

두께 조절이 가능한 코어셸 형태의 SiO₂ coated CoFe₂O₄ 구조

유 리 · 김유진* · 피재환 · 김경자
한국세라믹기술원 엔지니어링 세라믹 센터

Thickness Control of Core Shell type Nano CoFe₂O₄@SiO₂ Structure

Ri Yu, YooJin Kim*, Jae-Hwan Pee, and Kyung Ja Kim

Engineering ceramic center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology,
Icheon 467-843, Korea

(Received April 21, 2010, Revised May 18, 2010, Accepted May 31, 2010)

Abstract Homogenous silica-coated CoFe₂O₄ samples with controlled silica thickness were synthesized by the reverse microemulsion method. First, 7 nm size cobalt ferrite nanoparticles were prepared by thermal decomposition methods. Hydrophobic cobalt ferrites were coated with controlled SiO₂ using polyoxyethylene(5)nonylphenylether (Igepal) as a surfactant, NH₄OH and tetraethyl orthosilicate (TEOS). The well controlled thickness of the silica shell was found to depend on the reaction time and the amount of surfactant used during production. Thick shell was prepared by increasing reaction time and small amount of surfactant.

Keywords : Magnetic materials, Nanomaterials, Silica coating, Micro emulsion method

1. 서 론

스피넬 페라이트 나노 입자는 전자적, 광학적 재료로서 다양한 영역에 응용이 가능하여 많은 주목을 받고 있다[1-3]. 특히, CoFe₂O₄는 cubic구조를 지니고 있어 자기결정지방성 및 보자력이 높기 때문에 흥미 있는 스피넬 계열의 재료이다[4]. 그러나 나노 크기의 입자들은 고온 공정을 거치면 나노 입자들끼리 서로 응집 및 산화되어 그들의 물리적 성질을 잃어버리는 문제점을 갖고 있다[5-7]. 즉, 위 문제점을 보완하여 나노 입자의 물리적 성질 및 분산성을 향상시킬 수 있는 방법 중에서도 나노 분말 표면 개질이 있으며, 대표적으로 실리카 코팅을 예로 들 수 있다. 실리카는 열적으로 안정하며, 투명하다는 장점이 있다. 그리고, 소수성 나노 분말을 친수성 나노 분말로 표면 개질해줌으로써 분산성을 향상시킬 수 있다[8-12]. 최근에는 실리카 코팅을 이용하여, 헤마타이트 나노 분말의 응집 현상을 최소화하여 적색 변화를 최소화한

연구가 발표되었다[13]. 또한 실리카의 코팅 두께를 조절함으로써 스피넬 페라이트 물질인 CoFe₂O₄의 자기적 성질을 변화시킬 수 있으므로, 실리카 코팅 두께를 조절 하는 방법에 관심을 가졌다.

이번 연구에서, 우리는 나노 크기의 코발트 페라이트 입자를 마이크로 에멀전법을 이용하여 실리카 코팅하였다. 실리카 두께는 반응 시간과 계면 활성제 양을 조절하여 균일하게 조절하였다. 합성된 나노 입자의 크기 및 형상, 실리카 코팅두께 등의 물리적 특성을 X-ray diffraction(XRD), transmission electron micrographs(TEM) 기기를 통해 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. CoFe₂O₄ 나노 분말 합성

구형의 CoFe₂O₄ 나노 결정은 일반적인 열분해법을 이용하여 합성할 수 있다[14]. 출발 물질인 Iron(III) acetylacetonate(Fe(acac)₃), Cobalt(II) acetylacetonate

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-645-1427; E-mail : yjkim@kicet.re.kr]

(Co(acac)₃), 1,2-hexadecanediol, oleic acid, oleylamine, octyl ether를 플라스크에 넣은 후 질소 가스를 주입시켜 질소 분위기를 만든 후 교반시킨다. 교반을 유지하면서 혼합물을 약 200도에서 2시간 동안 유지한 뒤, 온도를 올려 300도에서 1시간 정도 리플렉스 반응을 시킨다. 리플렉스 반응이 끝난 뒤 실온까지 냉각 후, 생성된 CoFe₂O₄ 나노 결정은 원심분리기를 이용하여 몇 차례 분리 및 세척 공정을 한 뒤 CoFe₂O₄ 나노 결정 분말을 수득한다. 수득한 CoFe₂O₄ 나노 분말은 TEM, XRD기기를 이용하여 입자형상 및 결정을 분석하였다.

