

음향화학법을 이용한 아연페라이트 나노입자의 합성

조준희 · 고상길 · 안양규

건양대학교 나노바이오화학과, 충남 논산시 내동, 320-711

강건욱 · 안동현

원자력의학원 가속기개발실, 서울 노원구 공릉동, 139-706

최은정*

건양대학교 안경광학과, 대전광역시 서구 가수원동 302-718

(2007년 1월 17일 받음, 2007년 2월 15일 최종수정본 받음)

계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로 두 가지 크기의 아연페라이트 나노입자를 합성하였다. 열분석장치(TGA/DSC)를 이용하여 열적 특성 및 결정화 온도를 조사하였고, 결정구조 확인을 위하여 X선 회절실험을 실시하였다. 제조된 입자는 240 °C 부근에서 결정생성이 시작되었으며, 결정구조는 전형적인 스피넬 구조를 나타내었다. Scherrer식에 의해 측정된 입자의 크기는 11.2 nm와 13.4 nm이었다. SQUID를 통하여 자기적 성질을 분석한 결과, 작은 크기의 입자에 대한 방해온도 T_B (Blocking temperature)가 큰 입자의 경우보다 더 높게 나타났다.

주제어 : 나노입자, 음향화학법, 아연페라이트, 방해온도

I. 서 론

나노과학 및 나노기술에 많은 관심과 활발한 연구가 진행되고 있다. 나노미터 크기의 초미립자들은 원자, 분자, 또는 덩어리(bulk)에서는 볼 수 없는 물리적, 화학적 특성의 차이를 나타내기 때문인데, 이는 나노입자에서는 덩어리와 달리 표면의 효과가 크기 때문이며, 표면의 비는 입자의 크기에 의존하게 되므로 결국 입자의 크기가 물리적, 화학적 성질을 결정하는데 가장 중요한 요소가 된다[1, 2].

자성 나노입자의 경우 입자의 크기가 10 nm 정도에 이르면, 입자들 사이의 인력보다 운동에너지가 높아, 적절한 용매 내에서 분산시키면 안정한 콜로이드 상태가 되며, 초상자성(superparamagnetism) 특성, 양자투과(quantum tunneling)효과 등이 관찰되고, 콜로이드 양자점(colloid quantum dots)과 같은 초격자(superlattice)를 이루게 된다[3].

자성 나노입자는 생체 내에서 원하는 부위로의 이동이 시킬 수 있어 약물전달 시스템(DDS), 세포분리(cell separation), 암의 온열치료(cancer hyperthermia) 그리고 MRI 조영제(contrast agent) 등 의학적 응용에 많은 장점을 가지고 있다[4]. 또한 자기기록 매체, 전파 흡수체, 중금속 폐수 처리 등에 널리 이용되고 있으며, 자성유체로 제조하면 자성유체봉입, 충격완화매체, 자성잉크, 자기센서, 자기 광학소자, 발전기의

열 교환기, 베어링 등에도 이용할 수 있다[5].

자성 나노입자를 만드는 방법으로 침전법, 졸-겔(sol-gel)법, 전구체(precursor)법, 분무건조(spray-drying)법 등이 많이 이용된다[6]. 하지만 기존의 방법으로는 크기 조절이 쉽지 않으며, 입도 분포 또한 수 nm에서부터 수백 nm까지 너무 넓어 자성 나노입자의 크기에 따른 자기적 특성 및 구조연구에 어려움을 겪고 있다. 그렇기 때문에 보다 효율적이고 균일한 자성 나노 입자의 합성방법이 요구된다[7].

음향화학법에 사용되는 초음파는 조사 시, 수 십 kHz의 주파수를 갖고 용액 내에서 수 마이크로미터 길이의 파장을 일으키며, 용액 내에서 기포가 생성, 성장 그리고 터지는 공동과정의 반복적인 음파적 압력 방식을 갖게 된다. 공동효과란 5000 K 정도의 온도와 500~1000 atm 정도의 고압을 수 나노 초 정도 유지하다가 수 나노 초 정도 내에 급속히 파열되면서 주위로 열을 전달해 냉각되는 현상을 말한다. 이러한 용액 내에서의 초음파 조사로 인해 생성되는 높은 에너지가 화학반응을 일으키는 원인이 된다. 나노입자를 합성할 때 초음파를 이용하면 제조 공정이 간단해질 뿐만 아니라, 상온에서의 합성이 가능하며 화학반응을 가속화 시키는 장점을 갖고 있어, 나노 자성체의 합성에 널리 응용되고 있다[8].

