

Silica Coating of Nanosized CoFe_2O_4 Particles by Micro-emulsion Method

YooJin Kim[†], Ri Yu, Eun-Young Park, Jae-Hwan Pee, and Eui-Seok Choi

Advanced Industrial Ceramic Team, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET), Icheon 467-843, Korea
(Received October 31, 2008; Revised December 1, 2008; Accepted December 3, 2008)

마이크로에멀젼법을 이용한 나노 CoFe_2O_4 분말의 실리카 코팅

김유진[†] · 유리 · 박은영 · 피재환 · 최의석

요업(세라믹)기술원 산업도자실

(2008년 10월 31일 접수 ; 2008년 12월 1일 수정 ; 2008년 12월 3일 승인)

ABSTRACT

We report the preparation of nanocrystalline cobalt ferrite, CoFe_2O_4 , particles and their surface coating with silica layers using micro emulsion method. The cobalt ferrite nanoparticles with the size 7nm are firstly prepared by thermal decomposition method. Hydrophobic nanoparticles were coated with silica using micro-emulsion method with surfactant, NH_4OH , and tetraethylorthosilicate (TEOS). Monodispersed and spherical silica coated cobalt ferrite nanoparticles have average particle diameter of 38 nm and narrow sized distribution.

Key words : CoFe_2O_4 , Black pigments, Silica coating, Micro emulsion method

1. 서 론

스피넬구조인 Fe_3O_4 는 magnetic storage, magnetic resonance imaging (MRI), biomedical 응용분야에서 각광 받고 있으며,^{1,2)} 스피넬 계열의 Co_3O_4 , CoFe_2O_4 은 검은색 안료로써 차세대 PDP용 black matrix로 주목 받고 있다.³⁾ Black matrix에는 고콘트라스트비 향상을 위해 흑색도 향상, 마이크로 박막형성기술이 요구되고 있으며, 또한 고른 나노 분말의 크기 및 형태의 합성 기술이 중요하다. 일반적으로 CoFe_2O_4 분말의 합성은 물을 용매로 사용하는 co-precipitation 방법이 알려져 있으나, 크기가 균일한 고분산 나노 분말을 얻기 위해서는 열분해법이 사용된다.¹⁾ 비록 끓는점(b.p)이 높은 용매에서 합성한 나노분말이지만, 고온에서 나노 분말의 모양이 변형이 생기며, 열적 안정성과 다른 응용분야에 적용하기 위하여 본 실험에서는 실리카 코팅 방법을 제안하였다.

실리카는 열정적으로 안정하며 표면개질이 쉬운 장점을⁴⁾ 가지고 있으며 특히 투명하여 실리카 코팅 후에도 안료의 색상발현에 영향을 미치지 않는 장점이 있다. 최근에는 소수성 CdSe 나노분말을 마이크로에멀젼법을 이용하여 실리카 코팅하는 연구가 발표되었고,⁵⁾ 실리카 코팅

을 통해 소수성 나노 분말 물질을 친수성 물질로 표면개질하여 바이오 및 다양한 응용분야에 사용이 가능하다.⁴⁾

본 연구에서는 고분산 CoFe_2O_4 나노분말을 열분해법을 이용하여 합성하고, 마이크로에멀젼 방법을 통해 실리카 코팅을 하였다.(Fig. 1) 합성된 나노 분말 및 실리카 코팅 나노분말을 X-ray diffraction(XRD), Transmission electron microscopy(TEM), CIE Lab colorimeter 기기를 사용하여 특성, 합성상태 및 결정구조 등을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 나노 크기의 CoFe_2O_4 분말합성