2.2. CoFe₂O₄ 나노 분말 실리카 코팅

열분해법을 통해 합성된 CoFe₂O₄ 나노 분말은 소수성 나노 분말로써 실리카 코팅을 하기 위해서 표면 개질을 했다. 따라서, 본 연구에서는 실리카 코팅을 하기 전에 미리 나노 분말 표면 개질을 위해 surfactant로써 Igepal을 사용하였다. 실리카 코팅은 이미 잘 알려진 문헌을 실험방식에 맞게 수정시켜 합성할 수 있다[12]. Igepal 0.22 g과 cyclohexane 4.5 ml을 혼합 후, sonication과 vortex 기기를 이용하여 잘 분산시켜 준다. 그런 다음 cyclohexane과 CoFe₂O₄ 나노 분말을 1:1 비율로 섞은 CoFe₂O₄ 용액 160 μL을 취하여 Igepal과 cyclohexane을 혼합한 용액에 첨가한다. 혼합 용액에 마그네틱 바를 넣어 약 10분간 교반을 시킨 후, NH₄OH를 40~50 μL 넣고 다시 5분간 빠르게 교반시킨다. TEOS 30 μL를 첨가하여

교반시킨 후 반응 시간을 6, 24, 72시간으로 조절하여 각각의 반응시간마다 일정량의 용액을 추출하여 반응 시간에 따른 실리카 코팅 두께를 관찰하였다. 반응시간뿐만 아니라 surfactant인 Igepal의 양을 증가함에 따른 실리카 코팅 두께 변화 또한 관찰하였다. 최종적으로 실리카 코팅된 CoFe₂O₄ 나노 분말을 메탄올을 첨가하여 원심분리를 통해 수득하였다. 수득한 실리카 코팅된 CoFe₂O₄ 나노 분말은 에탄올에 분산시켜 TEM기기를 이용 코팅 두께 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CoFe₂O₄ 나노 분말 합성

그림 1(a)는 합성된 CoFe₂O₄ 나노 분말을 hexane, toluene 등과 같은 유기용매에 분산 후 TEM을 통해 나노 입자 형상과 입자 크기를 관찰한 것이다. TEM 이미지를 보면 합성된 CoFe₂O₄ 나노 입자들은 약 7 nm의 구형의 형상을 띄고 있는 것을 볼 수 있다. CoFe₂O₄ 나노 입자의 입자 크기는 TEM 이미지를 통해 얻은 100개의 나노 입자의 평균크기를 측정한 것이다. 그림 1(b)는 CoFe₂O₄ 나노 입자의 XRD 데이터로써, 불순물 피크가 거의 존재하지 않는 XRD 패턴을 보여주고 있다[15]. CoFe₂O₄는 큐빅 격자로써, (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), (4 4 0) 면을 지닌 구조임을 확인할 수 있었다(JCPDS card no: 77-0426).