본 연구에서는 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법을 이용하여 아연페라이트 나노입자를 합성한 후, 열분석장치(TGA/DTA), XRD 그리고 SQUID 등을 이용하여 그 물리적 성질을 알아보았다.

*Tel: (042) 600-6331, E-mail: ejchoi@konyang.ac.kr

II. 실험 방법

본 연구에서는 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로 아연페라이트 나노입자를 합성하기 위하여 $ZnCl_2$ 와 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 사용하였고, 침전제로는 TMAOH(Tetramethylammonium hydroxide, ACROS, 25%)를 사용하였다. 입자간의 응집을 막기 위한 계면활성제로는 올레인산을 사용하였고, 올레인산의 pH를 염기성으로 만들기 위해서는 NaOH를 사용하였다. 초음파 발생기는 Ulssso hi-tech사의 ULH-700S가 사용되었다.

시료는 Fig. 1과 같은 방법으로 제조하였다. 시료를 합성하기 위한 출발 물질로 $ZnCl_2$ 와 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 1:2의 몰 비로 혼합한 금속염 혼합 수용액을 만들어 사용하였고, 올레인산은 NaOH를 가하여 염기성으로 만들어 사용하였다. 물과 올레인산의 농도비 $R = [물]/[계면활성제]$ 를 80~166 이 되도록 합성하였다. $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 와 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 수용액을 같은 부피비로 혼합하여 올레인산을 첨가하여 주었다. 올레인산이 첨가된 금속염 혼합 수용액을 올레인산의 흡착이 가장 효과적으로 되는 70~80 °C까지 가열하였다. 초음파를 조사하면서 침전제인 TMAOH 수용액을 서서히 넣었다. 30분간 반응시킨 후 증류수로 침전물을 씻어 주었다. 수용액 상에 분산된 입자는 저온에서 고속 원심 분리하여 탈수케익 상태의 침전물을 얻었다. 이를 질소 분위기에서 건조하여 분말시료를 얻었고, pH 9인 염기성 수용액에 분산시켜 콜로이드 상태의 수상 자성유체 시료를 얻었다. 분말시료의 열적 특성 및 결정상의 생성을 확인하고, 열처리 조건을 알아보기 위하여 열분석장치(TA Instruments, SDT 2900)를 이용하여 질소분위기에서 분당 5 °C씩 800 °C까지 가온하면서 열분석(TGA-DSC)

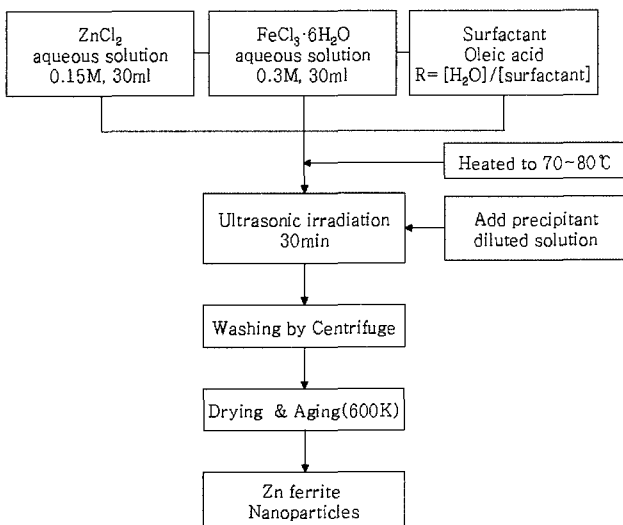


Fig. 1. Schematic flowchart for the preparation process of samples.

실험을 실시하였다. 열분석을 통하여 얻은 결과로부터 건조된 분말시료를 330 °C에서 8시간 동안 대기 분위기에서 열처리하여 시료를 제조하였다. 열처리한 시료의 결정구조 및 입자 크기를 구하기 위하여 X-선 회절분석실험(Philips, X^{pert} MPD)을 수행하였고, SQUID(Quantum design, MPMS5)를 이용하여 자기적 특성을 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 2는 계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로 합성한 시료의 열분석(TGA-DSC) 결과이다. 240 °C 부근에서 뚜렷한 발열반응이 나타남을 알 수 있으며, 상변화를 의미한다. 즉, 열처리 전 비정질 형태의 시료가 온도가 올라감에 따라 아연페라이트로 상변화가 생기는 발열반응 피크이다. 열중량 분석(TGA) 결과에서 온도가 올라감에 따라 감소하는 중량은 시료에 남아있는 유기물들이 서서히 연소되어 25.8%의 중량 감소를 나타냈으며, 400 °C 이상 온도에서는 중량감소가 없었다. 240 °C 부근에서는 아연과 철의 수화물들이 탈수, 결합 반응하여 아연 페라이트 결정을 형성함을 알 수 있었다.

