

2단계 반응에 의한 마그네타이트 나노입자의 제조

신대규 · 류도형*

요업(세라믹)기술원 나노소재팀

Preparation of Magnetite Nanoparticles by Two Step Reaction

Dae-Kyu Shin and Doh-Hyung Riu*

Nano Materials Team, KICET (Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology),
Seoul, 153-801, Korea

(Received March 18, 2008; Accepted April 17, 2008)

Abstract Nano magnetite particles have been prepared by two step reaction consisting of urea hydrolysis and ammonia addition at certain ranges of pH. Three different concentrations of aqueous solution of ferric (Fe^{3+}) and ferrous (Fe^{2+}) chloride (0.3 M-0.6 M, and 0.9 M) were mixed with 4 M urea solution and heated to induce the urea hydrolysis. Upon reaching at a certain pre-determined pH (around 4.7), 1 M ammonia solution were poured into the heated reaction vessels. In order to understand the relationship between the concentration of the starting solution and the final size of magnetite, in-situ pH measurements and quenching experiments were simultaneous conducted. The changes in the concentration of starting solution resulted in the difference of the threshold time for pH uprise, from 1 hour to 3 hours, during which the akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$) particles nucleated and grew. Through the quenching experiment, it was confirmed that controlling the size of $\beta\text{-FeOOH}$ and the attaining a proper driving force for the reaction of $\beta\text{-FeOOH}$ and Fe^{2+} ion to give Fe_3O_4 are important process variables for the synthesis of uniform magnetite nanoparticles.

Keywords : Nano magnetite, Urea decomposition, Co-precipitation, Akaganeite

1. 서 론

마그네타이트(magnetite, Fe_3O_4)는 우수한 전자기적 특성과 화학적 특성을 가지고 있기 때문에 저장매체, MRI 조영제, 자성유체, 약물전달체, 센서, 촉매 등으로 응용이 가능하다[1-5]. 의료용으로 자성나노입자를 활용하기 위해서는 인체에 해로울 수 있는 유기체열의 분산제를 이용하지 않으며 분산성이 우수하고 입자크기가 잘 제어된 10 nm-50 nm 정도의 자성나노입자의 제조 방법이 필요하며, 주로 ferrous 이온 (Fe^{2+})와 ferric 이온 (Fe^{3+})을 NaOH, NH_4OH 와 같은 알칼리제로 공침시키는 방법, 요소 (urea)의 가수분해를 이용하는 방법과 그 밖에 마이크로 에멀전 (microemulsions)법의 방법으로 제조되어 왔다[5-8].

최근에는 유기용매에서 금속 프리커서를 열분해하여 단분산된 자성나노입자를 합성하는 방법도 보고되고 있다[9].

암모니아수 등을 침전제로 활용한 공침법과 요소의 가수분해를 이용한 균일침전법이 대표적인 수계 합성법인데, 암모니아수를 침전제로 활용한 공침법으로는 10 nm 이하의 초상자성 나노 magnetite가 용이하게 얻어지지만 입자크기와 분산도의 제어가 용이하지 않다. 외부로부터 암모니아수를 투입하면 반응기내의 pH가 6 이상으로 순간적으로 증가한다. 순간적인 pH의 증가는 빠른 magnetite의 형성을 유도하게 되는데, 빠르게 입자의 핵이 형성되면서 입자생장의 구동력이 일시에 해소되어 10 nm 이상의 자성 입자를 제조하기 어렵다. 한편, 이를 고온에서 수열

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-3282-2497; E-mail : dhriu15@kicet.re.kr]

처리하거나 반응시간을 길게 유지하여도 자성입자의 크기를 균일하게 성장시키는 것은 어렵다[10-12].

한편, 요소의 가수분해를 이용하여 자성입자를 제조하는 공정은 Matsuda에 의해 화학반응에 대한 연구가 행해졌다[13]. Fe^{2+} 이온, Fe^{3+} 이온 및 요소를 포함한 수용액을 가열하면 처음에 황갈색의 맑은 용액이 온도상승과 동반하여 황갈색으로 탁하게 되며 β -FeOOH 가 형성되고 다시 가열을 계속하면 1.5-2 시간에 이 황갈색침전물은 흑색으로 변화한다. 이 단계에서 β -FeOOH는 Fe_3O_4 로 변화하며 통상 pH 5.0에서 Fe_3O_4 를 얻는 것이 가능하다. 그러나 1.5-2 시간에 β -FeOOH 가 Fe_3O_4 로 상전이하는 과정에서의

반복적인 핵형성과 성장에 따라서 초기 생성된 Fe_3O_4 의 성장이 일어남에 따라서 입도분포가 넓게 형성된다. 요소의 가수분해를 이용한 균일침전법으로는 50 nm 이상의 큰 사각형의 magnetite가 얻어지는 것이 일반적이다(그림 1(a)).

수계 반응조건에서 Fe^{3+} 이온은 가수분해(hydrolysis)와 중합(polymerization) 반응을 하게 된다[10]. 염소계 수용액에서는 고상의 akaganeite가 형성되어 마그네타이트의 모체(precursor)가 되고, 이 후 단계에서 수용액의 pH가 5-6 이상인 조건에서 이 akaganeite는 Fe^{2+} 이온과의 반응에 의해 마그네타이트가 형성된다[10-11].

