

전기 방사 기법을 통한 $MnFe_2O_4$ nanofiber 제조 및 특성박재현^{1,2}, 최경린^{1,2}, 주용완¹, 정홍련¹, 이완진^{1,2,*}¹ 전남대학교 공과대학 응용화학공학부² 전남대학교 공과대학 기능성 나노신화학소재센터

(wjlee@chonnam.ac.kr*)

Preparation and Morphology of $MnFe_2O_4$ nanofiber prepared by electrospinningJae-Hyun Park^{1,2}, Gyung-Rin Choi^{1,2}, Young-Wan Ju¹, Hong-Ryun Jung¹, Wan - Jin Lee^{1,2,*}¹ Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University² Center for Functional Nano Fine chemicals, Chonnam National University

(wjlee@chonnam.ac.kr*)

1. Introduction

Manganese ferrite는 연질자성재료로 TV 편향트랜스 포머 및 요크의 코어 재료, 고에너지 중성자 가속기, 고속디지털 컴퓨터 기억장치, 안테나 코어, 라디오 수신기 등 현재 여러 분야에서 사용 중이다. 이러한 manganese ferrite를 제조하는 방법으로는 고상법 [1], 공침법[2,3], 기상분해법[4] 등이 있다. 그러나 이러한 방법으로 제조시 많은 문제점이 발생하는데 고상법으로 합성할 경우 불균일 혼합으로 인한 원료의 손실과 순도의 저하, 공해 및 경제적인 어려움이 발생한다. 또, 철염과 망간염을 이용하여 공침법으로 제조할 경우 철염 등의 관리가 복잡하고, 기상분해법을 이용하여 제조시 고온 가열연소에 따른 폭발 위험과 고가의 반응장치를 요하게 된다.

Electrospinning 기법은 고분자 용액과 collector 사이에 고전압을 걸어주어 둘 사이의 전압차를 이용하여 고분자를 nm scale의 섬유로 제조하는 방법이다. Electrospinning 기법을 통해 제조된 섬유는 넓은 비표면적을 갖고 있기 때문에 이를 supercapacitor의 전극 물질로 사용하거나 기체 sensor로 이용하는 연구가 진행되고 있다 [5]. 본 실험에서, 우리는 sol-gel 법을 이용하여 저온에서 균일한 조성의 $MnFe_2O_4$ 를 합성하고 제조된 $MnFe_2O_4$ gel과 고분자 용액을 혼합, electrospinning 기법을 통하여 $MnFe_2O_4$ nanofiber를 제조하였다.

2. Experimental

2. 1. Materials

금속 전구체로 Manganese (II) nitrate (45 ~ 50 wt.% solution in dilute nitric acid, Aldrich Chemical Co.), Iron (III) nitrate Enneahydrate (98%, Junsei chemical Co.)를 사용하였으며 킬레이 트제로 citric acid, Anhydrous (C₃H₄(OH)(COOH)₃, 99.5%, Yakuri Pure Chemical Co.)를 사용하였다. 고분자는 Poly(vinyl acetate) (Aldrich Chemical Co., Mw = 500,000)를 사용하였으며 용매로는 DMF와 THF를 용매로 사용하였다.

2. 2. Preparation of MnFe₂O₄/PVAc solution

2.02 g Fe(NO₃)₂·9H₂O, 0.6 ml Mn(NO₃)₂ ((45 ~ 50 wt.% solution in dilute nitric acid) 그리고 3 g citric acid를 15 ml 증류수와 함께 혼합하여 강하게 교반시켜 완전 용해시킨다. 완전 용해된 용액을 140 °C에서 교반하여 용매를 증발시켜 gel 형태로 만든다. 이렇게 제조된 gel을 15 wt.% PVAc 용액과 1:1.5의 무게비로 혼합, 12시간 동안 교반하여 용액을 준비하였다.