결정생성을 확인하기 위하여 합성된 시료의 열처리 전 분말시료와 열처리 후 분말시료 모두 X선 회절 패턴을 얻어 비교하였다. 그 결과를 Fig. 3에 나타내었는데 열처리하지 않은 분말시료 (a)는 뚜렷한 결정 피크가 없는 비정질의 형태로 나타났고, 열처리한 분말시료는 전형적인 스피넬 페라이트 결정구조를 나타내고 있다. 물과 계면활성제의 농도비 $R = [물]/[계면활성제]$ 를 80~166이 되도록 합성한 시료의 X선 회절패턴 결과들로부터 Scherrer식에 의해 분말시료의 입자 크기를 계산한 결과 11.2 nm와 13.4 nm임을 알 수 있었다.

Table I은 X선 회절 패턴 결과들로부터 입자 크기에 따른 격자상수의 변화를 나타낸 표이다. 입자의 크기가 11.2 nm와 13.4 nm일 때 격자상수 값은 각각 8.452 Å과 8.451 Å

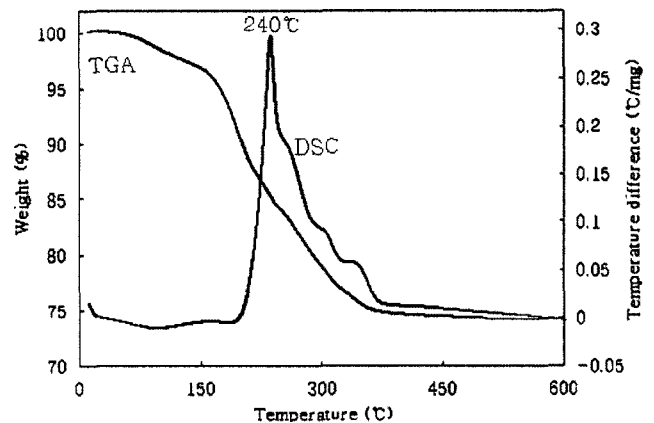


Fig. 2. TGA-DSC curves of zinc ferrite nanoparticles.

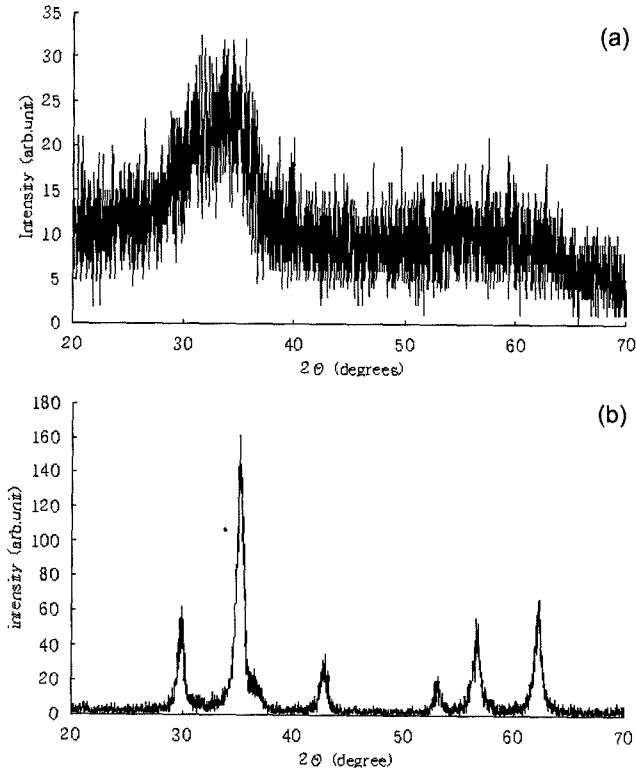


Fig. 3. XRD patterns of nanoparticles (a) dried at 100 °C, and (b) annealed at 330 °C.

Table I. Changes of lattice constant by particles size.

