

고온 열분해법으로 제조한 나노 $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 입자의 물성 연구

이채연, 김보민, 안현호, 김성백*
*건양대학교 의료신소재학과
e-mail:physics@konyang.ac.kr

The physical properties of $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ nanoparticles using high temperature thermal decomposition method

Chaeyeon Lee, Bomim kim, Hyun Ho An, Sung Baek Kim*
*Department of Biomedical Materials, Konyang University,
e-mail:physics@konyang.ac.kr

요약

자성 나노 입자는 bulk 상태일 때와는 달리 다양한 물성을 나타낼 수 있어 바이오메디컬 분야에서 많은 관심을 받는 물질이다. 본 연구에서는 $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 나노 입자를 고온 열분해법으로 합성하고, XRD, Mössbauer spectroscopy를 이용하여 그 물성을 측정하였다. XRD data는 Rietveld refinement 방법으로 분석하였으며, Co 이온의 치환량이 증가할수록 격자상수가 감소함을 확인하였다. Mössbauer spectroscopy를 이용한 초미세 매개변수 분석 결과 Fe 이온은 스핀넬 구조의 A-site와 B-site 내에서 +3가로 존재함을 알 수 있었다.

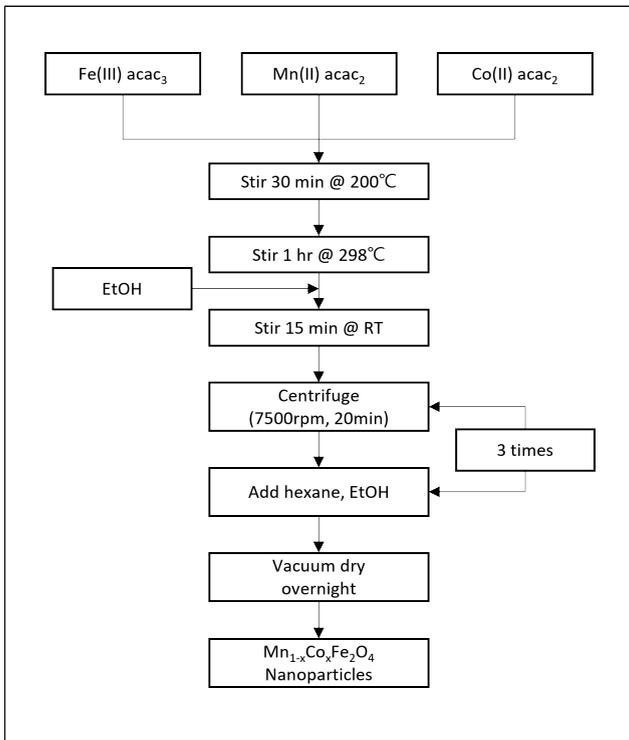
2. 연구 방법

1. 서론

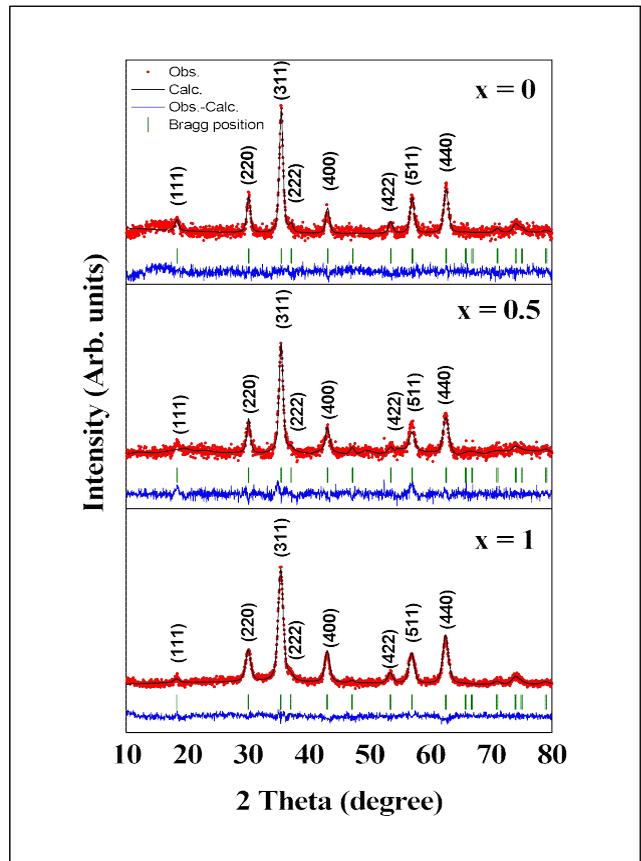
스피넬 구조를 가지는 페라이트 (ferrite) 인 AFe_2O_4 ($M=Mn, Co, Fe, Ni, etc$) 물질은 독특한 물성을 보여 많은 연구가 이루어지고 있다. 그 중 $MnFe_2O_4$ 와 $CoFe_2O_4$ 는 입방정형 스피넬 구조를 갖는 대표적인 페라이트 물질로, 높은 에너지 밀도 및 비정전용량을 보여 슈퍼커패시터 등에 이용되기도 하며[1], 나노미터 크기로 만들었을 때 나타나는 독특한 물성을 이용하여 기록저장매체나 인덕터(inductor)[2] 물질로 사용되고 있다. 또한 바이오 분야에서는 온열치료 (hyperthermia)[3], 약물전달 시스템(drug delivery system)[4], MRI 조영제(magnetic resonance imaging contrast agent)[5] 등으로의 적용 가능성에 대한 활발한 연구가 이루어지고 있다. 본 연구에서는, $MnFe_2O_4$ 를 모조성으로 하고, Co 이온을 x만큼 치환한 $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 나노입자를 고온 열분해법 (HTTD, High Temperature Thermal Decomposition)으로 제조하여 그 결정학적 및 자기적 성질에 관하여 연구하고자 한다. 특히 나노 입자의 자성에 관한 초미세 상호작용 메커니즘으로부터 바이오 소재 분야의 응용을 위한 가능성을 제시하고자 한다.

