSC) # 0168, <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0168.html>
8. Materials Safe Date Sheet (MSDS), Sigma-Aldrich (2006), <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/481718>.
9. C. W. Lee, D. Y. Maeng, J. H. Park, J. H. Yu, J. S. Lee, C. K. Rhee, and W. W. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **10** (2003) 275.
10. W. C. Hinds: Aerosol Technology, John Wiley and Sons Inc., New York (1982) 254.
11. S. Sivaram: Chemical Vapor Deposition, Van Nostrand Reinhold International, Thompson Publishing Inc., New York (1995) 14.
12. G. V. Samsonov: The Oxide Handbook, 2nd Ed., Plenum Data Company, 1982, New York, 150.
13. C. W. Lee, J. H. Yu, S. S. Im, S. H. Yun, J. S. Lee, and Y. H. Choa: Korean J. Mater. Res., **13** (2003) 328.
14. R. M. Cornell and U. Schwertmann: The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses, VCH Publishers, New York (1982).
15. B. D. Cullity: Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley, Reading, 1972, MA, 201.
16. Z. X. Tang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, and G. C. Hadjipanayis: J. Appl. Phys., **69** (1991) 5279.
17. S. Kirusu, T. Ido and H. Yokoyama: IEEE Trans. Magn., **23** (1987) 3137.
18. L. Asenjo and J. Tejada: Appl. Phys. A, **74** (2002) 591.