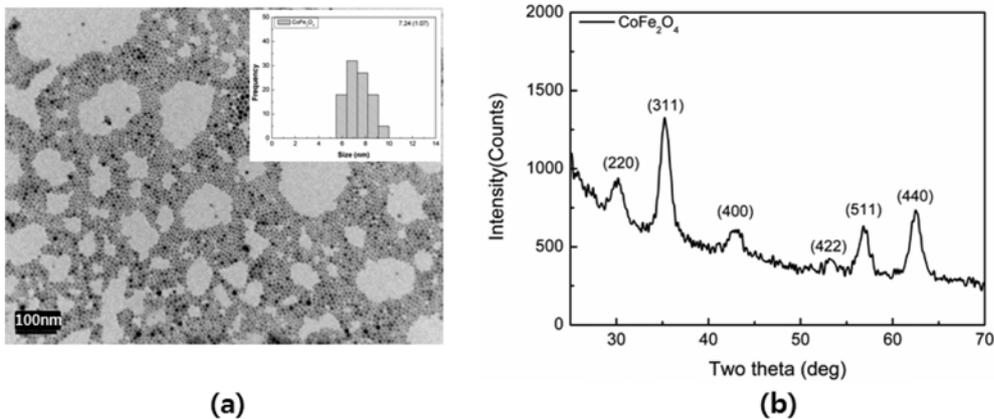


Fig. 1. (a) TEM image of 7 nm CoFe₂O₄ nanoparticles. Insert image is size histograms of synthesized particles and (b) Powder x-ray diffraction pattern (Cu Ka-radiation) of CoFe₂O₄ nanocrystallites.

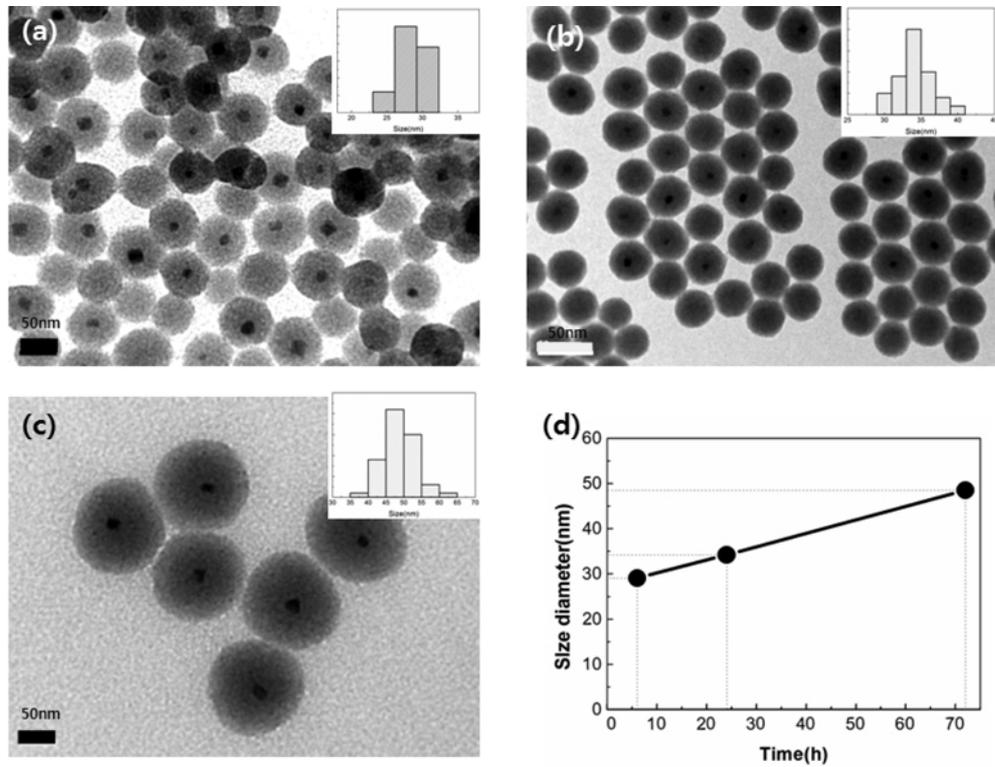


Fig. 2. (a) TEM images of silica coated CoFe_2O_4 (a) 28 nm (b) 34 nm (c) 48 nm. Insert image is size histograms of silica coated particles and (d) effect of reaction time on the SiO_2 shell thickness of silica coated CoFe_2O_4 .

3.2. CoFe_2O_4 나노 분말 실리카 코팅

일반적으로, 실리카 표면에 존재하는 실란 그룹은 나노 입자 표면을 친수성을 띄게 도와주기 때문에 물과 같은 수용성 용매에 쉽게 분산된다. 따라서 친수성 나노 입자는 에탄올 용액 내에서 쉽게 TEOS를 이용하여 코팅할 수 있다. 그러나, CoFe_2O_4 나노 입자는 oleylamine, oleic acid, 1,2-hexadecanediol 등과 같은 소수성을 띄는 유기 surfactant로 둘러싸여 있어 물과 같은 친수성 용매와는 잘 섞이지 않는다. 그러므로, 소수성 나노 분말인 CoFe_2O_4 나노 입자를 실리카 코팅하기 위해 나노 입자 표면을 Igepal로 표면을 개질한 뒤 실리카 코팅을 하였다.

