

## 산화철 나노입자의 형성 메커니즘에 대한 연구

김동영 · 윤석수\*

안동대학교 물리학과, 경북 안동시 송천동 388, 760-749

미가쿠 다카하시

충남대학교 재료공학과, 대전시 유성구 궁동 220, 305-664

도호쿠대학 미래과학기술공동연구센터, 센다이시 아오바구 05, 980-8571, 일본

(2012년 10월 5일 받음, 2012년 10월 19일 최종수정본 받음, 2012년 10월 19일 게재확정)

본 연구에서는 Fe(OL)<sub>3</sub> 전구체가 고온에서 열분해 한 후 산화철 나노입자를 형성하는 메커니즘을 분석하기 위하여 전구체의 온도에 따른 열유속을 측정하였으며, 반응 과정에서 순차적으로 채워진 반응 원액의 TEM 및 교류 자화율을 측정 하였다. Fe(OL)<sub>3</sub>는 고온에서 OL-chain 두 개가 순차적으로 분리되어 Fe-OL 단량체(monomer)가 되고, 이들이 산화철 나노입자 형성에 기여하게 된다. 또한 산화철 나노입자는 초기 성장 과정에서  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 구조를 갖는 나노입자를 형성하지만, 나노 입자들이 급격히 성장할 때는 공급되는 산소량의 부족으로 인하여 FeO가 형성되어  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO의 core-shell 구조를 갖는 나노입자들이 합성된다. 이러한 산화철 나노입자들을 고온에서 장시간 유지시키면 부족한 산소를 점차적으로 보충하여 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 구조를 갖는 나노입자로 변화한다. 따라서 포화자화량이 높고 공기 중에서 안정한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나노입자는 고온 열분해법을 이용하여 쉽게 제조할 수 있다.

**주제어** : 열분해법, 전구체, 산화철 나노입자, 초상자성

### I. 서 론

자성 나노입자 제조 기술은 나노기술을 응용하는 약물 전달 매체(drug delivery), 자기 공명 영상(MRI) 또는 hyperthermia 등의 생명 공학과 차세대 고밀도 자기 저장 매체(HDD) 및 나노 복합소재 등 정보 기술 분야에서 핵심 물질로 부각되어 세계적으로 활발히 연구되고 있다. 나노입자는 고온 열분해법(thermal decomposition), 공침법(coprecipitation), 졸겔 반응법(sol-gel reaction), 전기화학법(electrochemical process), 음향합성법(sonochemical method), 고온 분무법(hot injection) 등 다양한 방법으로 제조되고 있다[1]. 생명 공학 및 정보 기술에 응용되고 있는 자성 나노입자는 생산 제품의 동일한 성능을 보유하기 위하여 가능하면 작고, 입자의 크기가 균일하게 제조하여야 한다. 입자의 크기가 균일한 자성 나노입자는 나노기술을 적용한 제품의 성능을 향상시키며, 균일한 배열이 가능하여 고밀도 저장 장치에 이용이 가능하다.

입자의 크기가 균일한 산화철 나노입자는 다양한 방법을 통하여 제조되고 있다. 특히 젤 형태의 Fe-Oleate complex, Fe(OL)<sub>3</sub>를 전구체(precursor)로 사용하여 고온 열분해법으로 대량의 균일한 나노입자 제조방법이 국내 기술로 개발되어 있다[2]. 고온 열분해법을 이용하여 제조한 균일한 산화철 나노입자는 2 nm에서 20 nm까지 계면활성제의 농도 및 반응 온

도 등 제조 조건을 달리하여 나노입자의 크기를 조절할 수 있다[3]. 또한 계면활성제의 종류를 달리하여 나노입자의 모양을 구형(sphere)[3, 4], 입방형(cubic)[5, 6], 나노봉(nano rod)[7, 8] 및 별모양(star)[4] 등 자유자재로 형상 변경이 가능하다.