CoFe_2O_4 의 합성은 기존에 이용한 Fe_3O_4 합성과 비슷하며, 본 연구실 방식에 맞게 변경하여 합성한다.⁸⁾ 본 실험에서는 출발물질로 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ($\text{acac}=\text{acetylacetone}$) (97%, Aldrich), $\text{Co}(\text{acac})_2$ (97%, Aldrich), 1,2 hexadecandiol (90%, Aldrich), oleic acid(90%, Aldrich), oleylamine (70%, Aldrich), octyl ether(99%, Aldrich)을 사용하였다. Fig. 2는 코발트페라이트 합성 방법을 도식화한 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 0.35 g, $\text{Co}(\text{acac})_2$ 0.085 g, 1,2 hexadecandiol 1.21 g, oleic acid 0.8 g, oleylamine 0.8 g, octyl ether 10 mL를 50 mL flask에 넣고, N_2 를 주입하여 질소분위기하에 200°C에서 2시간, 그리고 300°C에서 1시간 유지한 후, 질소분위기에서 실온까지 냉각시켰다. 이렇게 제조된 결과물에 ethanol 20 mL를 첨가

[†]Corresponding author : YooJin Kim

E-mail : yjkim@kicet.re.kr

Tel : +82-31-645-1427 Fax : +82-31-645-1487

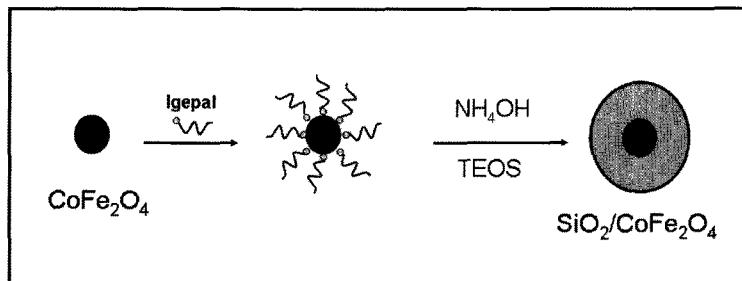


Fig. 1. Schematic diagram of the formation of $\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

하여 12,000 rpm에서 10분 동안 원심 분리시켜 미반응 물질을 제거하고 침전물을 얻었다. 얻은 침전물에 hexane 10 mL, oleylamine 0.025 mL, oleic acid 0.025 mL를 첨가한 후 6,000 rpm에서 10분 원심 분리시켜 분산시킨 후, ethanol 10 mL를 첨가하여 10,000 rpm에서 5 min 원심 분리시켜 CoFe_2O_4 침전물을 얻었다. 이 침전물은 60°C의 건조기에서 건조시켜 분말을 얻었다.

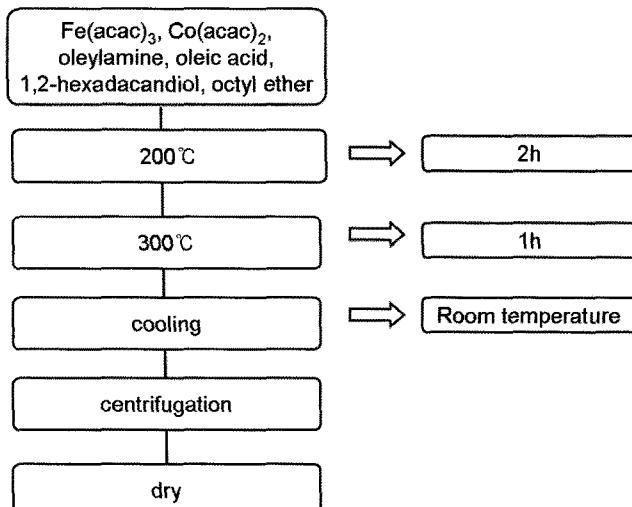


Fig. 2. Experimental procedure for the synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles by thermal decomposition method.

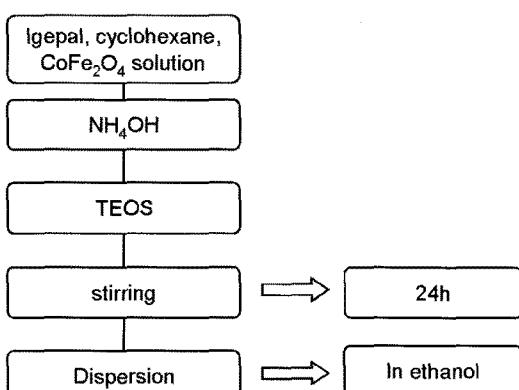


Fig. 3. Experimental procedure for the silica coated CoFe_2O_4 nanoparticles by micro emulsion method.

