

음향화학법을 이용한 균일한 나노 자성체의 합성

조준희 · 고상길 · 안양규*

건양대학교 나노바이오화학학과, 충남 논산시 내동 320-711

송기창

건양대학교 화학공학과, 충남 논산시 내동 320-711

최은정

건양대학교 안경광학과, 대전광역시 서구 가수원동 302-718

(2006년 5월 8일 받음, 2006년 6월 22일 최종수정본 받음)

초음파 조사 및 계면활성제 첨가에 따른 입자의 변화를 연구하기 위하여 침전법, 음향화학적 침전법 그리고 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로 나노 입자를 합성하였고, X-선 회절실험을 통하여 마그네타이트가 합성된 것을 확인하였다. 침전법, 음향화학적 침전법으로 합성한 입자의 크기는 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로 합성한 입자보다 크게 얻어졌고, 초음파 출력이 증가 할수록 크기는 증가하였다. 계면활성제로 올레인 산을 첨가한 음향화학적 기법에서는 계면활성제의 농도에 따라 입자 크기를 선택적으로 조절하여 합성 할 수 있었고, 단순 침전법이나 음향화학적 기법에서 보다 생성되는 입자의 크기 분포가 좁게 나타났다. 마그네타이트 나노 입자들의 자기적 특성을 SQUID를 통하여 분석한 결과, 실온에서 모두 초상자성 거동을 보이는 것으로 나타났다.

주제어 : 침전법, 음향화학법, 계면활성제, 나노입자, 마그네타이트, 초상자성

I. 서 론

나노 미터 크기의 초미립자들은 원자, 분자 또는 덩어리에 서는 볼 수 없는 다른 전기적, 광학적 혹은 자기적 특성을 가지고 있어 새로운 응용에 대한 기대가 커지고 있다[1]. 또한 초미립자의 크기에 따라 많은 물리적, 화학적 특성의 차이를 나타낸다[2]. 이는 나노 입자에서는 벌크와 달리 표면의 효과가 크기 때문이며, 표면의 비는 입자의 크기에 의존하게 되므로 결국 나노 입자의 크기가 물리, 화학적인 성질을 결정하는데 가장 중요한 요소가 된다[3]. 자성 나노 입자 경우 입자 크기가 어떤 임계 크기 이하로 되면 입자들 사이의 인력보다는 운동에너지가 증가하여 적절한 용매 안에서 분산되어 안정한 콜로이드 상태가 되며 초상자성의 특성을 나타낸다[4]. 하지만 기존의 방법들로는 나노 자성체의 크기 조절이 쉽지 않으며, 입도 분포도 수 nm에서 수백 nm까지 너무 넓어 자성체 크기에 따른 자기적 특성 및 구조 연구는 최근까지 정확한 결과가 많지 않았다[5]. 그렇기 때문에 보다 효율적이고 균일한 자성 초미립자의 합성방법이 필요하다.

음향화학법에 사용되는 초음파는 조사 시 수 십 kHz의 주파수를 갖고, 용액 내에서 수 마이크로미터 길이의 파장을 일으키며, 용액 내에서 기포가 생성, 성장 그리고 터지는 공동

과정의 반복적인 음파적 압력 방식을 갖게 된다[6]. 공동효과란 5000 K 정도의 온도와 500 atm 정도의 고압을 수 나노 초 정도의 시간을 유지하였다가 수 나노 초 정도의 속도로 급속히 파열되면서 주위로 열을 전달해 냉각되는 현상을 말한다. 이러한 액상 내에서의 초음파 처리로 인해 생성되는 높은 에너지가 화학반응을 일으키는 원인이 된다. 나노 입자를 합성할 때 초음파를 이용함에 따라서, 제조 공정이 간단하고, 상온에서의 합성이 가능하며 화학반응을 가속화 시키는 장점을 갖고 있어, 나노 자성체의 합성에 매우 활발하게 응용되어지고 있다[7, 8].

