

## 전기 방사 기법을 통한 cobalt ferrite nanofibers 제조

박재현<sup>1,2</sup>, 최경린<sup>1,2</sup>, 주용완<sup>1</sup>, 정홍련<sup>1</sup>, 이완진<sup>1,2,\*</sup><sup>1</sup> 전남대학교 공과대학 응용화학공학부<sup>2</sup> 전남대학교 공과대학 기능성 나노신화학소재센터

(wjlee@chonnam.ac.kr\*)

## Preparation of cobalt ferrite nanofibers by electrospinning method

Jae-Hyun Park<sup>1,2</sup>, Gyung-Rin Choi<sup>1,2</sup>, Young-Wan Ju<sup>1</sup>, Hong-Ryun Jung<sup>1</sup>, Wan - Jin Lee<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup> Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University<sup>2</sup> Center for Functional Nano Fine chemicals, Chonnam National University

(wjlee@chonnam.ac.kr\*)

**1. Introduction**

최근 multimedia의 발달과 산업 시스템의 전산화로 고밀도 정보저장과 고속 정보교환에 관련된 기술 개발의 필요성이 증가하고 있다. 고밀도 정보저장을 위한 자성분말의 자기적 성질은 2500 ~ 4500 Oe의 보자력 (coercivity)과 70 ~ 80 emu/g 정도의 포화자화(saturation magnetization)을 가지고 있어야 한다[1]. 또한 실용화를 위해서는 화학적인 안정성과 충분한 내구성을 가지고 있어야 한다. 이러한 조건을 모두 만족하는 산화물로는  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 를 들 수 있으며 cobalt - ferrite 분말은 준강자성 물질로서 높은 보자력 (6500 Oe)과 적당한 크기의 포화자화 (80 emu/g)를 가지므로 고밀도 자기저장용 기록매체에 필요한 자기적 특성을 만족시키고 있다[2]. 이러한  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 와 같은 금속 산화물을 제조하는 방법으로 고상법이 주로 사용되었으나 최근 sol-gel법을 통해 제조하는 방법이 연구되고 있다. sol-gel법은 고상법에 비해 저온 합성이 가능하며 정량적 합성이 용이하고 합성 시간이 짧다는 장점뿐만 아니라 입자의 크기와 분포, 모양 조절이 가능하다[3].

전기방사 기법은 용액과 collector 사이의 전압차를 이용하여 다양한 응용이 가능한 nanofibers web을 저렴하게 제조할 수 있는 방법이다. 전기방사 기법을 통해 제조된 web은 supercapacitor의 전극, 기체 sensor 등에 사용되고 있다. 또한 전기방사 기법을 통하여 몇 가지 금속 산화물 nanofiber가 제조하였다는 것이 이미 보고된 바 있다[4-5].

본 실험에서, 우리는 전기방사 기법을 통하여  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanofiber를 제조하고

scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), 그리고, FT-IR을 이용하여 소성 온도에 따른 특성을 살펴보았다.

## **2. Experimental**

### **2. 1. Materials**

금속 전구체로 Iron(III) Chloride, Anhydrous ( $\text{FeCl}_3$ , 96%, Kanto Chemical Co.)와 Cobalt (II) acetate tetrahydrate ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 98.5%, Junsei Chemical Co.)를 사용하였으며 킬레이트제로 citric acid, Anhydrous ( $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$ , 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 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sol**

킬레이트제인 citric acid와 증류수를 1:4의 몰비로 섞어 완전 용해시킨 혼합 용액에 금속 전구체 염인  $\text{FeCl}_3$ 와  $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 를 몰비 2:1로 넣어 열을 가하며 교반시켰다. 금속 전구체가 완전히 용해된 후  $140^\circ\text{C}$ 의 열을 가하며 교반시켜 용매를 제거, gel을 형성시켰다. 여기에 THF와 DMF를 혼합하여 제조한 공용매를 이용하여 제조되어진 15 wt.% PVAc 용액을 1:1.5의 무게비로 첨가하여 12시간 동안 교반하여 용액을 준비하였다.