Fe(III) acac, Mn(II), acac Co(II) acac을 시작 물질로, Benzyl ether, Oleic acid, Oleylamine을 용매로 사용하여 AFe_2O_4 ($A=Mn, Fe, Co$) 나노 입자를 고온열분해법으로 제조하였다[6]. 그림 1에 $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 의 나노 입자 제조 과정을 나타내었다. Fe(III) acac, Co(II) acac, Mn(II) acac을 당량비에 맞게 투입하고, Oleic acid, Benzyl ether를 첨가한 반응 용액을 자성 회전체로 회전시켜 섞이도록 하였다. 온도 조절기를 이용하여 2.0°C/min의 온도 증가율로 200°C까지 증가시켰으며, 200°C에서 1시간 유지하였다. 그 후, 다시 2.0°C/min의 온도 증가율로 298°C까지 증가시켰으며, 298°C에서 30분 유지하였다. 용액을 상온까지 식힌 뒤, 에탄올을 첨가하여 15분 교반한 뒤, 원심 분리(7500rpm, 20min)하여 나노 입자를 분리하였다. 분리된 나노 입자는 에탄올과 헥세인에 분산시킨 뒤, 원심 분리하는 과정을 3회 반복하여 잔여 용매를 분리 제거한 뒤, 진공에서 건조하여 $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 나노 입자들을 얻었다.

제조한 나노 입자는 $CuK\alpha$ 단일 선원을 사용하는 X-Ray 회절기를 사용하여 결정학적 구조를 분석하였고, ^{57}Co 감마선원을 사용하는 Mössbauer 분광기를 이용하여 초미세 매개변수를 분석하였다.



[그림 1] $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 나노 입자 제조 과정

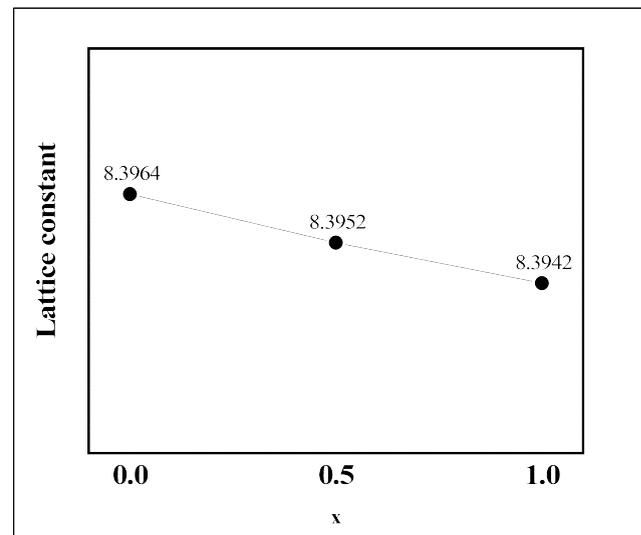


[그림 2] $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 나노 입자들의 XRD 및 Rietveld refinement 결과