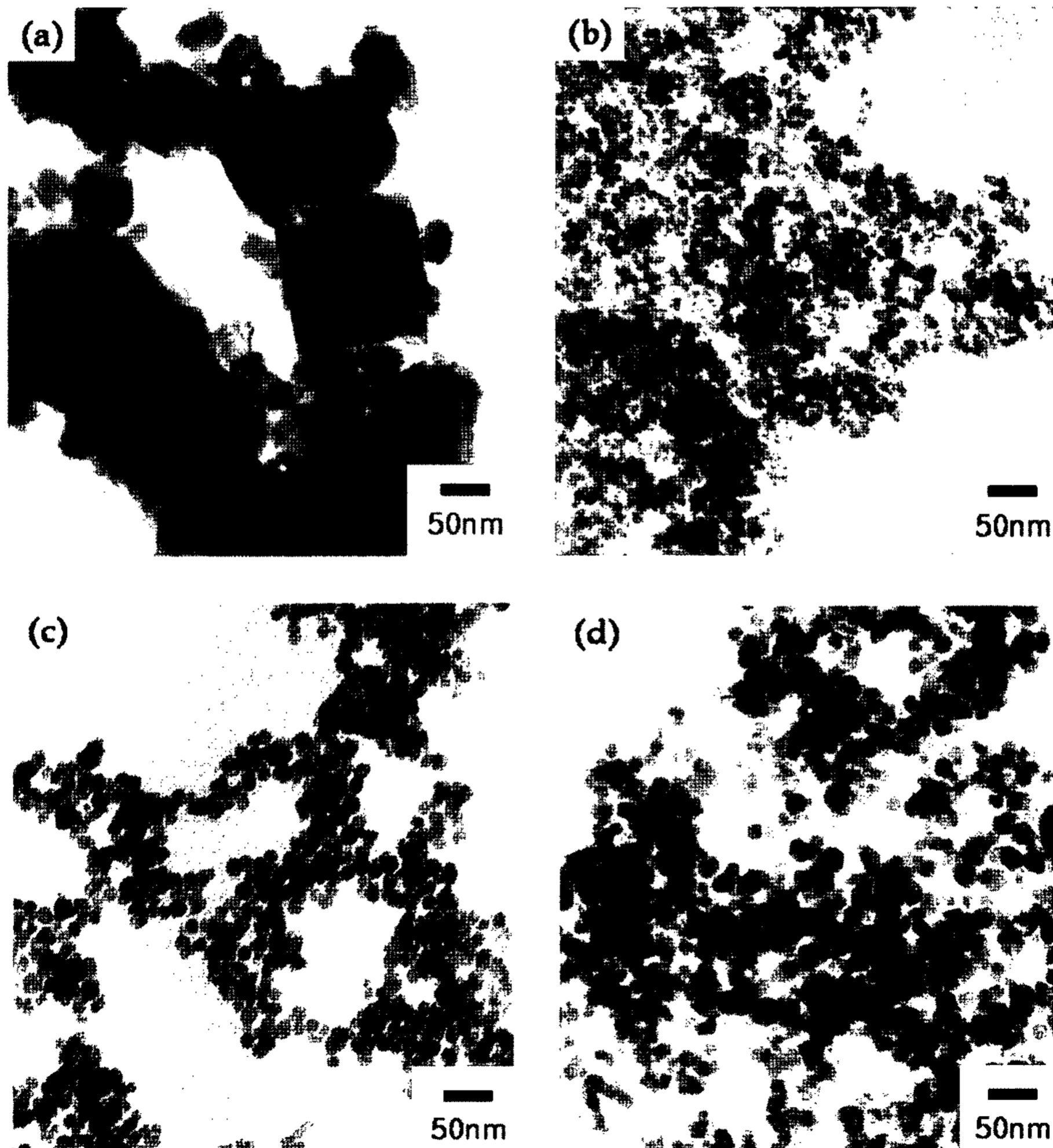


Fig. 1. TEM micrograph of magnetite nanoparticle prepared by (a) homogeneous precipitation using urea, (b) co-precipitation using ammonia only, (c) accelerated co-precipitation using ammonia and urea and (d) accelerated co-precipitation using TMAOH and urea [14].

본 연구자들은 요소의 가수분해에 의해 pH가 상승하여 Fe_3O_4 로의 전이가 시작되려고 하는 정확한 시점의 pH를 추적하여 이 시점에서 외부로부터 고농도의 암모니아수를 투입함으로써 일시에 전이를 완료하여 균일한 크기의 Fe_3O_4 의 합성이 이루어지도록 하여 수계용매를 사용하는 방법으로 20 nm의 균일한 크기의 자성나노입자의 합성을 보고한 바 있다[14]. 반응 용액의 pH의 변화를 연속적으로 기록하여 반응 단계를 추적하고 특정한 pH 조건에서 외부로부터 침전제를 투입하여 마그네타이트 핵형성의 구동력을 급격하게 제공함으로써 균일한 크기의 나노자성입자를 제조할 수 있었다. 이 공정은 초기 $\beta\text{-FeOOH}$ 의 크기를 균일하게 안정화시키는 공정과 이후 일시에 외부로부터 암모니아수를 투입하여 pH를 급격하게 변화시키는 방법을 병용하여 균일침전법과 공침법을 조합한 새로운 합성법이다. 다양한 방법을 이용하여 본 연구실에서 합성한 나노자성분말의 투과전자현미경 사진을 그림 1에 나타내었다[14]. 같은 농도의 출발 원료를 사용하여 합성하더라도 합성방법에 따라서 생성된 입자의 모양과 크기 및 크기분포가 크게 차이가 나는 것을 알 수 있다. 이러한 사전 연구를 통하여 우리는 마그네타이트 나노자성입자를 제조하는데 있어서, 특히, 최종 magnetite 단분산 미세입자를 얻기 위해서는 중간상인 akaganeite의 크기와 모양에 관한 반응조건을 찾는 것이 중요한 변수가 될 것으로 판단하였다.