본 연구에서는 침전법, 음향화학적 침전법 그리고 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로 마그네타이트 나노 입자를 합성하여, 그 물성을 비교, 분석함으로써 초음파 조사와 계면활성제가 나노 입자의 형성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

II. 실험 방법

본 연구에서는 침전법, 음향화학적 침전법 그리고 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로 나노 크기의 자성 입자를 합성하기 위해 출발물질로 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%)와 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%)를 사용하였고, 침전제로 암모니아수(ammonia water, Samchun, 28%)와 TMAOH(tetramethyl

*Tel: (041) 730-5224, E-mail: ykahn@konyang.ac.kr

ammonium hydroxide, ACROS, 25%)를 사용하였다. 침전법, 음향화학적 침전법으로 합성한 마그네타이트를 콜로이드상으로 분산시키기 위한 용매로 에탄올(J. T. Baker, 99.9%)을 사용하였다. 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법에서는 첨가제로 올레인 산(oleic acid, Samchun, 시약급)을 사용하였다. 초음파 발생기는 Ulso hi-tech사의 ULH-700S를 사용하였다.

나노미터 크기의 마그네타이트를 합성하기 위한 출발 물질로 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 와 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 1:2의 몰 비로 혼합한 금속염 혼합 수용액을 사용하고, 여기에 암모니아수를 가해 금속 이온을 공침시켜 침전물을 얻었다. 음향화학적 침전법에서는 20 kHz의 초음파를 침전법에서 사용한 금속염 혼합 수용액에 조사하면서 침전제로 암모니아수를 서서히 가하여 30분간 반응시켰다. 여기서 초음파 발생기의 출력은 350 W와 650 W의 2가지 조건으로 설정하였다. 얻어진 침전물은 과량의 증류수로 희석한 후 원심분리를 사용하여 침전물을 분리하였다. 침전물을 수용액에 재분산 시킨 후 저온 고속 조건하에서 원심분리로 분리하는 과정을 수차례 걸쳐 반복하여 세척하고, 농축시킨 탈수 케익 상태의 침전물을 얻었다. 이를 질소 분위기에서 건조시켜 분말 시료를 얻었고, 에탄올에 분산시켜 콜로이드 상태의 시료를 얻었다.

계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전 합성법에서는 계면활성제로 올레인 산을 사용하였고, 물과 올레인 산의 몰 농도비 $R = [물]/[계면활성제]$ 를 95, 104, 114, 그리고 133의 조건에서 합성하였다. 초음파를 공침과정에서 조사하면서 침전제인 TMAOH 수용액을 서서히 가하여 주었다. 30분간 반응시킨 후 증류수로 씻어 주었다. 수용액 상에 분산된 입자는 저온에서 고속 원심 분리하여 농축시켜, 탈수 케익 상태의 침전물을 얻었다. 이를 질소 분위기에서 건조하여 분말 시료를 얻었고, pH 9인 염기성 수용액에 분산시켜 콜로이드 상태의 수상 자성유체 시료를 얻었다.

침전법, 음향화학적 침전법 그리고 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로 얻어진 나노 입자들의 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절 분석 실험(Philips, X^{pert} MPD)을 수행하였고, 입자의 형태는 AFM(Psia, XE-100)을 이용하여 관찰하였다. 입자들의 평균 크기와 분포는 DLS 입도분석기(Pss, NICOMP 380/DLS)를 통하여 측정하였다. 그리고 실온에서의 자기적 특성을 SQUID(Quantum design, MPMS5)를 이용하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

침전법과 음향화학적 침전법, 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로 합성한 시료의 X-선 회절도를 Fig. 1과

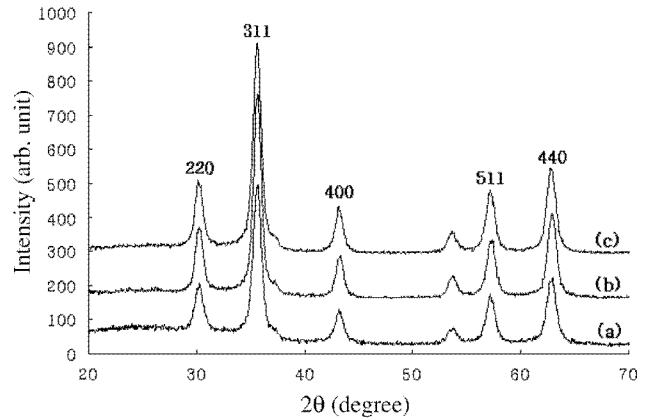


Fig. 1. XRD results of nanoparticles : (a) co-precipitation method, (b) sonochemical method (power 350 W), (c) sonochemical method (power 650 W).