2.2. 나노 CoFe_2O_4 분말의 실리카 코팅

Fig. 3에서 보는 바와 같은 방식으로 CoFe_2O_4 에 실리카를 코팅하였다. 실리카 코팅을 위하여 CoFe_2O_4 분말을 cyclohexane에 (1 mg/1 mL)비율로 혼합하여 CoFe_2O_4 solution을 만들었다. Polyoxyethylene(5)nonylphenyl ether (Igepal) (0.22 g)과 cyclohexane(4.5 mL)를 혼합하여 분산시킨 후 CoFe_2O_4 solution을 160 μL 투입하여 일정한 속도로 교반했다. 10분 후 NH_4OH 50 μL 를 넣고, 다시 15분 후 TEOS 30 μL 를 넣고 24시간 균일한 속도로 교반하였다. 일정한 크기의 실리카 코팅을 위해 일정하게 교반을 해주었다. 여기에 methanol 10 mL를 첨가하여 10,000 rpm에서 10분 동안 원심 분리시켜 실리카 코팅된 CoFe_2O_4 침전물을 얻었다. 수득된 침전물을 5분 정도 자연 건조한 후 ethanol 5 mL 넣고 sonication 시켜 분산시켰다. 분산시킨 실리카 코팅된 CoFe_2O_4 는 copper mesh TEM grid에 첨가하여 TEM 기기를 이용하여 실리카 코팅 여부를 확인할 수 있었다.

2.3. 분말특성분석

합성된 분말의 결정상은 XRD(Rigaku D/max 2500v/pc)을 사용하여 회절각은 5~80도 범위에서 X-선 회절 분석을 행하였다. 분말의 모양, 크기를 투과식전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 크기분포상태는 나노 분말의 경우 100 개, 실리카코팅 나노분말은 50개를 기준으로 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 나노 분말 합성

철 이온의 산화수가 2가, 3가가 섞여있는 스파넬구조인 Fe_3O_4 의 합성방법에서⁶⁾ 철 2가 양이온 대신 코발트 2가 양이온 사용하여 철과 코발트의 비율을 2:1로 혼합하여 CoFe_2O_4 구조식의 나노분말을 얻었다. 용매로 benzyl ether, octyl ether를 사용하였으며, oleic acid와 oleylamine의 양 조절을 통해 분말의 크기를 조절하였다. oleic acid 없이 oleylamine만 사용할 경우 적은 수득률을 얻었다.⁶⁾ 나노 분말의 표면은 oleic acid처럼 소수성 유기 분자로 둘러싸여있어, Tetramethyl ammonium 11-aminoundecanoate를 이용해서 나노 분말을 친수성으로 표면 개질 할 수 있다. 합

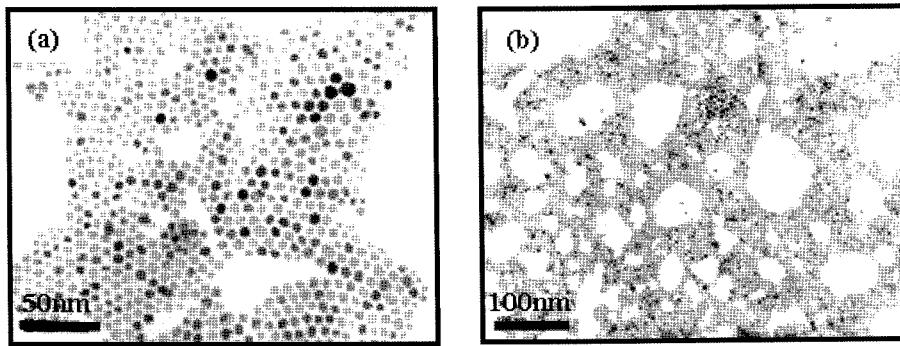


Fig. 4. TEM images of 7 nm CoFe_2O_4 nanoparticles deposited from hexane dispersion on amorphous carbon surface and dried at 70°C for 2 h. (a) High magnification (b) Low magnification.