따라서, 본 연구에서는 출발원료의 농도에 따른 용액의 반응온도 (80°C)에서의 pH를 지속적으로 측정하면서 pH 곡선에 의미있는 변화가 시작되는 지점에서 용액을 급냉하여 생성된 상을 분석하였다. 생성된 중간상인 akaganeite($\beta\text{-FeOOH}$)의 결정성 및 입자크기의 변화의 관찰을 통하여 magnetite의 생성반응과 균일한 크기의 magnetite 나노입자의 생성에 미치는 출발용액의 농도의 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

자성 나노입자를 합성하기 위해 mantle stirrer내의 500 ml 3구 플라스크에 4 M urea($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 98%, Aldrich) 300 ml와 함께 염화제일철 ferrous chloride ($\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98% Aldrich) 및 염화제이철 ferric chloride($\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%, Aldrich)을 1:2의 비로

첨가한 후 1 시간에 걸쳐 80°C 까지 서서히 가열하였다. 반응 중 산화를 방지하기 위해 N_2 가스를 흘려주었다. 이 때 urea의 가수분해에 따른 pH 변화는 pH 자동 측정장치를 이용해서 연속적으로 측정하였다. urea가 가수분해 되는 80°C 에서 유지하면 pH 5 이상의 조건에서 검은색 침전물이 형성되기 이전에 1 M로 희석한 NH_4OH (ammonium hydroxide)를 외부에서 급격하게 첨가하여 pH 8-10 조건에서 공침 반응시켜 마그네타이트 나노입자를 제조하였다.

한편, 용액의 농도에 따라서 반응의 중간에 형성되는 중간상인 akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$)의 크기와 최종 형성되는 magnetite의 크기와의 사이의 관계를 알아보기 위하여 초기 용액의 농도를 0.3-0.9 M로 각기 농도가 다른 용액을 제조하였다. 농도가 다른 용액에는 동일한 양의 요소를 첨가하여 요소의 분해에 따른 pH의 변화는 같은 정도의 변화가 일어나도록 하였다. 80°C 에서 유지하는 동안 pH의 변화를 지속적으로 관찰하면서 pH에 급격한 변화가 일어나려는 시점에서 용액의 전부를 교반중인 액체질소 안으로 급랭시켜서 반응을 정지시킨 후 이로부터 고상의 침전물을 필터링하고 건조한 후 이를 XRD 분석하고 TEM으로 관찰하였다.

합성 반응 중 입자의 산화를 막기 위해 모든 실험은 N_2 분위기에서 시행하였으며 물은 3차 증류수를 사용하였다. 반응 후 자석을 이용하여 자성나노입자들을 분리하면서 증류수 및 에탄올을 이용하여 반응 부산물을 씻어내었다. 수집된 시료 역시 산화를 막기 위해서 질소 분위기하 60°C 에서 충분히 건조한 후 XRD, TEM, VSM, 등을 이용해 특성분석을 하였다. 합성한 분말의 결정구조를 관찰하기 위해 Enraf-Nonius 사의 XRD(FR-150)를 사용하여 분석하였다. 또한 입자의 크기 및 모양은 FE-SEM(JEOL Co., JSM-6700F)과 TEM(JEOL Co., JEM-2000EX)을 이용하였다. 자성의 특성은 진동시료자력계(VSM, vibrating sample magnetometer)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발용액의 농도에 따른 반응용액의 pH의 변화

Fe^{2+} 이온, Fe^{3+} 이온 및 요소를 포함한 수용액은 처음에 황갈색의 맑은 용액이었다. 가열로 온도상승하면서 용액은 황갈색으로 변화하였다. 가열을 계