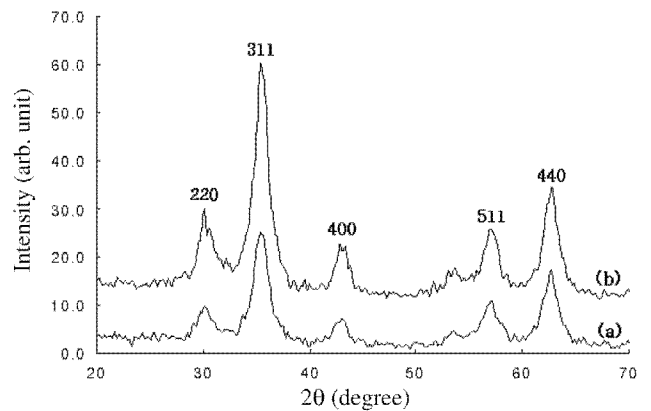


Fig. 2. XRD results of nanoparticles synthesized by sonochemical method with oleic acid as a surfactant : (a) R = 104, (b) R = 133.

Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1(a)는 침전법, (b)는 음향화학적 침전법으로 초음파 출력 350 W, (c)는 650 W로 합성된 시료의 XRD 회절도를 나타내고 있다. Fig. 2는 계면활성제를 첨가한 음향화학법으로 합성한 시료의 X-선 회절도이다. Fig. 2 (a)는 물과 계면활성제의 몰 농도비 R = 104일 때, (b)는 R = 133일 때의 결과이다. 3가지 실험 방법으로 얻어진 시료 모두가 Fig. 1과 Fig. 2의 XRD분석 결과와 같이 마그네타이트의 결정 구조를 갖는 것으로 나타났다.

3가지 방법으로 합성한 마그네타이트 나노 입자를 AFM으로 관찰한 모습과 측정된 크기를 Fig. 3과 Table I에 나타내었다. Fig. 3(a)는 침전법으로 합성한 입자의 모습으로 크기는 10 nm로 측정되었고, (b)와 (c)는 음향화학적 침전법으로 합성한 입자의 형태로 초음파 출력 350 W로 합성한 입자는 20 nm, 650 W로 합성한 입자는 23 nm로 측정되었다. Fig. 3(d)는 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로 얻은 입자의 형태로 물과 계면활성제의 몰 농도비 R = 133일 때 6.4 nm로 측