실리카 코팅 두께는 다양한 합성 조건에 따라 조절할 수 있다[16]. 본 연구에서는 반응시간과 surfactant 양에 따라 실리카 코팅 두께 변화시켰다. 그림 2는 반응시간에 따른 실리카 코팅 두께 변화를 TEM 관찰을 통해 나타낸 것이다.

반응시간이 6시간부터 72시간까지 전체적으로 실리카 코팅된 CoFe_2O_4 나노 분말을 구형의 형상을 띄

고 있으며, 반응 시간이 증가할수록 실리카 코팅된 CoFe_2O_4 나노 입자의 지름은 각각 28 nm, 34 nm, 48 nm임을 확인할 수 있었다. 또한 각각의 반응 시간에 따른 실리카 두께는 10.5 nm, 13.5 nm, 20.5 nm로 반응시간이 증가할수록 실리카 두께도 증가한다는 것을 확인할 수 있었다. 실리카 코팅 두께 조절은 이미 Yi가 가수분해와 TEOS, NH_4OH 의 농도에 따른 SiO_2 크기 조절하는 법을 발표하였다[17]. 하지만 TEOS나 NH_4OH 양을 조절하는 것 보다는 반응 시간을 조절하는 경우가 실리카 두께 정확하게 조절할 수 있으므로 구형의 실리카 형상을 쉽게 얻을 수 있다. 또한 실리카의 두께는 표면 개질을 하는데 사용된 Igepal의 양조절을 통해서도 가능하다. 그림 3은 Igepal 첨가량에 따른 실리카 코팅된 CoFe_2O_4 나노 입자의 두께변화를 나타낸 것이다. Igepal 첨가량이 0.22 g과 0.44 g 일때를 비교해보면 Igepal 첨가량이 증가할수록 실리카 코팅두께는 감소하는 것을 볼 수 있다(그림 3). 일반적으로 계면 활성제와 실리카 크기에 따른 논문은 이미 보고되어 있으며[18], 본 실험

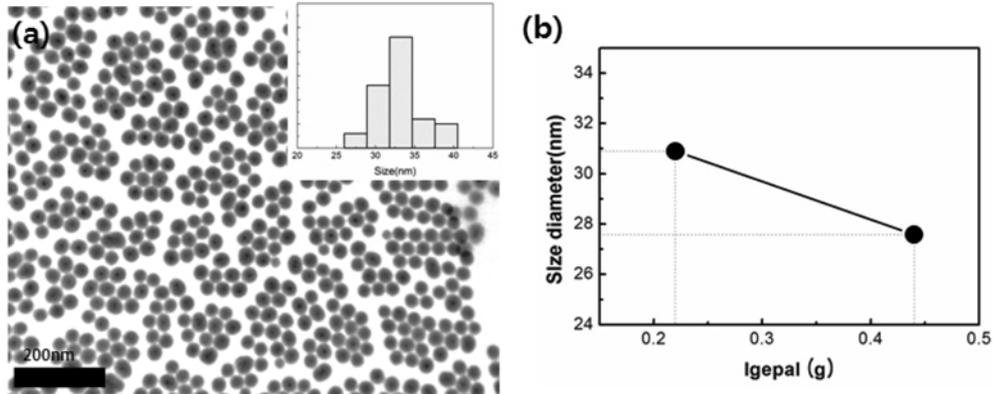


Fig. 3. TEM images of silica coated particles prepared under different initial amount of surfactant Igepal (a) 0.44 g. Insert image is size histograms of silica coated particles and (b) Effect of amount of surfactant on the SiO₂ shell thickness of silica coated CoFe₂O₄.

결과와도 일치하는 것을 확인 할 수 있었다. 즉, surfactant 농도가 증가할 경우, 계면활성제와 water pool의 밀접한 관계에 의해 실리카 크기가 감소함을 알 수 있었다[16, 18]. Igepal이 0.22 g일 경우의 실리카 두께는 12.0 nm, 0.44 g일 경우엔 10.3 nm로 surfactant인 Igepal 양이 증가할수록 실리카 두께는 감소한다는 것을 확인 할 수 있다(그림 3(b)).