성된 나노 분말을 hexane에 분산시킨 후 TEM으로 관찰하였다. 적당한 용매 선택은 자기 조립된 나노 분말의 superlattice를 얻을 수 있다.⁶⁾ Fig. 4(a)은 고분산 된 CoFe_2O_4 의 고배율 (b)저배율 비율로 찍은 투과전자현미경 (TEM) 사진이다. Fig. 4(a),(b)에서 볼 수 있듯이 CoFe_2O_4 와 크기가 균일하며 구형 또는 정육면체 모양을 가지고 있다.

Fig. 5는 CoFe_2O_4 의 입자 크기 분포를 나타내는 히스토그램이며, 평균 입자 크기는 7 nm이며 표준 편차는 2 nm이다. 나노 분말은 실험조건 변화에 따라서 크기 및 형태 조절이 가능한데 그 중에서도 유기 분산제는 나노 분말의 산화를 억제하고, 고분산 상태를 유지하는데 중요한 역할을 하고 있다. 크기가 큰 나노 분말을 합성하기 위해서는 seed growing 방법을 이용할 수 있으며, 이 방법은 금속나노분말과 나노 composite 합성에 많이 사용된다.

3.2. XRD 분석

합성한 CoFe_2O_4 의 구조 해석 및 정보는 XRD를 이용하

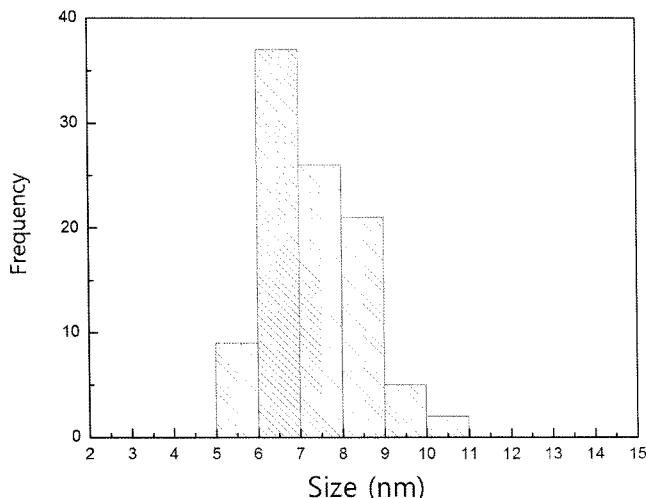


Fig. 5. Size histogram graph of CoFe_2O_4 . Average size of particle is 7 nm.

여 분석을 하였다. Fig. 6은 CoFe_2O_4 나노 분말의 XRD 패턴이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 CoFe_2O_4 나노 입자들의 주요 피크가 존재하며 (220), (311), (400), (422), (440), (553) 면에 나타나있는 peak으로부터 코발트 페라이트(JCPDS-0791744)의, 큐빅 스피넬 구조와 일치하는 것을 볼 수 있다.

3.3. 실리카 코팅합성

실리카는 앞에서 언급한 것처럼⁵⁾ 많은 응용분야에 사용하게 되는데 나노 분말의 실리카 코팅은 두 가지 방법에 의해서 코팅이 가능하다. 일반적으로는 염기성 분위기 하에 TEOS를 이용하는 Stöber 방법이 알려져 있지만⁷⁾ 대부분의 나노 분말 표면은 trioctylphosphine (TOP), oleic acid 등으로 치환되어 있기 때문에 유기 용매에 잘 분산되어있다. 따라서 기존의 Stöber 방법을 이용한 실리카 코팅이 아닌 마이크로에멀젼 방법을 이용한다. TEOS를 사용하여 실리카를 코팅하기 전에 Igepal과 같은 surfactant를 이용하여 표면 개질을 해줌으로써 소수성 나노분말의 실리카 코팅이 가능했다. 최근에는 Igepal 뿐만 아니라

