

졸·겔법에 의한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 실리카가
코팅된 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 합성과 특성

김성수, 김기도¹, 김희택*
한양대학교 화학공학과, ¹나노닉스
(khtaik@hanyang.ac.kr*)

Preparation and properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and SiO_2
coated $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by a sol-gel process

Sung Soo Kim, Ki Do Kim¹, Hee Taik Kim*
Department of Chemical Engineering, Hanyang University, ¹Nanonix
(khtaik@hanyang.ac.kr*)

1. 서론

최근 들어 나노 입자에 대한 연구가 신소재와 관련된 많은 과학 분야에서 적용되고 있다[1]. 이러한 나노 크기의 입자는 반도체, 의약, 바이오 메디칼, 에너지, 화장품, 촉매, 정밀유리, 페인트 그리고 영상 기록 물질 등 여러 기술 분야에 적용되고 있다. 나노 미터 크기의 금속 혹은 비금속 물질들은 물리적, 화학적 특성이 벌크 입자와는 아주 다른 양상을 나타낸다. 즉, 단위 질량당 큰 비표면적을 갖기 때문에 반응성이 증가하고, 소결 온도가 훨씬 낮아지며 단위 질량당 입자수가 증가 하여 재료가 가지고 있는 고유 특성을 잘 나타낸다[2]. 이러한 나노 입자의 중요성과 함께 그 제조법 또한 광범위하게 연구되고 있으며 이중 sol-gel법은 간단한 반응장치와 비교적 낮은 온도 조건에서 ultra fine powder를 얻을 수 있어 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[3-4].

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 자기테이프매체, 자기기록매체, 자기유체, 안료, 촉매, bioprocessing, 충전제, 응집제, refrigeration system, 단백질 분리·정제, 약물전달 시스템(Drug Delivery System)등에 널리 사용 되어 지고 있다[5-12]. 특히 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 생체분야에서 이용되기 위해서는 입도, 단분산, 단일분포, 표면 개질, 인체 적합성 등을 만족해야 한다. 의학 분야에서는 자기장에 의하여 동작되는 인공심장의 구동물질로 자성 유체를 사용하고자 하는 연구가 진행되고 있으며 약학 분야의 연구로는 자성물질의 미세입자 표면에 치료에 필요한 약물을 부착시켜, 외부에서 가하는 자기장을 이용하여 특정부위에만 약물을 투여하고자 하는 연구(DDS, Drug Delivery System)가 진행되고 있다. 자성분말이 이러한 기능을 수행하기 위해서는 자기장이 인가되지 않은 상태에서는 상자성(paramagnetic)을 가지고 자기장 하에서는 자성을 띠는 초상자성(superparamagnetic)을 가져야 한다[13]. 자성분말이 초상자성

을 가지기 위해서는 분말직경이 나노 영역(1~100 nm)이 되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 단백질 분리·정제 및 DDS등에 이용할 수 있는 평균 직경 10~15 nm크기의 γ -Fe₂O₃를 합성하였다. 또한 합성된 γ -Fe₂O₃에 TEOS(Tetraethylorthosilicate)을 전구체로 사용하여 졸-겔법으로 SiO₂를 약 20 nm 두께로 코팅하였다. 그리고 코팅된 자성 나노 입자의 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. γ -Fe₂O₃ particles

Fe(NO₃)₃·9H₂O (iron nitrate nonhydrate) (Aldrich, 98%)를 ethylene glycol(Aldrich, 99.8%)에 첨가하여 70℃에서 12시간 동안 반응 시킨 후 80℃에서 24시간 건조하였다. 건조시킨 시료를 400℃에서 2시간 소결 시킴으로써 순수한 γ -Fe₂O₃을 얻었다. 얻어진 γ -Fe₂O₃는 X-ray diffraction(XRD), Thermal gravimetric-differential thermal analysis(TGA-DTA)[14], Transmission electron microscope(TEM)등을 통하여 분석하였다.

2.2. Silanization

γ -Fe₂O₃을 증류수에 분산시킨 후에 3-Aminopropyltriethoxysilane(Aldrich, 99%)을 첨가하여 80℃에서 2시간 동안 교반 시킨다. 교반 후에 원심분리기를 이용하여 10000rpm에서 10min동안 분리 시키고 증류수를 이용하여 두 번 세척 후 120℃ 진공 오븐에서 24시간 건조 하였다. 건조 후 FT-IR을 이용하여 silanization 여부를 확인 하였다.

