

음향화학법을 이용한 균일한 나노 자성체의 합성

조준희^{1*}, 고상길¹, 안양규¹, 송기창², 최은정³

¹건양대학교 나노바이오화학과, 충남 논산시 내동 320-711

²건양대학교 화학공학과, 충남 논산시 내동 320-711

³건양대학교 안경광학과, 대전광역시 서구 가수원동 302-718

1. 서론

나노 미터 크기의 초미립자들은 원자, 분자 또는 벌크에서는 볼 수 없는 다른 전기적, 광학적 혹은 자기적 특성을 가지고 있어 새로운 응용에 대한 기대가 커지고 있다. 또한 초미립자의 크기에 따라 많은 물리적, 화학적 특성의 차이를 나타낸다. 자성 나노 입자의 경우 입자의 크기가 어떤 임계 크기 이하로 되면 입자들 사이의 인력보다는 운동에너지가 높아 적절한 용매 안에서 분산되어 안정한 콜로이드 상태가 되며 초상자성의 특성을 나타낸다. 하지만 기존의 방법들로는 나노 자성체의 크기 조절이 쉽지 않으며, 입도 분포도 수 nm에서 수백 nm 까지 너무 넓어 응용에 있어서 어려움이 있다[1]. 음향화학법에 사용되는 초음파는 조사 시 20kHz에서 수십MHz 가량의 주파수를 갖고, 압전효과를 이용하여 용액 내에서 수 마이크로미터 길이의 파장을 일으키며 수축, 팽창의 반복적인 음파적 압력 방식을 갖는다. 초음파가 용액 속에 조사 될 때 기포가 생성, 성장 그리고 터지는 단계를 공동이라고 한다. 공동효과로 나타나는 현상은 5000 K 정도의 온도와 500 atm 정도의 고압을 수 나노 초 정도의 시간을 유지하였다가 수 나노 초 정도의 속도로 급속히 냉각된다. 이러한 액상 내에서의 초음파 처리로 인해 생성되는 높은 에너지가 화학반응을 일으키는 원인이 된다[2]. 초음파를 이용한 나노 입자 합성방법으로 제조 공정이 간단하고, 상온에서의 합성이 가능하며 화학반응을 가속화 내지는 촉진시키는 장점을 갖는다[3]. 본 연구의 목적은 음향화학법을 이용하여 균일한 크기의 나노 자성체를 크기별로 선택적으로 합성하여, 그 활용성을 제고하고자 하는 것이다.

2. 실험방법

침전법에 의한 마그네타이트 나노 입자는 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 와 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 몰 농도비 1 : 2 로 혼합한 금속염 혼합 수용액에 침전제인 암모니아수를 가하면서 교반기를 이용하여 합성하였다. 음향화학법에서는 위와 같은 비율로 혼합한 금속염 혼합 수용액에 침전제인 암모니아수를 가하면서 초음파를 조사하여 합성하였다. 음향기법을 도입한 침전과정에서 올레인산을 첨가하여 침전물질의 크기 조절을 시도하였다. 이렇게 얻어진 마그네타이트 나노 입자들은 증류수로 2 ~ 3회 세척 한 후 원심분리기로 원심분리 하여 탈수케익 형태로 입자를 얻었다. 이들을 진공 상태에서 건조하여 분말 시료를 얻었고, 에탄올 혹은 약염기 수용액에 분산시켜 콜로이드 상태의 자성유체 시료를 얻었다. 이렇게 얻어진 나노 자성체들의 물성을 XRD, DLS 입도분석기, AFM, SQUID를 이용하여 결정구조, 입자분포, 크기, 모포러지 및 자기적 특성을 분석하였다.

3. 결과

침전법과 음향화학법에 의해 합성 된 마그네타이트를 진공에서 건조시켜 얻은 분말을 XRD로 분석한 결과, 침전법과 음향화학법으로 얻은 시료 모두 마그네타이트 결정을 갖고 있는 것으로 나타났다. 침전법보다 초음파를 조사하여 합성하였을 때가 결정성이 더 우수하였고, 초음파 파워의 세기가 클수록 결정이 좋은 것으로 나타났다. 침전법과 음향화학법에 의해 합성 된 마그네타이트의 입자 크기와

