

## Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나노 결정체의 형성을 통한 수용성의 자성 나노 입자의 합성

김찬영 · 김성현\* · 권형준\*\*†

### Synthesis of Water-Soluble Magnetite Nanoparticles from Formation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals

Chanyoung Kim, Sunghyun Kim\* and Hyungjun Kwon\*\*†

#### Abstract

자성 결정체인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나노 입자를 합성하기 위하여 강한 극성 용매인 2-pyrrolidone을 연진도 반응매개체로 하여 용액 내에 FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O를 용해시켜 2-pyrrolidone의 비등점까지 나노 결정체 고온 열분해 방법을 이용하여 제조되었다. 고온 열분해 후, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나노 입자는 methanol/diethyl ether (1:3)에 의해서 침전되어졌다. 합성된 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나노 입자는 고결정도, 고자기성을 가지고 있으며, 수용성의 자성 나노 결정체이다. 합성된 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나노 입자의 크기와 결정도는 transmission electron microscope (TEM, Tecnai F20)를 이용하여 특성 분석하였으며, area electron diffraction (SAED) pattern과 HRTEM을 이용하여 나노입자의 격자 패턴 (lattice fringes)을 확인하였다.

**Key words** : Magnetite, Nanoparticles, Iron Oxide

## 1. 서 론

자기적 성질을 이용한 자성 결정체는 전자, 센서, 코팅, 그리고 의료 장비 및 약품 산업 등 다양한 분야에서 사용되고 응용되어지고 있다.<sup>[1,2]</sup> 이미 MRI contrast agent로 많이 쓰이고 있으며, 또한 위조방지를 위한 magnetic ink가 지폐에 이용되고 있으며, 스퍼커 내에 들어있는 ferrofluid는 power 조절 및 frequency response를 부드럽게 해준다.<sup>[3-5]</sup> 또한 자성입자는 굴절율이 높기 때문에 광학적으로도 많이 연구되고 있는데 특히 광 결정을 자성입자로 만들어 자기장으로 그것을 control하는 데에 이슈가 되고 있다. 이 뿐만 아니라, 자성 나노 입자는 생물학의 영역에서 응용 전망이 크다. 대표적으로 자성 나노 자성 나노 입자는 NMR (nuclear magnetic resonance) 증가 시약으로 질병을 진단하고 또한 약물 운반체로 질병을 치료할 수 있다. 이

의 초 자성을 갖고 있는 자성 나노 결정체는 종양 등 질병의 자기 열(magnetothermal) 치료에 사용된다. 자성 나노 입자란 강자성을 띠는 입자로서 일반적으로 10 nm 내외의 크기를 가지는 입자들을 일컫는다.

자기적 성질을 가지는 자성 나노 미립자는 생물 분리, 자기공명촬영, 타깃형 약물, 종양의 자기 열 치료 등 생물 의학 영역에서 넓은 응용 가능성을 가지고 있다. 그래서 현재까지 자성 나노 결정 재료의 생물 체내 응용은 앞으로 발전 가능성이 높아 많은 연구가 이루어지고 있다. 하지만 현재까지 개발된 자성 나노 미립자 및 나노 입자의 경우 합성과정에서의 원료가 비싸고, 독성이 높은 유기 금속 철염에서 반응이 이루어지기 때문에 생물 체내 응용에 있어서 많은 연구가 이루어지고는 있으나 이렇다할만한 결과 및 규명이 많이 부족한 상태이다. 특히 자성 나노 입자를 합성하는 전통적인 방법 중의 하나인 공침법(coprecipitation method)으로 제조한 자성 나노 재료의 품질은 생물학 영역에서 응용에 만족을 주지 못하고 있고 더욱 생물체내에서의 응용의 수요를 만족시키지 못한다. 자성 나노 재료의 생물 체내 응용은 의학 영역 응용의 최종 목표로, 좋은 수용성과 생체 적합성을 충족시키는 생물 반응성 및 표면 성능을 가져야 한다.<sup>[6]</sup>

광주전남지방중소기업청 제품성능기술과( Gwangju Technopark, Business Support Department, Gwangju 958-3, Korea)

\*광주테크노파크(Regional Office of Kwangju-Chonnam Small and Medium Business Administration, Kwangju 502-723, Korea)

\*\* (주)LMS(LMS Co., LTD., Anyang, Gyeonggi-Do 799, Korea)

†Corresponding author: violbloo@hanmail.net

(Received : December 11, 2008, Accepted : December 15, 2008)

본 실험에서는 비등점이 높으며, 강한 극성 용매인 2-pyrrolidone을 반응매개체로 하여 싸고 독성이 없는 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O을 이용하여 수용성의 자성 나노 입자(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)를 합성하고자 한다. 합성된 자성 나노 입자는 기존의 합성방법의 단점인 경제적인 면과 독성에 대한 문제를 해결할 수 있을 것으로 사료되며, 좋은 수용성과 함께 의학 영역의 응용분야에 활발하게 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 2. 실험

모든 합성과정은 Schlenk 기술을 이용하기 위하여 Ar 가스 분위기 하에서 실험을 수행 하였다. 모든 용매는 Aldrich Chemical에서 구매하여 실험하였으며, Na와 benzophenone을 이용하여 정제를 통하여 사용하였다.