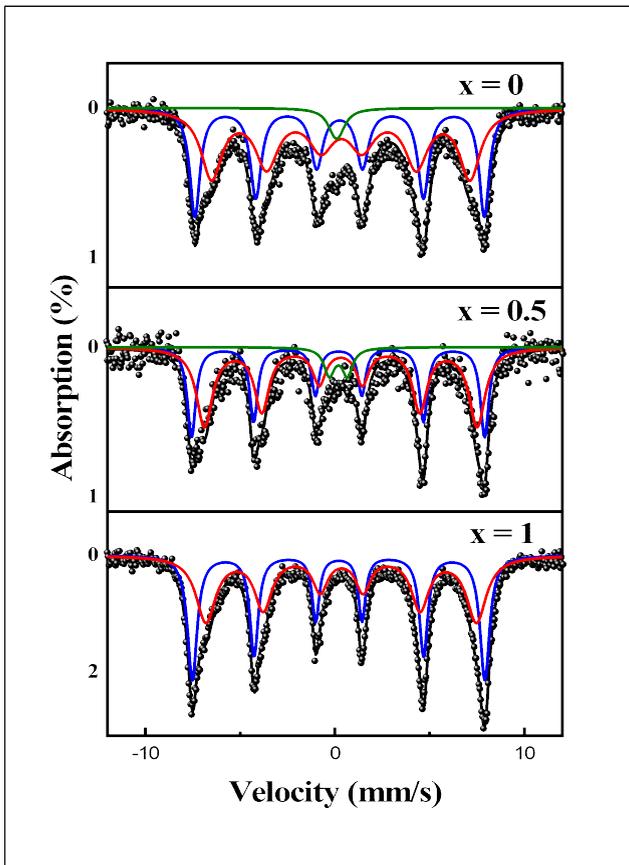
3. 연구 결과

그림 2에 $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 나노 입자의 XRD 패턴을 나타내었다. 결정 구조는 Rietveld refinement 방법으로 분석하였으며 모두 $Fd\bar{3}m$ 공간군의 cubic spinel 구조임을 알 수 있었다. Co 이온의 치환량에 따른 격자상수의 변화를 그림 3에 나타내었다. $MnFe_2O_4$ 의 격자상수는 $a_0 = 8.3964\text{\AA}$, $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ 의 격자상수는 $a_0 = 8.3952\text{\AA}$, $CoFe_2O_4$ 의 격자상수는 $a_0 = 8.3942\text{\AA}$ 로 분석되어, Co 이온의 치환량이 증가할수록 격자상수가 작아짐을 알 수 있었다. Scherrer equation으로 계산된 나노 입자의 크기는 $MnFe_2O_4$ 의 경우 17.81 nm, $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ 는 17.74nm, $CoFe_2O_4$ 는 17.72nm로 계산되었다[6].

원자 간 초미세 상호작용 특성을 분석하기 위해 Mössbauer 분광 실험을 수행하였고, 그림 4에 상온에서 측정된 $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 나노 입자의 Mössbauer 분광 스펙트럼을 나타내었다. Mössbauer 분광 스펙트럼은 모든 시료에서 Lorentzian 2 Set으로 분석되었으며, $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ 와 $MnFe_2O_4$ 시료는 상온에서부터 초상자성 특성을 보인다. Isomer shift 값으로부터 스핀넬 구조의 A-site와 B-site를 점유하고 있는 Fe 이온은 모든 시료에서 +3가의 이온 상태를 갖는 것으로 분석되었다.



[그림 3] $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 나노 입자에서의 치환량 (x) 에 따른 격자 상수 변화



[그림 4] $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 나노 입자의 상온 Mössbauer spectra

4. 결론

$Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 나노 입자를 고온 열분해법으로 제조하여 그 결정학적 및 자기적 특성을 연구하였다. $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 의 결정구조는 모두 cubic spinel임을 확인할 수 있었고, Co 이온의 치환량이 증가할수록 격자상수가 작아짐을 알 수 있었다. Co 이온이 0.5 이상 치환된 시료부터 상온에서 초상자성 특성이 발현되었으며 Fe 이온은 모든 시료에서 +3가의 이온 상태를 갖는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 건양대학교 대학혁신지원사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

참고문헌

- [1] C. Lee, H.Chang, and H. D. Jang, *Aerosol and Air Quality Research*, **19**, 443-448 (2019).
- [2] N. Sangenei, K. Taddei, N.Bhat, and A. Shivashankar, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **465**, 590-597 (2018).
- [3] S. W. Lee, S. Bae, Y. Takemura, I-B. Shim, T. M. Kim, J. Kim, H. J. Lee, S. Zurn, and C. S. Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310**, 2868-2870 (2007).
- [4] M. Tada, T. Kanemaru, T. Hara, T. Nakagawa, H. Handa, and M. Abe, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321**, 1414-1416 (2009).
- [5] M. D. Shultz, S. Calvin, P. P. Fatouros, S. A. Morrison, and E. E. Carpenter, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **311**, 464-468 (2007).
- [6] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, and G. Li, *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 273 - 279 (2004).