모양을 알기 위하여 AFM 분석 결과 침전법 및 초음파 파워 350 W, 650 W 일 때의 입자 크기가 각각 10 nm, 20 nm, 23 nm 이었고, 구형의 형태를 보였다. Fig. 1은 마그네타이트의 자기적 특성을 조사하기 위하여 SQUID 분석을 실시한 것이다. 침전법으로 합성 된 10 nm 마그네타이트는 10kOe 자기장을 인가하였을 때 자화값이 68 emu/g, 음향기법으로 합성 된 23 nm 마그네타이트는 73 emu/g, 그리고 계면활성제를 첨가한 음향화학법으로 합성한 6.4 nm 마그네타이트는 52 emu/g의 자화값을 나타내었다. 침전법, 음향화학법, 그리고 계면활성제를 첨가하여 합성 한 마그네타이트 모두 초상자성 거동을 보이는 것으로 나타났다. Fig. 2는 계면활성제를 첨가한 음향화학법을 이용하여 물과 계면활성제의 몰 농도비 $R=[\text{물}]/[\text{계면활성제}]$ 에 따른 마그네타이트 나노 입자 분포의 변화를 DLS 입도분석기 분석 결과이다. $R=95$ 일 때 약 2.0 nm~3.0 nm 의 입자 분포를 나타내고, $R=133$ 일 때 약 7.4 nm~9.0 nm 의 입자 분포를 나타내었다. R값이 클수록 입자의 평균 크기는 증가하였다.

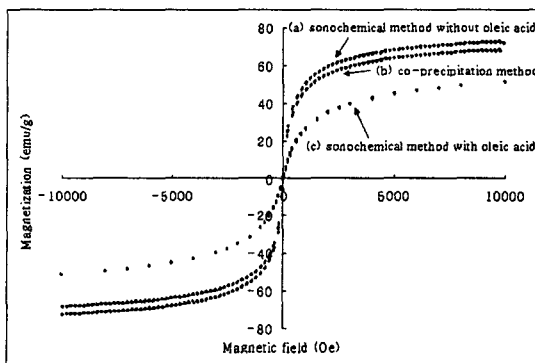


Fig. 1 The magnetic field dependence of the magnetization at room temperature. (a) sonochemical method without oleic acid, (b) co-precipitation method, (c) sonochemical method with oleic acid

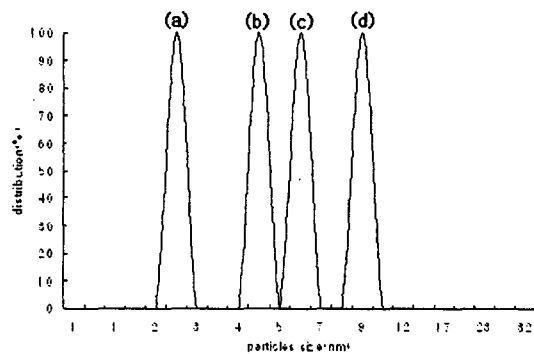


Fig. 2 Size distribution of magnetite nanoparticles with oleic acid. (a) $R=95$, mean size= 2.5 nm, (b) $R=104$, mean size= 4.1 nm, (c) $R=114$, mean size= 5.6 nm, (d) $R=133$, mean size = 7.4 nm

4. 결론

초음파를 조사시키면서 침전법으로 합성한 마그네타이트 나노 입자는 단순 침전법으로 합성한 마그네타이트 나노 입자 보다 입자 크기가 더 크고, 결정성이 더 우수하였다. 침전법, 음향화학법 그리고 계면활성제를 첨가한 음향화학법으로 합성한 2.5 nm~23 nm 크기의 마그네타이트 나노 입자들은 실온에서 모두 초상자성 거동을 나타내었다. 계면활성제를 첨가한 음향화학법으로 합성한 마그네타이트 입자들의 분포가 매우 균일 하였으며, 계면활성제의 농도가 낮을수록 입자의 크기는 커지는 것을 확인할 수 있었다. 계면활성제의 농도를 조절하여 입자의 평균 크기를 선택적으로 2.5 nm~ 9.0 nm 범위 내에서 조절 할 수 있었다.

5. 참고문헌

- [1] 이효숙, 김동진, 김병곤, 마이셀 반응에 의한 nano-scale 자성 재료 합성 및 특성 연구, 과학기술부, 한국자원연구소(2000), pp. 9~12.
- [2] K.S. Suslick, Science 247 (1990) 1439.
- [3] Shu Fen Wang, Feng Gu, Meng Kai Lu, Guang Jun Zhou, Ai Yu Zhang, Journal of Crystal Growth, 289 (2006) 621.