2. 3. Preparation of the MnFe₂O₄/PVAc nanofiber composites

제조된 용액을 electrospinning 기법을 통하여 nanofiber composite을 제조하는데 고전압 발생장치 (NT-PS-35K, NTSEE, Korea)를 사용하였다. MnFe₂O₄/PVAc 복합용액을 직경 0.5 mm의 10 ml 주사기에 담고 주사기 끝의 바늘에 (-) 전압을 걸어주고 collector에 (+) 전압을 걸어주었다. 방사된 nanofiber는 약 300 rpm으로 회전하는 금속 드럼에 감긴 알루미늄 호일 위에 적층된다. MnFe₂O₄/PVAc 복합 nanofiber를 제조하는데 사용된 전압은 20 KV였으며, 용액은 1 ml/h로 공급하였다. Collector에 모인 MnFe₂O₄/PVAc 복합 nanofiber를 80 °C 진공오븐에서 6시간 동안 건조하여 수분을 제거하였다. 건조된 MnFe₂O₄/PVAc 복합 nanofiber는 400°C, 600°C, 그리고, 800°C의 온도로 4시간 동안 질소 상태에서 소성되었다. 승온 속도는 1°C/min으로 일정하게 하였다. 제조된 MnFe₂O₄/PVAc 복합 nanofiber의 열적 특성을 알아보기 위하여 실온에서 800°C까지 분당 10°C의 승온 속도로 질소분위기에서 TGA를 측정하였다. 소성 온도에 따른 복합 nanofiber의 형태를 SEM을 이용하여 알아보았으며 성분 변화를 알아보기 위하여 FT-IR과 XRD를 측정하였다. FT-IR 분석은 KBr pellets을 이용하여 400 ~ 4000 cm⁻¹까지 측정되었다. XRD 분석은 5° ~ 70° 까지 측정하였다.

3. Results and Discussion

Electrospinning 기법을 통해 제조된 MnFe₂O₄/PVAc 복합 nanofiber의 열적 특성을 알아보기 위한 TGA 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. PVAc와 MnFe₂O₄에 포함되어 있는 대부분의 유기 물질과 수분, 그리고 용매로 사용된 DMF를 구성하는 유기물질들이 대부분 700 °C 이하의 온도에서 제거되는 것을 확인 할 수 있었다. 0 ~ 200 °C 사이에서 완만한 무게 감소를 보이는데 이는 nanofiber composites에 잔류한 수분과 용매의 증발에 의한 것이다. 그리고, 200 ~ 300 °C 사이의 온도에서 PVAc의 분해와 Manganese (II) nitrate, Iron (III) nitrate Enneahydrate에 포함된 수분의 증발에 의한 질량 감소를 보인다. 300 ~ 350 °C의 온

도 범위에서 가장 큰 질량 감소를 보이는데 이는 PVAc의 주사슬의 분해에 의한 것이다. 350 ~ 700 °C 사이에서 발생하는 질량의 감소는 Manganese (II) nitrate, Iron (III) nitrate Enneahydrate, PVAc 주사슬의 지속적인 분해에 따른 결과로 생각된다. 700 °C 이상의 온도에서는 거의 무게의 변화가 없는데 이를 통해 순수한 MnFe₂O₄가 형성되었음을 짐작할 수 있다.

Fig. 3는 전기방사를 통해 형성된 MnFe₂O₄/PVAc nanofiber 복합체와 800 °C, 질소 상태에서 소성을 통해 형성된 MnFe₂O₄ nanofiber의 SEM 사진이다. 전기방사 된 MnFe₂O₄/PVAc nanofiber의 평균 직경은 250 nm로 매우 가늘고 대체로 고른 직경 분포를 보이고 있다. 800 °C에서 4시간 동안 소성을 한 MnFe₂O₄ nanofiber의 평균 직경 200 nm로 소성을 통하여 섬유 직경이 보다 가늘어졌음을 확인 할 수 있었다. 이는 열처리 과정에서 고분자 물질이 제거되어 MnFe₂O₄ nanofiber가 형성되면서 직경은 가늘어진 것으로 생각된다.

MnFe₂O₄/PVAc nanofiber 복합체의 XRD 측정 결과를 통해 열처리에 따른 구조적 변화를 살펴본 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4 (a)는 열처리하지 않은 MnFe₂O₄/PVAc nanofiber 복합체의 XRD 결과로 결정성이 없는 상태임을 확인 할 수 있었다. 400 °C로 열처리를 한 MnFe₂O₄/PVAc nanofiber의 XRD 결과 (Fig. 3 (b))를 살펴보면 2θ = 30°, 35°, 42°, 52°, 56°, 61° 에서 spinel 구조의 MnFe₂O₄의 결정성을 나타내는 PDF card (no. 38-0430)의 피크와 같은 결과를 보인다. 피크들이 나타남을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 다양한 온도로 열처리된 MnFe₂O₄/PVAc nanofiber 복합체의 FT-IR 결과이다. 열처리를 하지 않은 MnFe₂O₄/PVAc nanofiber 복합체 (Fig. 4 (a))의 경우 605, 1022, 1124, 1242, 1374, 1436, 1740, 2931 cm⁻¹에서 PVAc의 강한 피크들이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 400 °C로 소성 처리한 MnFe₂O₄/PVAc nanofiber 복합체 (Fig. 4 (b))에서는 대부분의 피크가 사라지고 단지 O-H와 C=O, C-H의 피크들이 작게 나타나고 있다. 600 °C (Fig. 4 (c)), 그리고 800 °C (Fig. 4 (d))로 소성 처리한 MnFe₂O₄/PVAc nanofiber 복합체의 FT-IR 결과에서는 대부분의 피크들이 사라지고 750 cm⁻¹에서 새로운 피크가 형성됨을 확인 할 수 있었다. 또한 Fig. 4 (a) ~ (d)의 모든 FT-IR 결과에서 3450 cm⁻¹의 O-H 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있는데 이는 sampling 과정에서 MnFe₂O₄/PVAc nanofiber 복합체가 수분을 흡수한 결과라 생각된다.