### 2.1. 자성 나노 입자인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 합성

자성 나노 결정체를 합성하기 위하여, 2-pyrrolidone (100 mL)내에 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (2.703 g, 10 mmol)을 Schlenk flask에 넣는다. Schlenk flask안의 산소를 제거하기 위해 아르곤으로 치환시키고 환류 장치를 설치한 후, 2-pyrrolidone의 비등점 (245°C)까지 20시간동안 열적으로 환류교반 시킨다. 20시간 동안 환류 시킨 후, 용액을 상온으로 식힌다.

### 2.2. 자성 나노 입자인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 추출

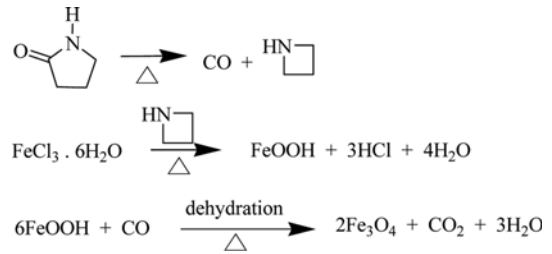
또 다른 Schlenk flask안에 methanol과 diethyl ether를 1:3의 부피비로 섞어서 제조한다. 앞에서 합성하여 상온화한 자성 나노 결정체를 일정량 채취하여 methanol/diethyl ether (1:3) 용액에 안에 한두 방울씩 떨어뜨린다. 검은색의 추출물이 떨어지는 것을 확인한 후, acetone으로 여러 번 세척한 후 건조시켜 특성 분석 하였다.

### 2.3. 자성 나노 입자인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 특성분석

합성된 자성 나노 결정체의 나노 입자의 크기와 결정도는 transmission electron microscope (TEM, Tecnai F20)를 이용하여 입자의 크기를 분석하였으며, selected area electron diffraction (SAED) pattern 과 HRTEM을 이용하여 자성 나노 결정체의 격자 패턴 (lattice fringes)을 확인함으로써 결정도를 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

앞에서 보여준 자성 나노 입자의 형성을 위한 화학



식 1. 자성 나노 입자의 형성을 위한 화학적 반응.  
Scheme 1. Chemical reactions involved in the formation of magnetite nanoparticles.

적 반응식은 Scheme 1에 나타내었다. 독성이 없고 강한 극성 용매인 2-pyrrolidone을 고온 열분해 시키면 acylamide 결합이 끊어지면서 일산화탄소(CO)와 질소를 포함하는 고리화합물인 azetidone으로 분리된다. 여기서 생산된 azetidone은 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O의 가수분해를 도와주는 촉매역할을 담당하며, ferric oxide hydroxide (FeOOH)를 생성하게 된다. 생성된 ferric oxide hydroxide는 처음에 2-pyrrolidone의 고온 열분해로부터 생성된 일산화탄소와 함께 탈수화반응(dehydration)에 의해서 나노크기의 자성 나노 입자(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)와 일산화탄소가 생성되면서 반응이 종결되게 된다.

Fig. 1(A)에서 보여주는 사진은 고온 열분해 반응의 탈수화 반응을 통해서 합성된 자성 나노 결정체의 추출된 상태를 보여주는 것이다. 반응이 종결된 Schlenk flask에서 일정량을 채취하여 methanol/diethyl ether (1:3) 용액에 안에 한두 방울씩 떨어뜨린 후의 추출된 상태를 보여주는 것이다. Fig. 1(B)는 여기에 자석(magnet)을 이용하여 자력을 생성시킨 후의 상태를 보여주는 것이다. Fig. 1에서 보여진바와 같이 용액안의 입자들이 자석 쪽으로 끌려옴을 확인할 수 있으며, 이를 통해 강한 자성을 가지는 자성 나노 입자가 합성되었음을 확인할 수 있다.