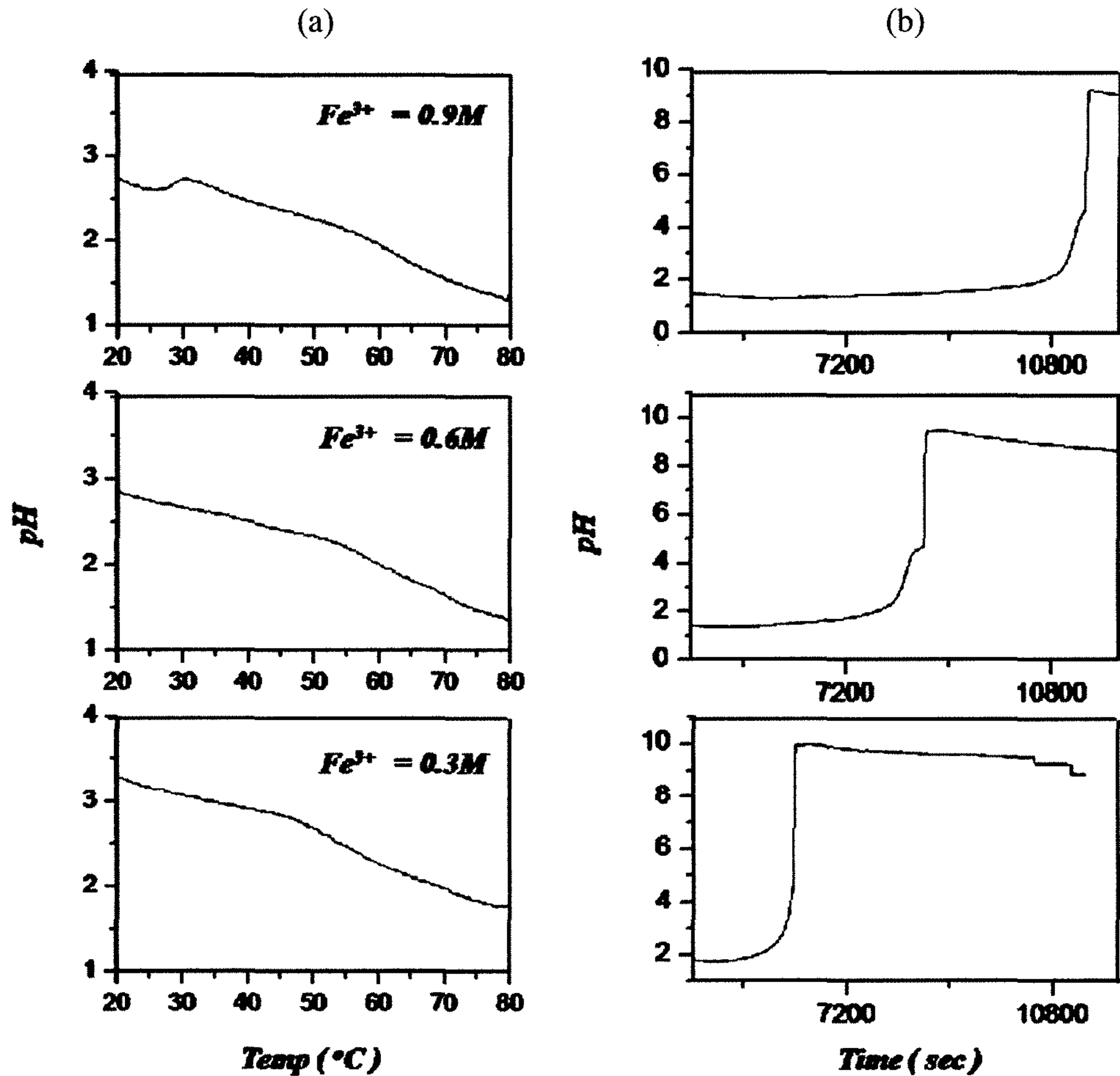


Fig. 2. pH change with the heating time of mixed solution of urea and ferric and ferrous chloride; The change of the pH depend on the concentration of starting solution.

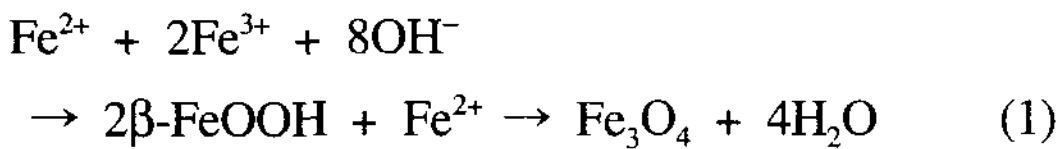
속하면서 반응의 진행에 따른 pH의 변화를 연속적으로 기록하였다. 그림 2에 각기 Fe^{3+} 이온의 농도가 0.3 M, 0.6 M, 0.9 M 농도인 3가지 용액의 가열시간에 따른 pH의 변화를 나타내었다. 가열시간에 따라서 온도가 상승하는데 온도의 상승에 따른 pH의 변화를 (a)에 나타내었고, 80°C에서 유지하는 동안의 pH의 변화를 (b)에 나타내었다. 초기 온도상승 중의 pH가 3.5에서 1.5로 서서히 감소하였고 황갈색의 침전물의 생성이 확인되었다. 황갈색의 침전물이 형성되는 동안 pH는 1.5 근처에서 거의 변화하지 않았다. 초기의 pH의 저하는 $Fe(III)$ 의 가수분해에 의한 것으로 생각된다. 요소의 가수분해가 일어나면서 NH_3 가 발생되어 수용액에 용해

되면서 OH^- 가 생성되기 때문에 pH가 염기 쪽으로 상승하여야 하지만, $Fe(III)$ 의 가수분해가 촉진되면서 요소의 가수분해에 의해서 생성되는 OH^- 이온이 $\beta-FeOOH$ 의 생성에 소비되기 때문에 pH는 일정하게 유지되는 것으로 생각된다[13]. 이 처럼 pH의 변화가 없이 유지되는 시간은 초기 $Fe(III)$ 의 농도가 높을수록 길어지는 것으로 관찰되는 것으로 보아 $Fe(III)$ 이온의 가수분해와 가수 분해된 $Fe(III)$ 이온과 OH^- 의 결합에 따른 $\beta-FeOOH$ 형성의 속도는 아주 느린 것으로 판단된다. 그림 2의 (b)에서 보듯이 0.9 M의 용액의 경우에는 80°C에서 약 3시간 이상 가열하는 동안 용액의 pH의 변화가 거의 관찰되지 않았다.