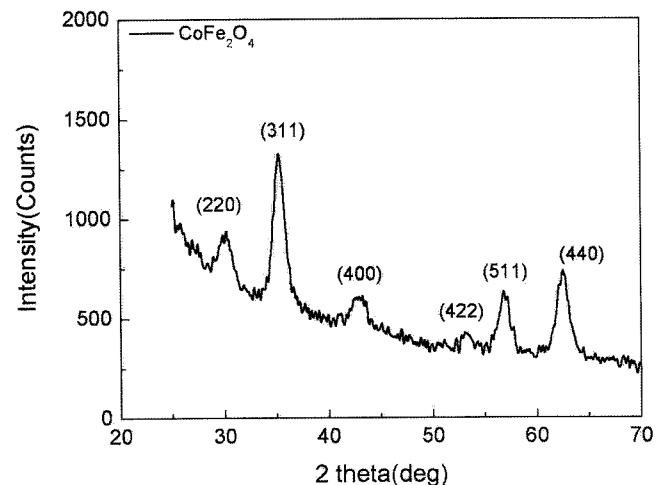


Fig. 6. X-ray Diffraction pattern of 7 nm CoFe_2O_4 .

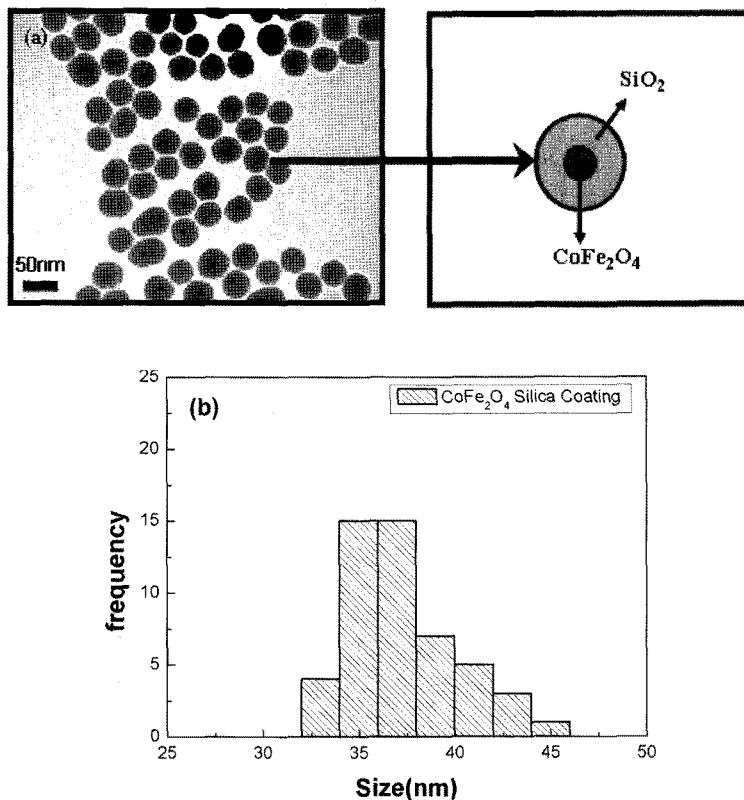


Fig. 7. (a) TEM images of silica coated CoFe_2O_4 nanoparticles. (b) Size histogram graph of silica coated CoFe_2O_4 nanoparticles.

Polyvinylpyrrolidone(PVP),⁸⁾ Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)^{9,10)}를 이용하여 표면 개질 후 실리카 코팅하는 방법이 사용되었다.

Igepal을 사용하여 표면 개질 시 TEOS, Igepal 양을 조절하여 실리카 두께를 조절할 수 있는데,¹¹⁾ 실리카 코팅 시 적은 양의 NH_4OH 는 고르지 못한 모양을 얻을 수 있으며, 또한 크기도 불균일하다. 너무 빠른 교반은 모양 및 크기가 매우 불균일한 것을 얻을 수 있다. 실리카 코팅된 CoFe_2O_4 는 에탄올에 분산시켜 코팅여부를 TEM으로 확인을 하였으며 Fig. 7은 실리카 코팅된 CoFe_2O_4 의 TEM 사진이며 옆의 그림은 나노분말이 실리카 코팅되었을 때 상태를 표현한 그림이다.