4. 결 론

결과적으로 본 연구는 마이크로 에멀전법을 이용해 균일하게 실리카 코팅된 CoFe₂O₄ 나노 분말을 합성할 수 있었다. 실리카 두께는 다양한 합성 조건에 의해 조절 가능하지만, 반응 시간을 조절할 경우에는 실리카 두께를 쉽게 조절하여 균일하게 코팅된 구형의 실리카를 얻을 수 있었다. 반응 시간이 각각 6, 24, 72시간 일 경우, 29 nm, 35 nm, 49 nm의 구형의 실리카 코팅된 CoFe₂O₄ 분말을 얻을 수 있었다. 또한, 계면활성제인 Igepal을 증가시킬수록 실리카 두께는 감소한다는 것을 확인할 수 있었다. 실리카 코팅된 CoFe₂O₄ 나노 입자는 실리카 코팅 두께를 조절하여 블랙매트릭스에 사용되는 안료와 프리트의 역할을 대체 할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 중소기업청에서 지원하는 산연공동기술

개발 사업비로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] S. Sun and H. Zeng: *J. Am. Chem. Soc.*, **204** (2002) 1248.
- [2] T. Fried, G. Shemer and G. Markovich: *Adv. Mater.*, **13** (2001) 1158.
- [3] J. de Vicente, A. V. Delgado, R. C. Plaza, J. D. C Durán and F. González-Caballero: *Langmuir*, **16** (2000) 7954.
- [4] D. Y. Kim, S. H. Ju, H. Y. Koo, S. K. Hong and Y. C. Kang: *J. Alloys Compd.*, **416** (2006) 254.
- [5] H. Katsuki and S. Komarneni: *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** (2003) 183.
- [6] J. Wang, W. B. White and J. H. Adair: *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** (2005) 3449.
- [7] M. Hosseini-Zori, F. Bondioli, T. Manfredini and E. Taheri-Nassaj: *Dyes Pigment*, **77** (2008) 53.
- [8] W. J. Parak, D. Gerion, D. Zanchet, A. S. Woerz, T. Pellegrino, C. Micheel, S. C. Williams, M. Seitz, R. E. Bruehl, Z. Bryant, C. Bustamante, C. R. Bertozzi and A. P. Alivisatos: *Chem. Mater.*, **14** (2002) 2113.
- [9] D. Gerion, F. Pinaud, S. C. Williams, W. J. Parak, D. Zanchet, S. Weiss and A. P. Alivisatos: *J. Phys. Chem.*, **105** (2001) 8861.
- [10] A. Palani, J. S. Lee, J. Huh, M. Kim, Y. J. Lee, J. H. Chang, K. Lee and S.W. Lee: *J. Proteome. Res.*, **7** (2008) 3591.
- [11] K. Kang, J. Choi, J. H. Nam, S. C. Lee, K. J. Kim, S. W. Lee and J. H. Chang: *J. Phys. Chem.*, **113** (2009) 536.
- [12] D. K. Yi, S. T. Selvan, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, D. kundaliya and J. Y. Ying: *J. Am. Chem. Soc.*,

- 127** (2005) 4990.
- [13] Y. Kim, J. Pee, J. H. Chang, K. Choi, K. Kim and D. Y. Jung: Chem. Lett., **8** (2009) 843.
- [14] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang and G. Li: J. Am. Chem. Soc., **126** (2004) 273.
- [15] T. Hyeon, Y. Chung, J. Park, S. S. Lee, Y. W. Kim and B. H. Park: J. Phys. Chem., **106** (2002) 6831.
- [16] M. Darbandi, R. Thomann and T. Nann: Chem. Mater., **17** (2005) 5720.
- [17] D. K. Yi, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, D. Kundaliya and J. Y. Ying: Chem. Mater., **18** (2006) 614.
- [18] C. L. Chang and H. S. Fogler: Langmuir., **13** (1997) 3295.