용액의 pH가 각각 약 1시간에서 3시간 동안 일정하게 유지된 후에는 pH의 급속한 증가현상이 관찰되었다. 이러한 급속한 pH의 증가는 80°C에서 유지되고 있던 urea의 분해에 따른 OH⁻의 생성과 β-FeOOH의 생성에 따른 OH⁻의 소모의 반응에서의 균형이 급속히 깨어져 urea의 분해에 의해 생성된 OH⁻의 소모가 더 이상 진행되지 않으며 이에 따라 β-FeOOH의 신규생성도 종료된 것을 의미한다. 즉, 다음 반응식 (1)에서 두 번째 반응 단계에서 세 번째 반응단계로의 전이가 시작되는 것을 뜻한다. 용액의 pH는 상승하여 약 pH가 5.0 부근에 달하게 되면 황갈색으로부터 흑색으로 급변하였다. 또한, pH 5 근방에서의 pH의 수직적인 상승이 기록된 것은 이 시점에서 외부로부터 1 M의 암모니아 용액을 급격히 첨가하여 용액 전체의 pH를 8 이상으로 유지하도록 한 결과이다.

3.2. pH 4.5-5 영역에서의 중간상 (akaganeite)의 형성

Ferric 이온의 가수분해에 의해 생성된 β-FeOOH는 pH 5 이상에서 ferrous 이온과 반응하여 magnetite로 전이된다. (식 1).



이 때, magnetite로 전이되기 직전단계에서 각각의 용액이 급격한 pH의 변화가 일어나는 시점인 pH 4.5-pH 5의 전이 시점은 워낙 빨라서 용액의 pH의 변화속도에 맞게 반응을 조절하는 것이 어려웠다. 따라서 용액의 pH가 4.5-5.0의 어느 중간지점이라고 판단한 시점에서 용액 중에 형성된 황갈색의 고상입자를 분석하기 위해서 용액을 80°C에서 액체질소 속으로 급격히 냉각하여 용액의 pH의 변화가 더 이상 진행되지 않는 가운데 흑변 직전 상태의 고상입자의 상을 분석하고자 하였다.

그림 3은 pH가 4.7인 각각의 용액을 퀘칭하고 이를 필터링하여 진공건조한 후 무산소수와 에탄올에 분산 세척한 후 관찰한 황갈색 고상입자의 X선 회절결과이다. (a) 0.3 M의 경우에는 비정질상에 가까웠으나 약간의 akaganeite 회절픽이 관찰되었다. (b)의 0.6 M은 대부분의 회절 픽이 akaganeite와 관계된 회절 픽이었으나 소량의 α-FeOOH 및 β-Fe₂O₃