합성된 자성 나노 결정체의 나노 입자의 크기와 결

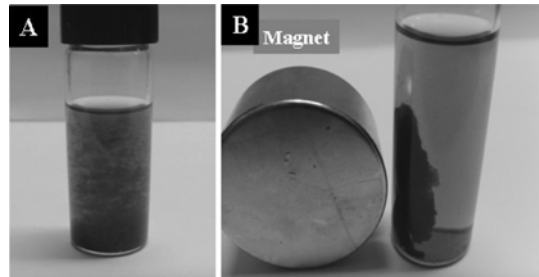


그림 1. 자성 나노 입자의 사진  
Fig. 1. Photograph of magnetite nanoparticle

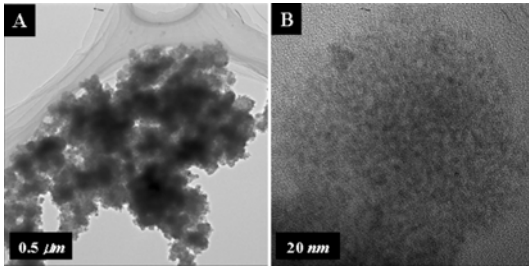


그림 2. 자성 나노 입자의 TEM 사진  
Fig. 2. TEM image of magnetite nanoparticle

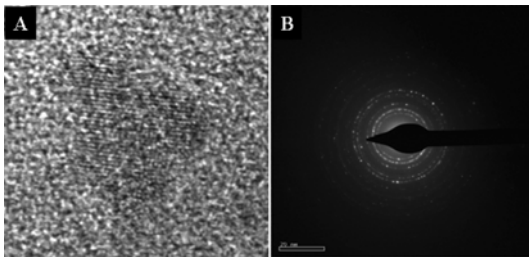


그림 3. 자성 나노 입자의 격자 패턴과 SAED 패턴  
Fig. 3. lattice fringes and SAED pattern of magnetite nanoparticle

정도에 대한 특성 분석을 하기 위해 TEM을 측정하였다. Fig. 2는 합성된 자성 나노 결정체의 나노 입자의 TEM을 측정한 것이다. Fig. 2에서 보여진바와 같이 자성 입자들이 서로의 자기 성 때문에 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있으며, Fig. 2(B)를 통해 자성 나노 입자의 입자 크기는 약 10 nm 정도인 것이 TEM을 통해 확인할 수 있다.

Fig. 3에서 나타낸 사진은 합성된 자성 나노 결정체의 격자 패턴(A)과 SAED 패턴(B)을 나타낸 것이다. Fig. 3(A)에서 확인할 수 있듯이 자성 나노 결정체의 결정성의 격자 패턴을 확인할 수 있으며, Fig. 3(B)를 통해서 SAED 패턴을 통해 전자 회절을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

자성 나노 결정체는 그들이 가지고 있는 자기적 성질과 나노 크기의 입자에 대한 독특한 특징들로 인하

여 현대과학에서 많은 관심분야이다. 하지만 기존에 합성된 자성 나노 결정체는 합성과정에서의 원료가 비싸고, 독성이 높은 유기 금속 철염에서 반응이 이루어지기 때문에 생물 체내 응용에 있어서 많은 제한이 있었다. 본 실험에서는 비등점이 높으며, 강한 극성 용매인 2-pyrrolidone을 반응매체로 하여 싸고 독성이 없는 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O을 이용하여 수용성의 자성 나노 입자(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)를 합성하고자 한다. 본 실험을 통하여 합성된 자성 나노 결정체는 기존에 합성된 자성 결정체에 비하여 수용성이 뛰어나고 독성이 없으며, 강한 자기적 성질을 가지고 있는 자성 나노 결정체로써 생물학적인 응용분야에 폭넓게 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

#### 참고문헌

- [1] Z. Qian, Z. Zhang, and Y. Chen, "A novel preparation of surface-modified paramagnetic magnetite/polystyrene nanocomposite microspheres by radiation-induced miniemulsion polymerization", *J. Colloid Interface Sci.* 327, p. 354, 2008.
- [2] J. D. Uribe, J. Osorio, C. A. Barrero, D. Girata, A. L. Morales, and A. Hoffmann, "Physical properties in thin films of iron oxides", *Microelectron. J.* 39, p. 1391, 2008.
- [3] S. Bae, J. Park, J. Lee, G. Lee, T. Kim, D. Yoo, and Y. Chang, "Ultra-small iron oxide nanoparticles: Synthesis, physicochemical, and magnetic properties", *Curr. Appl. Phys.* 9, p. 519, 2009.
- [4] J. V. Frangioni, "New Technologies for Human Cancer Imaging", *J. Clin. Oncol.* 28, p. 4012, 2008.
- [5] S. Zhang, X. Zhu, Z. Chen, C. Cai, T. Lin, and J. Zhong, "Improvement in the contrast of CEST MRI via intermolecular double quantum coherences", *Phys. Med. Biol.* 53, p. 287, 2008.
- [6] Z. Li, Q. Sun, and M. Gao, "Preparation of water-soluble magnetite nanocrystals from hydrated ferric salts in 2-pyrrolidone: Mechanism leading to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>", *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, p. 123, 2005.