2.3. Silica coated γ -Fe₂O₃ particles

γ -Fe₂O₃를 반응기에서 ethanol과 증류수에 분산시켜 sonicator에서 30분 동안 교반 하면서 분산시켰다. 여기에 촉매로 NH₄OH를 일정량 첨가한 후 ethanol에 TEOS를 분산시킨 용액을 micro tube pump를 이용해 반응기 내로 주입하여서 코팅 두께를 조절하였다. 반응이 끝난 후 원심분리기를 이용하여 10000rpm에서 10min 동안 분리시켰고, ethanol을 이용한 2번의 세척과정 후 60℃ 진공오븐에서 24시간 건조 하였다. 얻어진 silica가 코팅된 γ -Fe₂O₃는 TEM을 통하여 코팅 여부를 확인 하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 γ -Fe₂O₃는 XRD를 이용 소결 온도(200℃·300℃·350℃·400℃·450℃·500℃)에 따라 결정형을 확인 하였다. 200~350℃ 사이에서는 γ -phase와 α -phase 이 공존하는 형태 이다가 400℃ 에서는 순수한 γ -phase을 보였다. 그 이상의 온도에서는 결정형이 α -phase로 나타나는 것으로 보아 400℃ 조건에서 순수한 γ -phase을 얻을 수 있음을 확인 하였다 (Fig. 1). 또 한, DTA 분석 결과 400℃에서 TGA의 무게 변화 없이 발열 peak가 나타나는

것으로 보아 400°C에서 상변화가 일어 나는 것을 확인 하였다(Fig. 3, Fig. 4)[15]. 이는 XRD 결과와도 일치 하는 것이다.

한편 TEM 분석 결과 γ -Fe₂O₃는 10~15nm 크기로 합성 된 것을 확인 할 수 있었고, γ -Fe₂O₃ 표면에 silica 코팅 두께는 약 20nm 인 것으로 확인 되었다(Fig. 2).

4. 결론

Ethylene glycol 과 Fe(NO₃)₃·9H₂O을 이용하여 γ -Fe₂O₃을 합성 하였다. 400°C에서 소성 시켰을 경우 10~15nm 크기의 순수한 γ -Fe₂O₃을 얻을 수 있었다. 그리고 전구체로 TEOS을 이용하여 가수분해와 축합반응에 의해 γ -Fe₂O₃에 silica를 코팅하였다. TEM 분석 결과로부터 약 20nm 두께로 코팅된 것을 확인 할 수 있었다.

5. REFERENCE

1. A. S. Edelstein, "Nano materials: synthesis, Properties and Application", *Institute of physics Publishing Bristol and Philadelphia*, (1996)
2. Park, S. K., Kim, K. D., and Kim, H. T.: "Preparation of Silica nanoparticles:determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles", *Colloids and Surface A*, 197, 7-17(2002)
3. A. C. Pierre, Sol-gel processing of ceramic powders, *Am. Ceram. Soc. Bull*, 70, 1281-1288(1991)
4. C. Suring, K. A. Hempel, D. Bonnenberg, Formation and microwave absorption of barium and strontium ferrite prepared by sol-gel technique, *Appl. Phys.Lett*, 63, 2836-2838(1993)
5. Onodera. S., Kondo. H. and Kawana. T., *MRS Bull*, 21, 35(1996)
6. Guerrero, H, Rosa G, Morales, M. P, Del Monte, F, Moreno, E. M, Ley, D, Perez delreal, R, Belenguer, T. and Serna, C. *J. Appl. Phys. Lett*, 71, 2698(1997)
7. V. E. Fertman, :Magnetic Fluids Guidebook : Properties and Applications, Hemisphere, New York, 1990
8. Ziolo, R. F., Giannelis, E. P., Weinstein, B. A., O'Horo, M. P., Gonguly, B. N., Nehrotra, V., Russel, M. W. and Huffman, D. R., *Science*, 257, 219(1992)
9. Lund, C. R. F. and Dumesic, J. A., *J. Phys. Chem.*, 86, 130(1992)
10. N. M. Pope, R. C. Alsop, Y. A. Chang, A.K. Sonith, *J. Biomed. Mater. Res.* 28, 449(1994)
11. R. D. McMichael, R. D. Shull, L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett, R. E. Watson, *J. Magn. Magn. Mater.* 111, 29(1992)
12. Y. R. Chemla, H. L. Crossman, Y. Poon, R. McDermott, R. Stevens, M. D. Alper, *J. Clarke, Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 97, 14268(2000)
13. K. H. Kim, I. H. Lee, H. S. Lee, and J. K. Park, R&D Trend and information Analysis of