Fig. 7(a)에서 보는 바와같이 CoFe_2O_4 나노 분말들은 실리카에 하나씩 둘러 쌓여 있다. 일부분은 실리카 안에 두개 또는 세개의 나노 분말이 존재하는데 실리카 코팅된 CoFe_2O_4 의 양에 따라서 달라진다. Fig. 7(b)는 실리카 코팅된 CoFe_2O_4 의 입자 크기 히스토그램 그래프이다. 50개의 실리카 코팅된 CoFe_2O_4 의 지름을 측정하여 다음과 같은 평균값을 얻었다. 평균 크기는 37.6 nm, 표준편차는 2.6 nm이며 실리카 두께는 약 15 nm 정도이다. 우리 연구팀은 실리카 두께를 반응시간에 따라 조절이 가능하게 했으며, 현재 두께조절에 대한 구체적인 실험 및 실리카 코팅된 나노분말의 열적 안정성을 연구 중이다.¹²⁾

4. 결 론

본 연구에서는 나노크기의 CoFe_2O_4 를 마이크로 에멀젼 방법을 이용해 실리카 코팅하였다. 실리카 코팅에 사용된 나노분말은 열분해법을 이용해 7 nm 크기의 코발트 폐라이트를 합성하였으며 나노분말과 실리카 코팅된 나노분말의 실리카 두께 및 형태는 TEM 기기를 사용하여 분석을 하였다. 고분산 소수성 나노분말은 surfactant와 TEOS를 염기조건에 사용하여 15 nm 두께로 실리카 코팅을 하였으며, 대부분의 실리카는 한 개의 나노분말을 함유하고 있으며 형태도 매우 일정하다. 실리카 코팅된 코발트 폐라이트는 black matrix 분야에 응용이 기대된다.

Acknowledgment

본 연구는 산연공동기술개발사업비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- S. Sun. and H. Zeng, "Size-Controlled Synthesis of Magnetic Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, **124** 8204-05 (2002).
- T. Fried, G. Shemer, and G. Markovich, "Ordered Two-

- Dimensional Arrays of Ferrite Nanoparticles," *Adv. Mater.*, **13** 1158-61 (2001).
3. J. de Vicente, A. V. Delgado, R. C. Plaza, J. D. G. Durán, and F. González-Caballero, "Stability of Cobalt Ferrite Colloidal Particles. Effect of pH and Applied Magnetic Fields," *Langmuir*, **16** 7954-61 (2000).
 4. W. J. Parak, D. Gerion, D. Zanchet, A. S. Woerz, T. Pellegriño, C. Micheel, S. C. Williams, M. Seitz, R. E. Bruehl, Z. Bryant, C. Bustamante, C. R. Bertozzi, and A. P. Alivisatos, "Conjugation of DNA to Silanized Colloidal Semiconductor Nanocrystalline Quantum Dots," *Chem. Mater.*, **14** 2113-19 (2002).
 5. D. K. Yi, S. T. Selvan, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, D. Kundaliya, and J. Y. Ying, "Silica-Coated Nanocomposites of Magnetic Nanoparticles and Quantum Dots," *J. Am. Chem. Soc.*, **127** 4990-01 (2005).
 6. S. Sun and H. Zeng, "Monodisperse MFe₂O₄ (M=Fe, Co, Mn) Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, **126** 273-9 (2004).
 7. W. Stöber, A. Flink, and E. Bohn, "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range," *J. Colloid Interface Sci.*, **26** 62-9 (1968).
 8. C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof, and A. van Blaaderen, "A General Method to Coat Colloidal Particles with Silica," *Langmuir*, **19** 6693-700 (2003).
 9. I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, and L. M. Liz-Marzan, "Silica-Coating and Hydrophobation of CTAB-Stabilized Gold Nanorods," *Chem. Mater.*, **18** 2465-67 (2006).
 10. Y. Kim, G. T. Cho, J.-H. Pee, and E.-S. Choi, "One-Step Silica Coating of CTAB-stabilized α -Fe₂O₃," *J. Nanosci. Nanotech.*, In press (2008).
 11. D. K. Yi, S. T. Selvan, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, D. Kundaliya, and J. Y. Ying, "Nanoparticle Architectures Templated by SiO₂/Fe₂O₃ Nanocomposites," *Chem. Mater.*, **18** 614-19 (2006).