

화염분무열분해법에 의한 페라이트 나노 입자의 제조

서대중, 류경옥, 박승빈
한국과학기술원 생명화학공학과

Synthesis of Ferrite Nanoparticles by the Flame-Assisted Spray Pyrolysis

Dae Jong Seo, Kyoung Ok Ryu, Seung Bin Park

Dept. of Chemical and Biomolecular Eng. and Center for Ultramicrochemical Process and Systems, KAIST

서론

Spinel ferrites는 다양한 용도를 가진 자성 물질로, 여러 가지 방법에 의하여 제조되어 왔다. Spinel ferrites를 제조하는 기존의 방법으로는 수열합성법, 공침법, 산화법, 연소법, 졸-겔법, 분무열분해법, 고상법 등이 있다. 본 연구에서는 새로운 나노 입자 제조 방법인 화염분무열분해법을 이용하여 다양한 ferrite 나노 입자들을 제조하여 보았다. 화염분무열분해법은 고온의 확산 화염을 생성하고 그 내부로 전구체 물질이 용해된 용액의 액적을 통과시키는 방법으로 액적에서 입자를 제조하는 방법이다. 분무열분해법과 화염분무열분해법의 가장 큰 차이점은 하나의 액적에서 제조되는 입자의 수이다. 일반적인 분무열분해법은 하나의 액적에서 하나의 입자가 제조되는 방식으로 입자의 크기나 형태가 액적에 의하여 결정되었다. 따라서, 작은 크기의 입자를 제조하기 위하여서는 전구체 용액의 농도가 낮아져야 하고 이에 따른 생산량의 감소가 가장 큰 문제점으로 대두되었다. 그러나 화염분무열분해법의 경우에는 하나의 액적에서 하나의 입자가 생성되는 것이 아니라 복수의 입자가 생성된다. 따라서 생산량의 감소를 가져오는 전구체 용액의 농도 감소 없이도 쉽게 대량의 나노 입자를 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

이러한 화염분무열분해법에서 나노 입자가 제조되는 메카니즘은 아직 명확하게 밝혀지지 않았다. 그러나 일반적인 나노 입자 제조법으로 사용되는 화염법과 같이 고온의 화염 내에서 전구체의 휘발에 의존하여 입자를 제조하는 경우 다성분계 물질의 제조는 어렵게 된다. 본 연구에서는 화염분무열분해법에서 다성분계 물질인 다양한 spinel ferrite 입자를 제조함으로써 화염분무열분해법에서의 나노 입자의 제조가 휘발에 의한 것이 아님을 보이고자 했다.

본론

본 연구에서는 $ZnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ 의 4가지 spinel ferrite를 화염분무열분해법으로 제조하였다. 전구체 용액은 각각 물에 쉽게 용해되는 질산염이나 초산염을 Iron Acetylacetonate와 함께 소량의 질산을 첨가하여 수용액을 제조하고 이렇게 제조된 수용액을 고온의 화염 내부로 분무시켜서 액적이 화염의 내부를 지나면서 일차 입자의 분리에 의하여 나노 입자를 제조하는 방식으로 제조되었다. 이때 사용된 전구체 용액의 총 농도는 0.3M로 일반적인 분무열분해법을 이용하는 경우 서브마이크론 정도의 입자 크기가 예상되어 진다. 화염은 연료로는 LPG를 산화제로는 산소를 사용하여 형성하였다. 연료와 산화제가 동심관을 지나 노즐의 외부에서 서로 확산되면서 화염을 형성하는 확산 화염을 이용하였고 운반기체는 화염의 온도 저하를 막기 위해 산화제와 같은 산소를 사용하였다. 이렇게 제조된 입자들은 XRD, TEM을 이용하여 입자의 결정성과 형태 크기를 관찰하였다.

Figure 1은 화염분무열분해법을 이용하여 제조된 다양한 ferrite 입자의 XRD 자료이다. 만약 휘발에 의하여 나노 입자가 생성되었을 경우에는 성분별로 휘발 속도와 결정화 속도의 차이를 가지기 때문에 각각의 산화물 입자가 제조되거나 혹은 양론비로 첨가된 전구체와는 다른 물질이 제조될 것으로 예상된다. 그러나 그림에서 알 수 있듯이 모든 경우, 원하는 상이 제조됨을 알 수 있다. 이는 화염분무열분해법에서 나노 입자의 제조가 일반적인 화염법에서 사용되는 것처럼 물질의 휘발을 이용한 것이 아님을 보여주는 것이라고 할 수 있다. 화염분무열분해법에서는 나노 입자의 제조는 화염의 고온으로 인한 휘발보다는 고온에서의 빠른 반응 속도에 의하여 생성된 일차입자들이 분해에 의해서 생성된 부피 감소와 분해 가스의 방출에 의한 영향으로 서로 성장하지 못하고 분리되는 것으로 생각되어진다. Figure 2는 화염분무열분해법에서 제조된 다양한 ferrite 입자의 TEM 사진이다. 그림에서 알 수 있듯이 나노 입자가 생성됨을 알 수 있다.