### **2. 3. Preparation of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVAc}$ nanofiber composites**

실험은 고전압 발생장치 (NT-PS-35K, NTSEE, Korea)를 사용하여 다양한 고전압으로 실험하였다.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVAc}$  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.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVAc}$  복합 nanofiber를 제조하는데 사용된 전압은 20 kV였으며, 주사기 바늘과 collector 사이의 거리는 18 cm였다. 제조된  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVAc}$  복합 nanofiber는  $80^\circ\text{C}$  진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 수분을 제거하였다. 건조된  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVAc}$  복합 nanofiber는  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ , 그리고,  $800^\circ\text{C}$ 의 온도로 4시간 동안 질소 분위기에서 소성되었다. 승온 속도는  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 일정하게 하였다. 제조된  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVAc}$  복합체 섬유의 열적 특성을 알아보기 위하여 실온에서  $800^\circ\text{C}$ 까지 분당  $10^\circ\text{C}$ 의 승온 속도로 질소 분위기와 공기 분위기에 TGA를 측정하였다. 온도에 따른 복합체의 변화를 SEM을 이용해 확인하였고 구조와 성분 변화를 FT-IR과 XRD 측정을 통해 확인했다. FT-IR 분석은 KBr pellets을 이용하여  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 까지 측정되었다. XRD 분석은  $5^\circ \sim 70^\circ$  까지 측정하였다.

## **3. Results and Discussion**

Fig. 1은  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVAc}$  복합 nanofiber의 TGA 측정 결과이다. PVAc와  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  전구체에 포함되어 있는 대부분의 유기 물질, 그리고 용매로 사용된 DMF에 포함된 대부분의 유

기물질들은 대부분 500 °C 이하의 온도에서 제거되는 것을 확인 할 수 있었다. 100~250°C 사이에서 nanofibers 내의 수분과 용매의 분해, 그리고 PVAc의 분해와 Cobalt (II) acetate tetrahydrate에 포함된 수분의 분해 피크를 250~300°C에서 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 전구체와 PVAc 주사슬의 분해 피크를 확인할 수 있다. 300~500°C 사이에서 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 전구체와 PVAc 주사슬의 지속적인 분해에 의한 질량감소를 확인할 수 있다. 500°C 이상의 온도에서는 거의 무게의 변화가 없는데 이는 순수한 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 형성되었음을 의미한다.

Fig. 2는 전기방사를 통해 형성된 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVAc nanofiber 복합체 섬유와 다양한 온도에서 소성 처리된 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofiber의 SEM 사진이다. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVAc nanofiber가 평균 직경 200 nm로 대체로 고른 직경 분포를 보이고 있으며 열처리 과정을 통해 형성된 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 복합체 nanofibers가 열처리 온도에 따라 섬유의 직경이 점차적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 열처리 과정에서 PVAc가 소성 기화됨으로 인한 결과라 생각된다.

Fig. 3은 다양한 온도로 열처리된 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVAc nanofiber 복합체의 FT-IR 결과이다. 열처리를 하지 않은 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVAc nanofiber 복합체 (Fig. 3 (a))의 경우 605, 1022, 1124, 1242, 1374, 1436, 1740, 2931 cm<sup>-1</sup>에서 PVAc의 강한 피크들이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 300 °C로 소성 처리한 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVAc nanofiber 복합체 (Fig. 3 (b))에서 약한 intensity의 C-H와 C=O, O-H 결합 피크와 함께 668cm<sup>-1</sup>과 545 cm<sup>-1</sup>의 피크가 형성된 것을 확인 할 수 있었다. 500 °C (Fig. 3 (c)), 그리고 800 °C (Fig. 3 (d))로 소성 처리한 nanofiber 복합체의 FT-IR 결과에서는 대부분의 피크들이 사라지는 것을 확인 할 수 있었다.

CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVAc nanofiber 복합체의 XRD 측정 결과를 통해 열처리에 따른 구조적 변화를 살펴본 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4 (a)는 열처리하지 않은 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVAc nanofiber 복합체의 XRD 결과로 결정성이 없는 상태임을 확인할 수 있었다. 300 °C로 열처리를 한 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVAc nanofiber의 XRD 결과 (Fig. 4 (b))를 살펴보면 2θ = 35° 에서와 같은 피크를 통해 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 결정이 형성되기 시작함을 확인할 수 있었다. Fig. 4 (c)와 (d)를 통해 500 °C 이상의 온도에서 spinel 구조의 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 결정의 피크를 나타내는 PDF card (no. 22-1086)와 같은 피크가 나타남을 확인할 수 있었다.

#### **4. Conclusions**

본 연구에서 우리는 sol-gel 법과 electrospinning 기법을 통해 직경 100 ~ 250 nm의 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVAc 복합 nanofibers를 제조하고 열처리를 통하여 spinel 구조의 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofiber를 제조하였다.

#### **Acknowledge**

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

## References

- [1] E. S. Murdock, IEEE Trans. Magn., 28, 3078 (1992).  
 [2] T. Kodama, Y. Kitayama, M. Tsuji and T. Tamaura, J. Magn. Soc. Jpn., 20, 305 (1996).  
 [3] A. C. Pierre, "Introduction to Sol-Gel Processing", Kluwer Academic Publishers, Massachusetts (1998).  
 [4] Dharmaraj, N.; Kim, C. H.; Kim, H. Y.. Materials Letters, (2005), 59(24-25), 3085-3089.  
 [5] Fu, Zheng-Wen; Ma, Jun; Qin, Qi-Zong. Solid State Ionics, (2005), 176(17-18), 1635-1640.

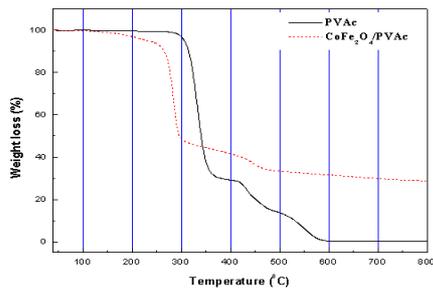


Fig. 1. The TGA of electrospun PVAc and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVAc}$  nanofibers web

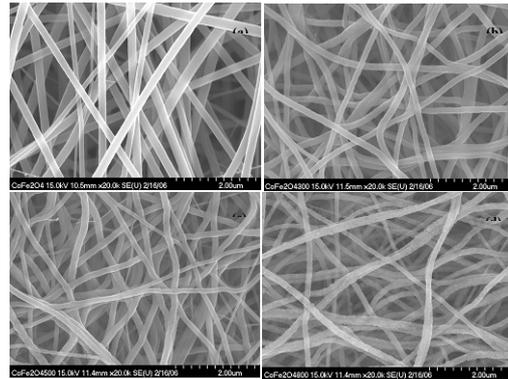


Fig. 2. SEM of various  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVAc}$  nanofiber web with different sintering temperature.

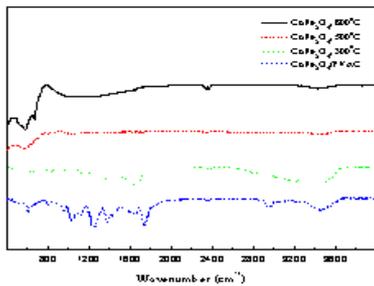


Fig. 3. FT-IR spectra of various  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVAc}$  nanofiber web with different sintering temperature.

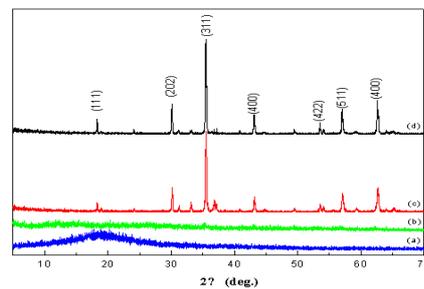


Fig. 4. XRD of various  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVAc}$  nanofiber web with different sintering temperature.