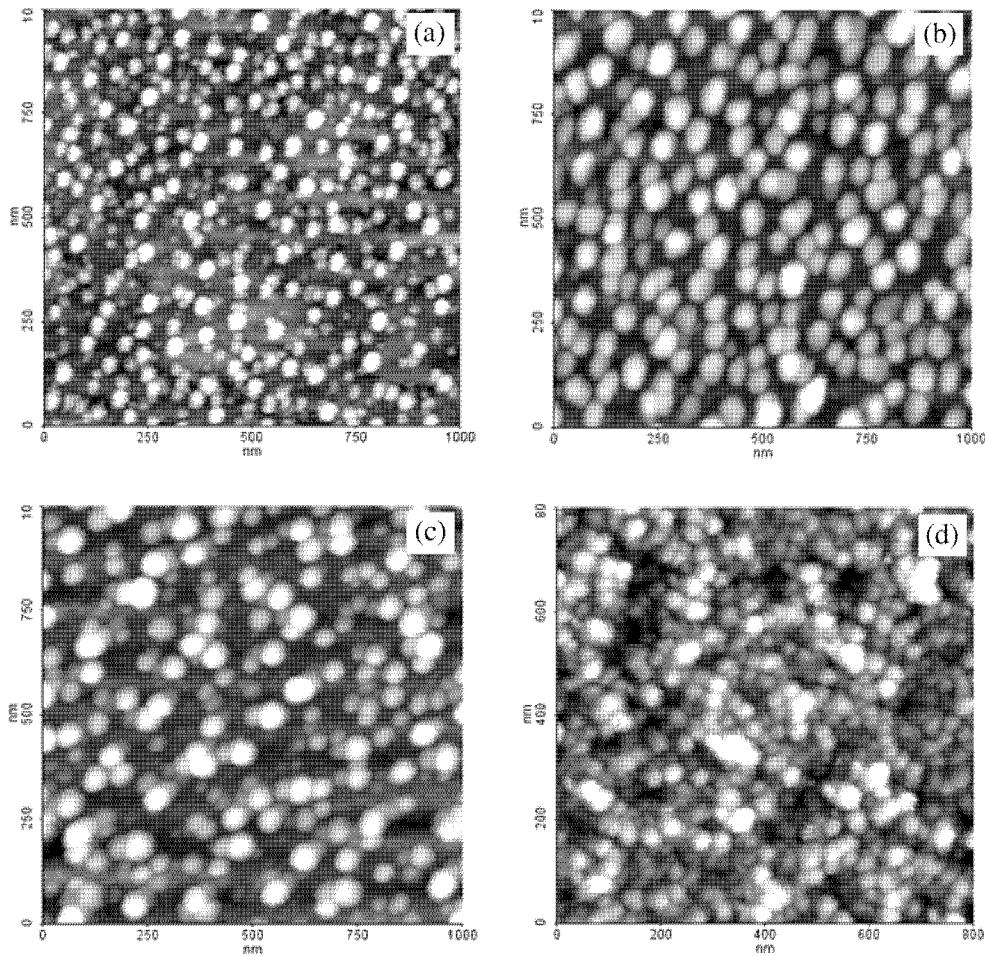


Fig. 3. AFM images of magnetite nanoparticles : (a) co-precipitation method, (b) sonochemical method without surfactant (power 350 W), (c) sonochemical method without surfactant (power 650 W), (d) sonochemical method with oleic acid (power 250 W, R = 133).

Table I. The average sizes of magnetite nanoparticles by AFM.

	Co-precipitation method	sonochemical method without oleic acid		sonochemical method with oleic acid	
		350 W	650 W	R = 104	R = 133
Average size (nm)	10	20	23	3.5	6.4

정되었다. Table I에 R = 104일 때는 마그네타이트의 평균 크기가 3.5 nm로 측정된 결과로 나타났다. 이는 계면활성제의 농도에 따라 입자를 크기별로 선택적으로 합성할 수 있다는 것을 제시해 준다. 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로 합성한 입자의 크기가 가장 작았고, 음향화학적 침전법으로 합성한 입자는 초음파 출력이 650 W일 때 23 nm로 350 W일 때 20 nm인 것에 비해 크게 늘어났다. 입자의 형태는 합성 조건에 관계없이 모두 구 형태로 관찰되었다.

DLS 입도 분석기를 이용하여 3가지 방법으로 합성한 마그네타이트 나노 입자들의 평균 크기와 분포의 분석 결과를 Table II에 나타내었다. 침전법으로 합성한 입자는 평균 입자 크기가 21.9 nm로 측정되었고, 음향화학적 침전법으로 초음

Table II. The average sizes of magnetite nanoparticles by DLS method.

Synthesis method	Average size (nm)	S. Dev. (nm/%)
co-precipitation method	21.9	6.1/30.4
sonochemical method (power 350 W) without oleic acid	35.1	5.1/14.8
sonochemical method with oleic acid (R = 104)	4.2	0.4/11.0
sonochemical method with oleic acid (R = 133)	9.0	0.8/10.6

파 출력 350 W로 합성한 입자의 평균 입자 크기는 35.1 nm로 측정되었다. 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로

합성한 입자는 R=104일 때 평균 입자 크기는 4.2 nm, R=133일 때는 9.0 nm로 측정되었다. 계면활성제를 첨가하지 않은 침전법과 음향화학적 침전법으로 합성한 입자들의 크기는 AFM 측정 결과 보다 11 nm에서 15 nm 더 크게 측정되었다. AFM 이미지는 분산이 잘된 일부 영역으로 보여주고, DLS법에 의한 결과는 시료 전체에 평균 크기를 보여주기 때문에 이러한 차이가 나는 것으로 보인다. 또한, 단순 침전법으로 합성된 평균 입자크기 21.9 nm에 표준편차는 30.4%인 6.1 nm로 분석되었다. 음향화학적 침전법으로 초음파 출력 350 W로 합성된 평균 입자크기 35.1 nm에 표준편차는 14.8%인 5.1 nm로 분석되었고, 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로 합성된 평균 입자크기 9.0 nm에 표준편차는 10.6%인 0.8 nm로 분석되었다. 초음파를 조사해 줌에 따라 입자의 분포가 좁아지는 경향을 보이고, 계면활성제를 가했을 때 가장 입도 분포가 좁고, 균일한 입자가 얻어지는 것으로 나타났다.