4. Conclusions

이번 연구에서 우리는 sol-gel 법과 electrospinning 기법을 통하여 직경 100 ~ 300 nm의 MnFe₂O₄/PVAc nanofiber를 제조하고 열처리를 통하여 MnFe₂O₄ nanofiber를 만들었다

Acknowledgements

Support for this work was provided by KOSEF under Grant number R01-2003-000-10100-0

References

- [1] M. D. Nasr-Allah, G. A. El-shobaky, *Thermochimica Acta.*, (2001), 137, 375.
- [2] G. U. Kulkarni, K. R. Kannan, T. Arunarkavalli, C. N. R. Rao, *Phys. Rev. B* (1994), 49, 724.
- [3] P. J. van der Zaag, V. A. M. Brabers, M. T. Johnson, A. Noordermeer, P. E. Bongers, *Phys. Rev. B* (1995), 51, 12009.
- [4] G. Balaji, N. S. Gajbhiye, G. Wilde, J. Weissmuller, *J. Magn. Magn. Mater.* (2002), 617, 242 ~ 245.
- [5] Aussawasathien, D.; Dong, J.-H.; Dai, L. *Synthetic Metals* (2005), 154(1-3), 37-40..

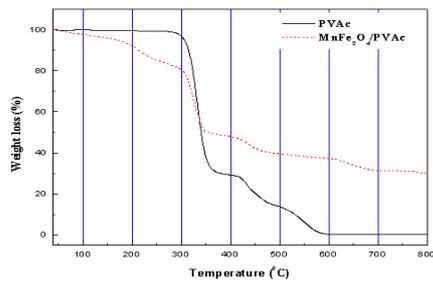


Fig. 1. The TGA of electrospun PVAc and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVAc}$ nanofibers web

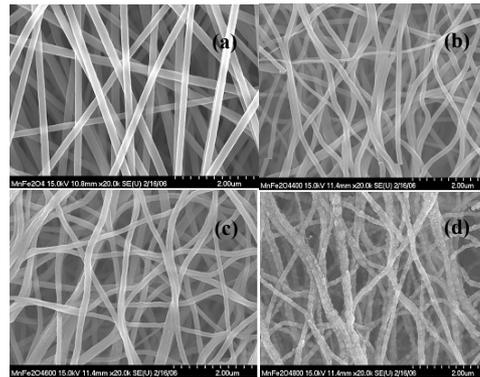


Fig. 2. SEM of various $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVAc}$ nanofiber web with different sintering temperature.

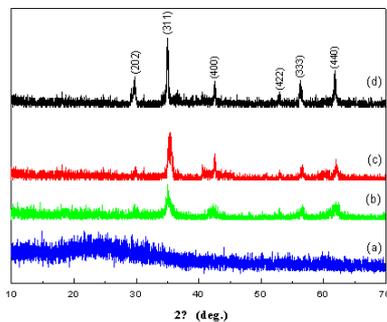


Fig. 3. XRD of various $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVAc}$ nanofiber web with different sintering temperature.

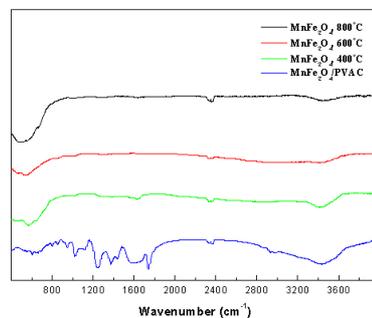


Fig. 4. FT-IR spectra of various $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVAc}$ web with different sintering temperature.