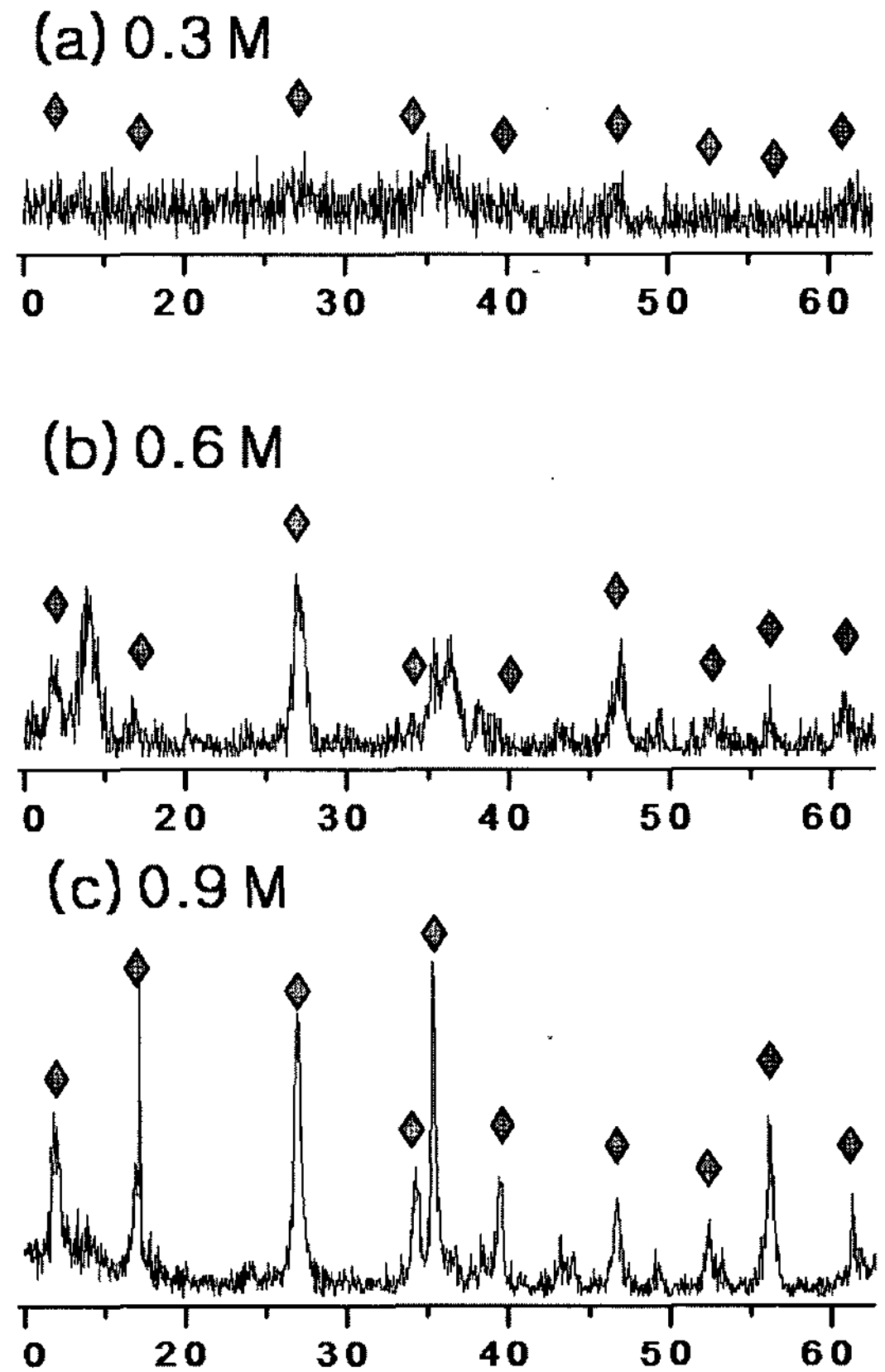


Fig. 3. XRD analysis results of intermediate reaction product recovered from quenching experiments at pH 4.7 (a) 0.3 M, (b) 0.6 M and (c) 0.9 M, respectively. (◆: akaganeite)

픽도 함께 관찰되었다. 이들은 세척과정 중에서 akaganeite가 약간 산화되어 생성된 것으로 생각된다. (c)의 0.9 M의 경우에는 아주 잘 발달된 akaganeite의 회절픽이 관찰되었다. 이처럼 농도에 따라서 x-선 회절결과의 결정성에 차이가 나는 것은 농도가 높을 수록 80°C에서의 유지시간이 1시간에서 3시간으로 길어지면서 생성된 akaganeite의 입자성장이 충분히 유도되고 결정화에도 충분한 에너지가 주어지기 때문으로 생각된다.

이러한 X-선 회절결과는 투과전자현미경으로 관찰한 akaganeite의 모양과 회절분석결과와도 일치하였다. 그림 4는 위의 X-선회절 분석에서 사용한 각각의 농도에 대응하는 퀘칭된 황색분말의 투과전자현미경 사진이다. (a)는 0.3 M 용액의 중간생성물로서 약 10 nm 이하의 비정질상의 akaganeite의 작은 입



Fig. 4. TEM micrographs of β -FeOOH prepared by hydrolysis of acidic solution of ferric chloride; Fe^{3+} . (a) 0.3 M (b) 0.6 M and (c) 0.9 M.

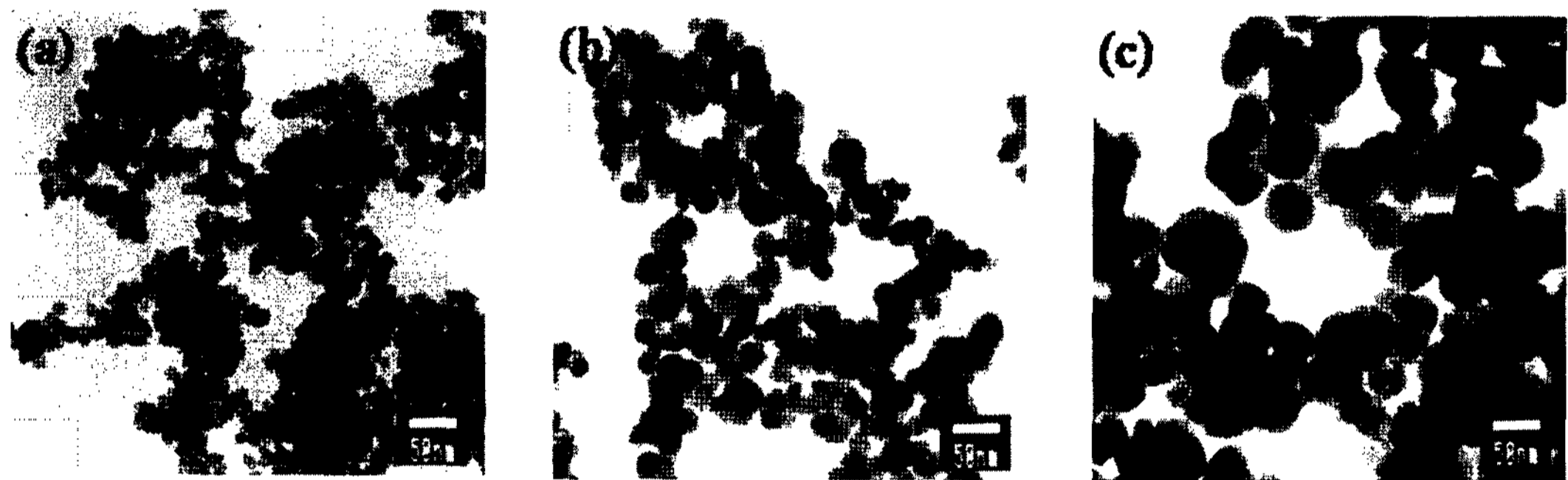


Fig. 5. TEM micrographs of magnetite nanoparticles prepared by accelerated co-precipitation using NH_4OH and urea; Fe^{2+} : Fe^{3+} . (a) 0.15 M : 0.3 M (b) 0.3 M : 0.6 M and (c) 0.45 M : 0.9 M.