Particles size (nm)	Lattice constant (Å)
11.2	8.452
13.4	8.451

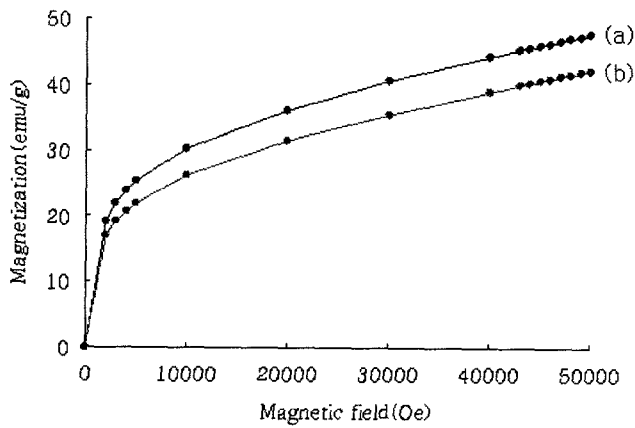


Fig. 4. The magnetic hysteresis curves by SQUID. (a) average size = 11.2 nm, (b) average size = 13.4 nm.

이었다.

음향화학법으로 합성하여 얻은 아연페라이트 나노입자의 자기적 특성을 SQUID를 통하여 조사하였다. Fig. 4는 실온에

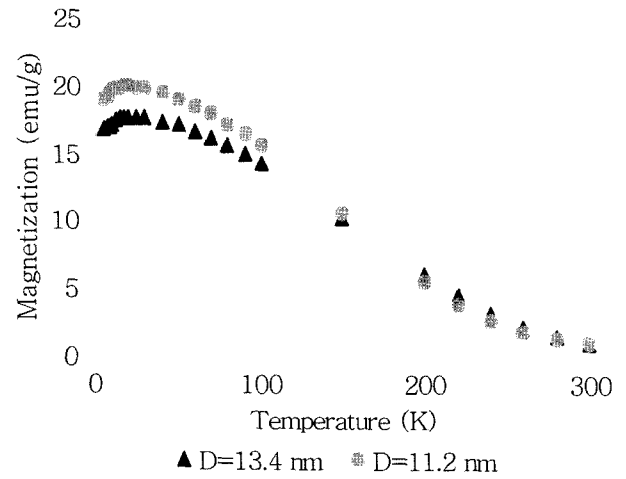


Fig. 5. Temperature dependence of magnetic moments under an applied 2 kOe of zinc ferrite nanoparticles.

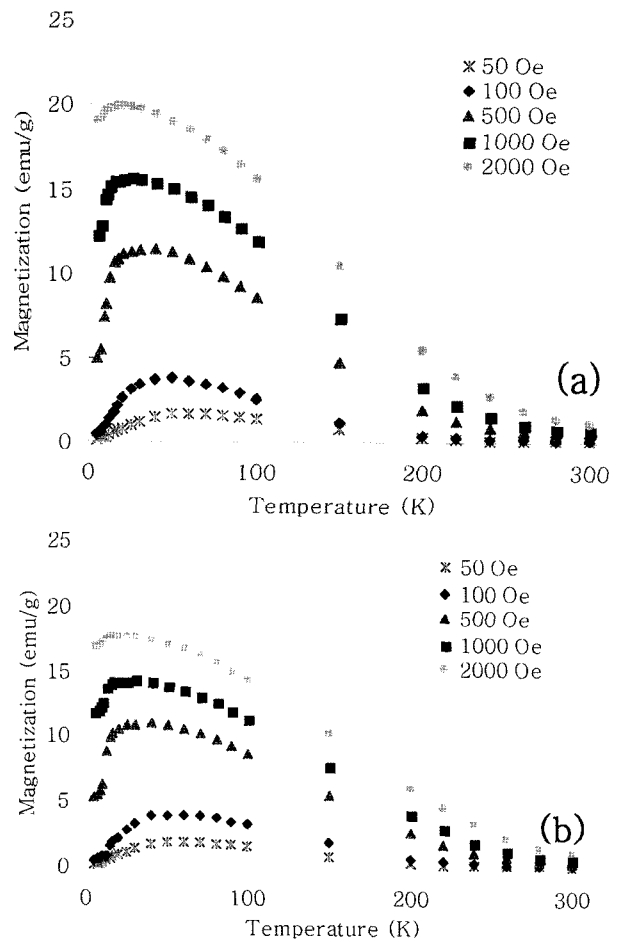


Fig. 6. Temperature dependence of magnetic moments of zinc ferrite nanoparticles. (a) D = 13.4 nm, (b) D = 11.2 nm.

서 자기장을 0 kOe~50 kOe까지 변화시키면서 측정한 두 자료의 자화도를 나타낸다. 합성한 아연페라이트는 자기장을 50 kOe까지 가하여도 포화되지 않았으며, 입자의 크기가 11.2

Table II. Changes of blocking temperature by different magnetic field intensity.