Nanoparticles, *Prospectives of Industrial Chemistry*, vol6. 6, 46-59(2003)

14. S. W. Tao, X. Q. liu, D. K. Peng, G. Y. Meng, Formation and characterization of a new $(Li_x Ag_{1-x})_2SO_4$ ($x \leq 0.5$) phase, *Mater. Lett*, 34, 30-35(1998)
15. S. Tao, X. Lin, X. Chu, and Y. Shen, Preparation and properties of γ - Fe_2O_3 by a sol-gel process, *Sensors and Actuators B*, 61, 33-38(1999)

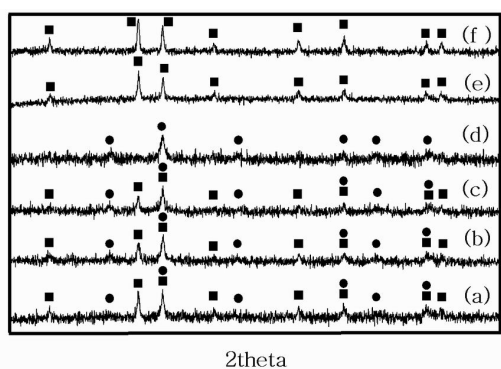


Fig. 1. XRD pattern γ - Fe_2O_3 calcinated at different temperature (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 350 °C, (d) 400 °C, (e) 450 °C, (f) 500 °C (● γ - Fe_2O_3 , ■ α - Fe_2O_3)

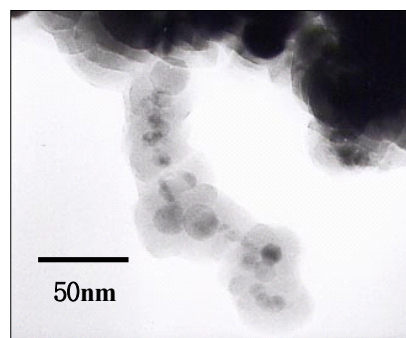


Fig. 2. TEM pictures coating of silica with iron oxide particles.

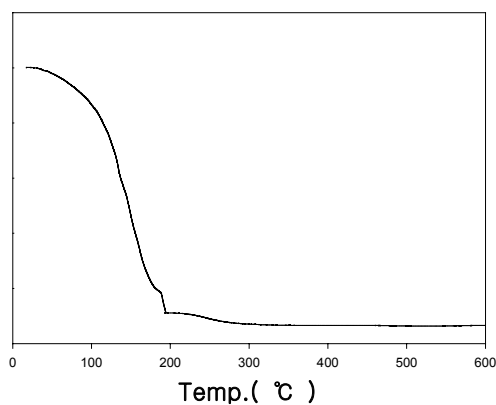


Fig. 3. TGA curves of the γ - Fe_2O_3

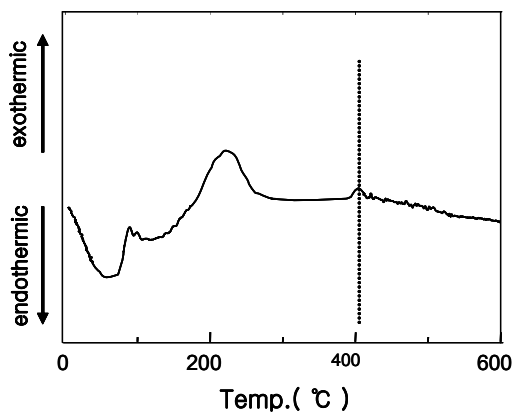


Fig. 4. DTA curves of the γ - Fe_2O_3