자들이 응집된 형태로 존재하였다. (b)는 0.6 M의 경우로서 약 20 nm 내외의 비교적 발달된 결정상의 입자들로 관찰되었고, (c)의 0.9M의 경우에는 이방성이 잘 발달된 50 nm 내외의 결정성 입자들로 이루어져 있었다. 즉, ferric 이온 몰농도가 증가함에 따라 β -FeOOH 입자의 크기가 증가함을 알 수 있었다. 이러한 β -FeOOH의 입자 크기는 이후 침전제를 첨가하여 pH 6이상의 조건에서 magnetite 입자가 생성될 때의 입자의 크기와 밀접한 관계가 있을 것으로 예상하였다.

3.3. 20-50 nm의 마그네타이트 입자의 형성과 자기특성

그림 5는 urea의 가수분해에 의한 균일 침전법에 의해 형성된 akaganeite를 Fe^{2+} 이온이 함께 존재하는 환경에서 외부로부터 NH_4OH 투입하여 용액의 pH를 8 이상으로 급격하게 변화시킨 후에 형성된 magnetite의 투과전자현미경 사진이다. ferric 이온의 농도변화

에 따른 입자크기의 변화를 나타내고 있는데, (a), (b), (c)는 각각 ferric 이온의 농도를 0.3-0.9 M로 변화시켰을 때 최종 입자의 크기 변화를 나타내고 있다. 합성된 입자의 평균 크기는 20 nm-50 nm로 균일하며 입자의 모양 또한 모두 구형으로 일정하였다. ferric 이온의 농도가 증가하면 β -FeOOH의 입자 크기가 커지게 되고 침전제의 첨가에 따라 최종 합성되는 magnetite의 입자도 커지게 됨을 알 수 있다. 따라서 ferric 이온의 농도를 변화시키면 urea와 NH_4OH 를 이용하는 방법으로 20-50 nm의 크기로 magnetite 입자 크기 조절이 가능하였다.

출발용액의 농도의 변화에 따라서 akaganeite의 크기가 변화되는 것은 식 (1) 에서와 같이 akaganeite가 ferrous이온과 반응하여 magnetite로 전이되는 단계의 반응을 조절하는 것에 의하여 크기의 제어가 가능하여 균일한 크기의 magnetite를 제조하는 것이 가능한 것을 시사하고 있다. 즉, 크기가 다른 β -FeOOH가 형성된 상태에서 균일침전제인 우레아의