Magnetic field (Oe)	50	100	500	1,000	2,000
T_B (K) (D = 11.2 nm)	60	50	40	30	25
T_B (K) (D = 13.4 nm)	60	50	30	25	20

nm인 경우는 자화값이 47.6 emu/g, 13.4 nm인 경우는 자화값이 42.2 emu/g으로 입자의 큰 경우의 자화값이 더 컸다. 한편, 두 시료의 경우 모두 보자력을 나타내지 않고 있음을 알 수 있다. ZFC(zero field cooling) 조건 즉, 자기장을 걸지 않고 5 K까지 냉각시킨 후, 2 kOe의 자기장을 걸어주고, 300 K까지 올리면서 측정된 자화도의 변화 양상은 Fig. 5와 같다. ZFC 조건에서 2 kOe의 자기장을 걸어 주었을 때, 갖는 최대 자화값은 입자 크기 11.2 nm와 13.4 nm에 대하여 각각 19.9 emu/g과 17.6 emu/g으로 측정되었고, 페리자성에서 초상자성으로 변하는 방해온도 T_b (blocking temperature)는 각각 약 25 K와 20 K인 것으로 측정되었다. 작은 크기의 입자에 대한 방해온도가 더 높은 것으로 나타났다. 또한 ZFC의 조건에서 자기장의 세기를 각각 50에서 2,000 Oe까지 변화하여 측정된 결과를 Fig. 6과 Table II에 나타내었다. 입자의 크기가 11.16 nm인 경우 50에서 2,000 Oe까지 변화시키며 측정된 각각의 방해온도는 60 K, 50 K, 40 K, 30 K 그리고 25 K 지점으로 측정되었고, 13.40 nm인 경우는 60 K, 50 K, 30 K, 25 K 그리고 20 K 지점으로 측정되었다. 즉, 자기장의 세기가 약할수록 방해온도는 높아지는 것으로 나타났다.

IV. 결 론

계면활성제를 첨가한 음향화학적 침전법으로 아연페라이트 나노입자를 합성하였다. 열분석 결과 240 °C 부근에서 뚜렷한

발열반응이 일어나고, 결정화가 시작되는 것으로 나타났다. X선 회절 패턴 결과 열처리 전 비정질상의시료를 330 °C에서 열처리 한 결과, 전형적인 아연페라이트의 결정구조를 띠었다. X선 회절 패턴 결과들로부터 Scherrer식에 의해 분말 시료의 입자 크기를 계산한 결과 크기는 각각 11.16 nm와 13.40 nm이었다. 합성된 아연페라이트 나노입자의 SQUID 분석 결과 50 kOe의 자장을 걸어주어도 포화되지 않았다.

감사의 글

이 논문은 2005년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국 학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2005-202-C00133).

참고문헌

- [1] L. Zhou, J. Xu, X. Li, and F. Wang, *Materials Chemistry and Physics*, **97**, 137 (2006).
- [2] T. H. Hyeon, S. S. Lee, J. N. Park, Y. H. Chung, and H. B. Na, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12798 (2001).
- [3] A. K. Gupta and M. Gupta, *Biomaterials*, **26**, 3995 (2005).
- [4] M. Shinkai, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **94**(6), 606 (2002).
- [5] J. N. Park, K. G. An, Y. S. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, and T. H. Hyeon, *Nature Materials*, **3**, 891 (2004).
- [6] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*, Cambridge Uni. Press N.Y. 44 (1994).
- [7] T. H. Hyeon, Y. C. Chung, J. N. Park, S. S. Lee, Y. W. Kim, and B. H. Park, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 6831 (2002).
- [8] S. F. Wang, F. G. Gu, M. K. Lu, G. J. Zhou, and A. Y. Zhang, *Journal of Crystal Growth*, **289**, 621 (2006).

Synthesis of Zinc Ferrite Nanocrystallites using Sonochemical Method

Jun Hee Cho, Sang Gil Ko, and Yangkyu Ahn

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

Kun Uk Kang and Dong Hyun An

Korea Institute of Radiological & Medical Sciences, Cyclotron Application Lab., Seoul 139-706, Korea

Eun Jung Choi*

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

(Received 17 January 2007, in final form 15 February 2007)

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 zinc ferrite particles using chemical co-precipitation technique through a sonochemical method with surfactant such as oleic acid. The thermal behaviour of the zinc ferrite was determined by the thermoanalytical techniques (TGA-DSC). Powder X-ray diffraction measurements show that the samples have the spinel structure. Magnetic properties measurement were performed using a superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer.

Keywords : nanoparticles, sonochemical method, zinc ferrite, blocking temperature