계면활성제를 사용한 음향화학법에서 계면활성제가 입자의 성장에 미치는 영향을 알아보기 위해 물에 대한 계면활성제의 농도비 R을 95, 104, 114 그리고 133의 조건으로 변화를 주면서 각기 합성하여 얻은 나노 입자들의 입도분포를 DLS법으로 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 분석 결과로부터 R의 값이 커지는 방향 즉, 계면활성제의 농도가 낮을 수록 크기가 큰 마그네타이트 나노 입자를 2.5 nm에서 9.0 nm 범위에서 얻을 수 있었고, 크기의 표준편차를 10% 이내에서 조절이 가능하였다.

마그네타이트 나노 입자의 실온에서의 자기적 특성을 SQUID를 통하여 분석하였다. 실온에서 ±10 kOe 자기장을 시료에 가하여 얻은 자기이력 곡선을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 음향화학적 침전법으로 초음파 파워 650 W로 합

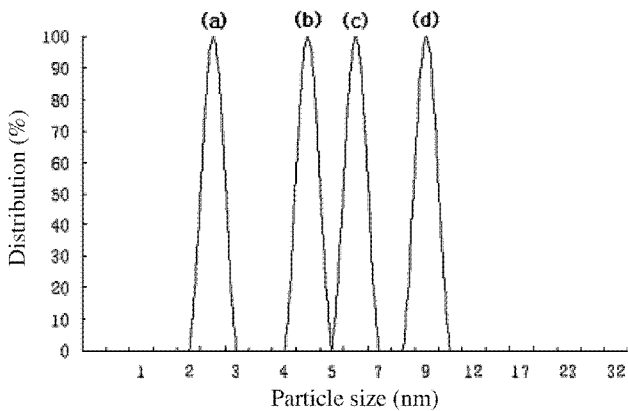


Fig. 4. The size distributions of magnetite nanoparticles prepared using a sonochemical method with oleic acid : (a) R=95, average size 2.5 nm, (b) R=104, average size 4.2 nm, (c) R=114, average size 5.6 nm, (d) R=133, average size 9.0 nm.

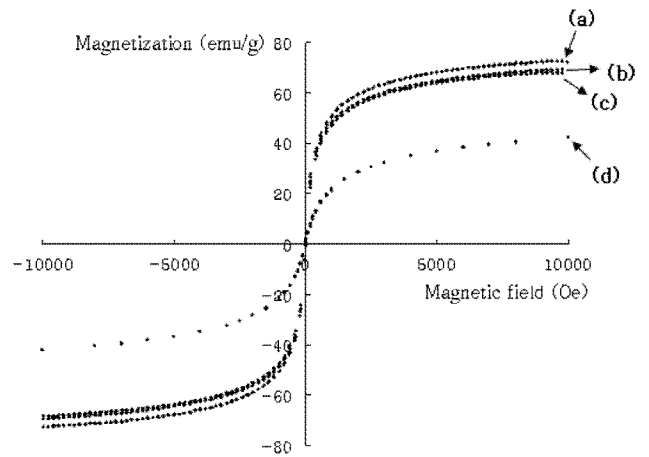


Fig. 5. The magnetic field dependence of magnetization at room temperature : (a) sonochemical method (power 650 W) without oleic acid, average size 40.2 nm, (b) sonochemical method (power 350 W) without oleic acid, average size 35.1 nm (c) co-precipitation method, average size 21.9 nm (d) sonochemical method with oleic acid, average size 9.0 nm

성된 평균 입자 크기가 40.2 nm인 마그네타이트 나노 입자의 자기이력 곡선으로, 10 kOe 자기장을 인가하였을 때 73 emu/g로 측정되었다. (b)는 초음파 파워 350 W로 합성된 평균 입자 크기가 35.1 nm인 마그네타이트 나노 입자로 70 emu/g의 자화값을 나타내었다. (c)는 침전법으로 합성된 평균 입자 크기가 21.9 nm인 마그네타이트 나노 입자로 68 emu/g의 자화값을 나타내었고, (d)는 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로 R 값이 133이고, 평균 입자 크기가 9.0 nm인 마그네타이트 나노 입자로 42 emu/g의 자화값을 나타내었다. 마그네타이트 나노 입자는 자기장을 인가했을 때는 자화값을 가지지만 자기장을 제거하면 자화값이 "0"이 되는 초상자성 거동을 보이는 것으로 나타났다.