결론

하나의 액적에서 하나의 입자가 제조되는 분무열분해법과는 달리 하나의 액적에서 다수의 입자가 제조되어 분무열분해법에서 나노 입자의 제조시 단점으로 지적되어 온 생산량의 감소 문제를 해결할 수 있을 것으로 기대되는 화염분무열분해법을 spinel ferrite의 나노 입자의 제조에 적용하여 보았다. 다양한 성분을 가진 다성분계 물질인 ferrite의 경우에도 원하는 조성의 입자의 생성을 관찰할 수 있었는데 이는 화염분무열분해법에서 나노 입자의 생성이 휘발에 의한 것이 아니라 일차 입자의 분리에 의한 것임을 보여주는 증거가 될 수 있다. 만약 휘발에 의하여 나노 입자가 생성되었을 경우에는 다성분계 입자의 제조가 어렵게 되지만 화염 분무열분해법에서 제조된 입자들은 모두 완전한 다성분계 입자의 제조를 이루었다.

Acknowledgement

This study is funded by Center for Ultramicrochemical Process Systems(CUPS) sponsored by KOSEF(2002) and the Brain Korea 21 project.

참고 문헌

1. M. C. D'Arrigo, C. Leonelli and G. C. Pellacani, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**[11] 3041-3043 (1998)
2. J. Karthikeyan, C. C. Berndt, J. Tikkanen, J. Y. Wang, A. H. King and H. Herman, *Nanostruct. Mater.* **8**[1] 61-74 (1997)
3. R. Baranwal, M. P. Villar, R. Garcia and R. M. Laine, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**[5] 951-961 (2001)
4. S. Grimm, M. Schultz, S. Barth and R. Muller, *J. Mater. Sci.*, **32** 1083-1092 (1997)
5. C. R. Bickmore, K. F. Waldner, R. Baranwal, T. Hinklin, D. R. Treadwell and R. M. Laine, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** 287-297 (1998)

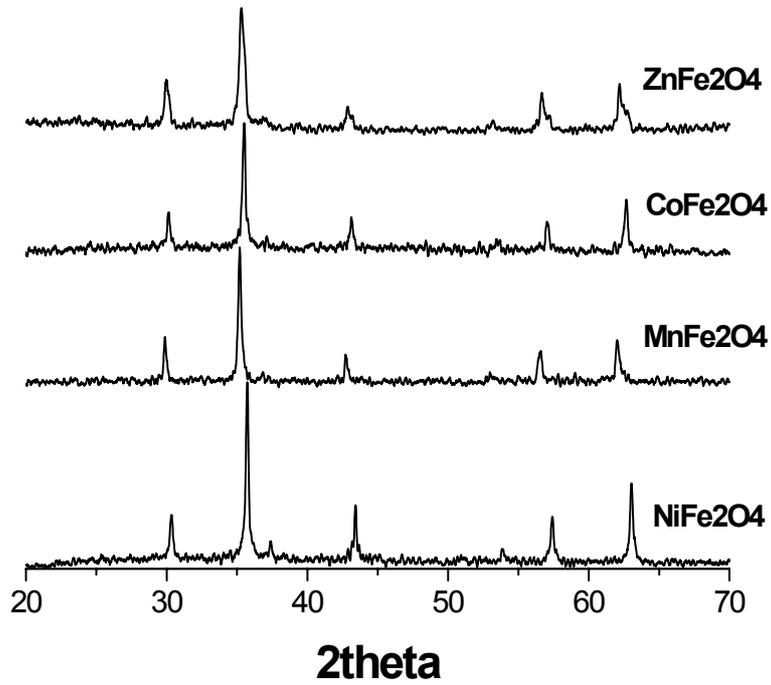
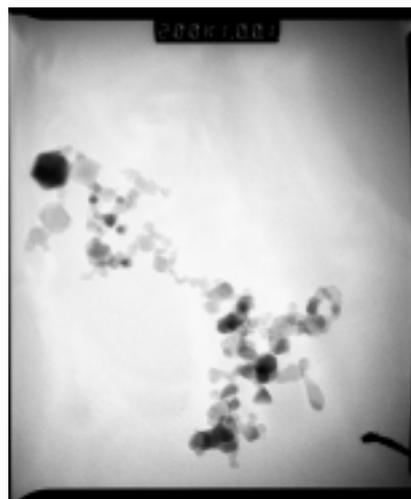
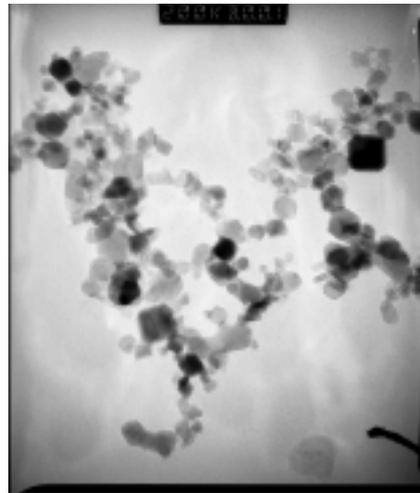


Figure 1. XRD spectra of ferrite nanoparticles by the flame-assisted spray pyrolysis



(a) MnFe₂O₄



(b) CoFe_2O_4



(c) NiFe_2O_4

Figure 2. TEM image of ferrite nanoparticles prepared by the flame-assisted spray pyrolysis