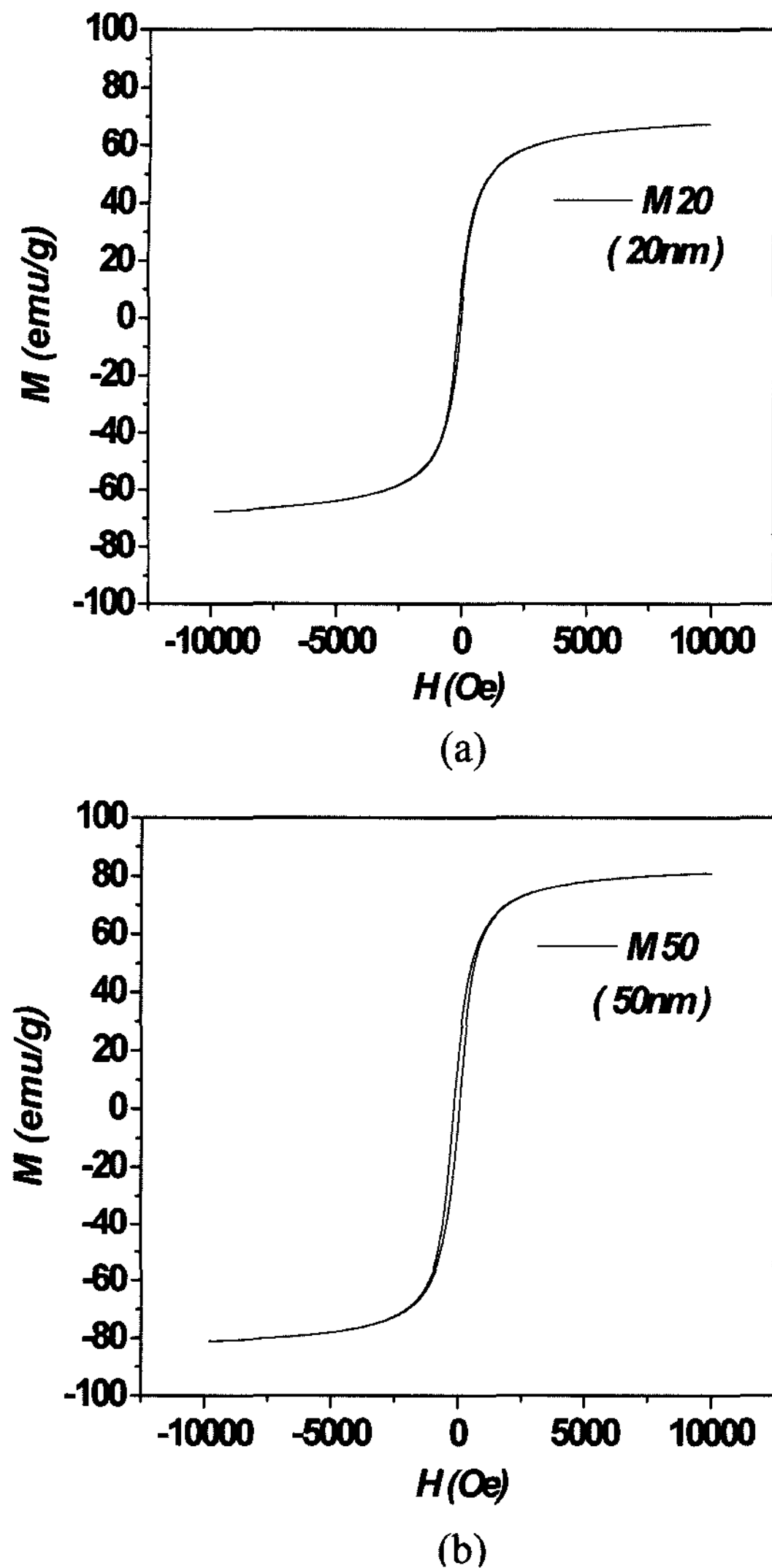


Fig. 6. VSM measurement results for the magnetite nanoparticles. (a) 20 nm and (b) 50 nm

분해에 의한 pH의 제어만으로는 magnetite의 핵형성 성장에 필요한 충분한 구동력을 제공하기 어렵다. 즉, 그림 1에 나타낸 바와 같이 요소의 분해만을 이용한 pH 변화만으로는 입자의 크기의 제어가 어렵다. 그러나 특정의 pH 조건에서 외부로부터 암모니아수를 투입하여 급격한 구동력을 제공함으로써 β -FeOOH에서부터 magnetite로의 전이가 일어나도록 유도함으로써 크기가 제어된 나노자성입자의 제조가 가능할 수 있었다고 판단된다.

제조된 magnetite 입자들은 그림 6(a)에서와 같이 입자 크기가 20 nm일 때 67.27 emu/g의 자화강도

값을 갖는 초상자성의 특성(hysteresis의 폭이 없음)을 보여주고 있다는 것을 알 수 있고, 그림 6(b)에서처럼 입자의 크기가 50 nm 일 때는 초상자성을 가지지만 hysteresis의 폭이 생김으로 약간의 페리자성을 띄고 있는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 수계에서 ferrous 이온과 ferric 이온을 출발물질로 하여 요소의 가수분해와 공침법을 병용한 방법으로 20-50 nm의 마그네타이트 나노입자를 합성하였다. 수용액이 80°C에 이르러 urea의 가수분해가 시작되는 조건이 되어도 pH의 상승이 천천히 일어나는 구간이 관찰되었다. 이것은 ferric 이온의 가수분해에 의해 β -FeOOH가 생성되고 성장하기 때문이었다. 출발용액의 농도가 클수록 가수분해에 필요한 시간이 길고, 이 시간 동안 β -FeOOH의 결정성이 좋아지면서 입자크기도 증가하였다. 이 때 결정되어진 β -FeOOH의 크기가 이후 두 번째 단계에서 ferrous 이온과 반응하여 최종 magnetite가 형성될 때의 입자의 크기에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] M. Klokkenburg, C. Vonk, E. M. Cleaesson, J. D. Meeldijk, B. H. Erne and A. P. Philipse: *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 16706.
- [2] S. Sun and H. Zeng: *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 8204.
- [3] F. Y. Cheng, C. H. Su, Y. S. Yang, C. S. Yeh, C. Y. Tsai, C. L. Wu, M. T. Wu and D. B. Shieh: *Biomaterials*, **26** (2005) 729.
- [4] Y.-K. Sun, M. Ma, Y. Zhang and N. Gu: *Colloids and surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, **245** (2004) 15.
- [5] R. Vijayakumar, Y. Koltypin, I. Felner and A. Gegan: *Mater. Sci Eng A*, **286** (2000) 101.
- [6] Y. S. Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt and P. Stroeve: *Chem Mater.*, **8** (1996) 2209.
- [7] D.-K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K. V. Rao and M. Muhanned: *J. Magn. Magn. Mater.*, **225** (2001) 30.
- [8] T. Tago, T. Hatsuta, K. Miyajima, M. Kishida, S. Tashiro and K. Wakabayashi: *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (2002) 2188.
- [9] T. H. Hyeon: *Chem. Commun.*, (2003) 927.
- [10] U. Schwertann and R. M. Cornell: *The Iron Oxides in the Laboratory, Second, Completely Revised and Extended*

- Edition, Willey-VCH, (2000) 60.
- [11] R. Carlos, F. Thomas, Z. Markus and C. Tahir: Magnetic nanoparticles in fluid suspension : Ferrofluid applications, in Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 3, (2004) 1731.
- [12] U. Schwertann and R. M. Cornell: The Iron Oxides in the Laboratory, Second, Completely Revised and Extended Edition, Willey-VCH, (2000) 60-610.
- [13] Matsuda and I. Kayama: J. Chem. Soc. Jpn., **1** (1983) 29.
- [14] Y. K. Jeong, D. K. Shin, H. J. Lee, K. S. Oh, J. H. Lee and D. H. Riu: Key. Eng. Mat., **317-318** (2006) 203.