4. 결 론

침전법, 음향화학적 침전법 그리고 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로 마그네타이트 나노 입자를 합성하였다. 음향화학적 침전법으로 합성한 마그네타이트 나노 입자는 침전법으로 합성한 마그네타이트 나노 입자 보다 입자의 크기가 더 크게 나타났고, 초음파의 출력이 증가 할수록 입자의 크기는 커지는 것으로 나타났다. 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로 합성한 마그네타이트 나노 입자의 크기는 가장 작았다. 이렇게 합성된 모든 마그네타이트를 AFM으로 확인 한 결과 입자들의 형태는 모두 구의 형태를 이루고 있었다. 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로 합성한 입자들은 계면활성제인 올레인 산의 몰 농도 대비 물의 농도비를

95에서 133 범위에서 변화를 줄 경우 평균 크기가 2.5 nm에서 9.0 nm인 크기의 마그네타이트 나노 입자를 크기별로 합성 할 수 있었다. 계면활성제를 첨가 할 경우 입자 크기의 표준편차가 10 % 내외로 단순 침전법의 경우 약 30 %인 것 과 비교해 볼 때 획기적으로 크기 분포를 좁게 가져갈 수 있는 것으로 분석되었다. 2.5 nm에서 9.0 nm 크기의 마그네타이트 나노 입자들은 실온에서 모두 초상자성 거동을 나타내었다. 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로 합성한 마그네타이트 나노입자는 좁은 크기 분포에서 균일하게 얻어지며, 계면활성제의 농도에 따라 입자를 크기별로 선택적 합성이 가능하고, 실온에서 초상자성 거동을 가져 이러한 물성을 필요로 하는 분야에서 응용이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2005년 과학기술부의 재원으로 과학재단의 지원

을 받아 수행 된 연구이며 지원에 감사드립니다[R01-2003-000-10720-0(2005)].

참고문헌

- [1] Hyeon, T. et, J. Am. Chem. Soc., **123**(51), 12798 (2001).
- [2] Lipeng Zhou, Jie Xu, Xiaoqiang Li, and Feng Wang, Mater. Chem. Phys., **97**, 137 (2006).
- [3] Hyeon, T. et, Nature Materials, **3**, 891 (2004).
- [4] C. P. Bean and J. D. Livingston, J. Appl. Phys., **30**, Suppl. 120S (1959)
- [5] 이효숙, 김동진, 김병근, 마이셀 반응에 의한 nano-scale 자성 재료 합성 및 특성 연구, 과학기술부, 한국자원연구소, 9 (2000).
- [6] Shu Fen Wang, Feng Gu, Meng Kai Lu, Guang Jun Zhou, Ai Yu Zhang, Cryst. Growth, **289**, 621 (2006).
- [7] K. S. Suslick, Science, **247**, 1439 (1990).
- [8] Mark Hodnett, Rachel Chow, Bajram Zeqiri, Ultrasonics Sonochemistry, **11**, 441 (2004).

Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanocrystallites Using Sonochemical Method

Jun Hee Cho, Sang Gil Ko, and Yangkyu Ahn*

Department of Nanochemistry & Biochemistry, Konyang University, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea

Ki-Chang Song

Department of Chemical Engineering, Konyang University, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea

Eun Jung Choi

Department of Ophthalmic Optics, Konyang University, Daejeon 320-718, Korea

(Received 8 May 2006, in final form 22 June 2006)

Ultrasonic irradiation in a solution during the chemical reaction may accelerate the rate of the reaction and the crystallization at low temperature. We have synthesized nanometer sized magnetite particles using coprecipitation method, sonochemical method without surfactant, and sonochemical method with surfactant, in order to investigate the effect of ultrasonic irradiation and surfactant on the coprecipitates of metal ions. The size of the magnetite nanoparticles prepared by coprecipitation method, and sonochemical method without surfactant showed broad distributions. But we got uniform nanoparticles using a sonochemical method with oleic acid. The average size of the particles can be controlled by the ratio $R = [H_2O]/[surfactant]$. The size of the magnetite nanoparticles prepared by this method showed narrow distributions. We have characterized the nanoparticles using an X-ray diffraction (XRD), a superconducting quantum interference device (SQUID), and atomic force microscope (AFM). The size and distribution of the magnetite nanoparticles were measured by dynamic light scattering (DLS) method.

Key words : co-precipitation, sonochemical method, surfactant, nanoparticle, magnetite, superparamagnetism