고온 열분해법으로 산화철 나노입자를 제조할 경우 균일한 나노입자들이 만들어질 수 있는 화학 반응 조건은 나노입자들이 동시에 생성되어 동일한 조건으로 성장하여야 한다. 균일한 산화철 나노입자의 형성에 필요한 이러한 조건은 실제 화학 반응 과정에서는 일어날 수 없으며, 나노입자 크기의 분포 특성을 최소화 하기 위하여 나노입자의 생성 및 성장이 일어나는 시간을 최소화 하는 것이 필요함을 의미한다. 그러나 산화철 나노입자의 생성 및 성장 조건은 전구체의 종류 및 농도, 계면활성제의 농도 및 종류, 용매(solvent)의 종류 및 농도, 온도 조건, 기체 분위기 등 수많은 변수에 따라서 달라지며, 제조한 나노입자의 모양, 입자의 크기 분포, 결정성 등은 이들 변수들에 의존하게 된다. 따라서 고온 열분해법으로 균일한 산화철 나노입자를 만들고자 할 경우 나노입자들의 형성 과정에 영향을 미치는 수 많은 변수 조건들을 최적화 하는 것이 필요하며, 이러한 최적화 조건을 찾기 위한 연구들이 진행되고 있다[9, 10]. 그러나 이들 최적화 조건에 대한 원인은 아직까지 명확히 규명되지 않고 있다.

본 연구에서는 전구체로 사용한 Fe(OL)<sub>3</sub>의 고온에서의 열분해특성에 대한 분석을 위하여 시차 주사 열량계(differential

\*Tel: (054) 820-5450, E-mail: yoon@andong.ac.kr

scanning calorimetry, DSC)를 사용하여 열유속을 측정하였다. 또한, 반응 과정 동안 반응한 원액을 순차적으로 추출하여 TEM(tunneling electron microscope) 및 교류 자화율(AC susceptibility)을 측정하였으며, 이들 측정 결과로부터 고온에서 열분해 한 후 산화철 나노입자를 형성하는 메커니즘을 분석하였다.

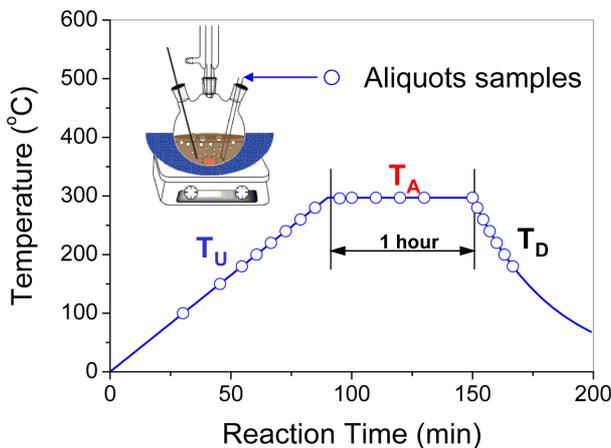
## II. 실험방법

본 연구에서 산화철 나노입자의 제조에 사용한 전구체는 Fe-oleate complex,  $(Fe(OL)_3)_n$ 이며,  $Fe(OL)_3$ 는 Hyeon이 제시한 합성 방법과 동일한 방법으로 합성하였다[2]. 전구체로 사용한  $Fe(OL)_3$ 의 고온에서의 열분해 특성에 대한 분석을 위하여 DSC를 사용하여 아르곤 가스 분위기에서 열유속(heat flow)을 측정하였다. 산화철 나노입자 제조시 용매(solvent)로는 끓는점이 이 전구체의 열분해 온도보다 월등히 높은 Trioctylamine(TOA, bp = 356 °C)를 사용하였다. Fig. 1에 보인 것과 같이 산화철 나노입자는 200 ml three-neck round bottom 플라스크에 15 g의 Trioctylamine과 2 mmol(1.8 g)의  $Fe(OL)_3$ 를 넣은 후 자성 회전체를 약 30분 동안 회전시켜 반응 원액이 고무 섞이도록 하였다. Three-neck 각각에는 반응 원액의 온도를 측정하기 위한 수은 온도계(온도 범위 400 °C), 원액을 추출하기 위한 주사기, 증발하는 기체를 응결시키기 위한 condenser을 장착하였다. 공기 분위기에서 온도 조절기를 이용하여 반응 원액의 온도를 297 °C까지 상승시켰다. 이때 온도 조절 조건은 3.0 °C/min의 온도 증가율로 반응 온도(aging temperature,  $T_A$ )인 297 °C까지 증가시켜,  $T_A = 297$  °C에서 1시간 동안 유지한 후 상온으로 온도가 자연

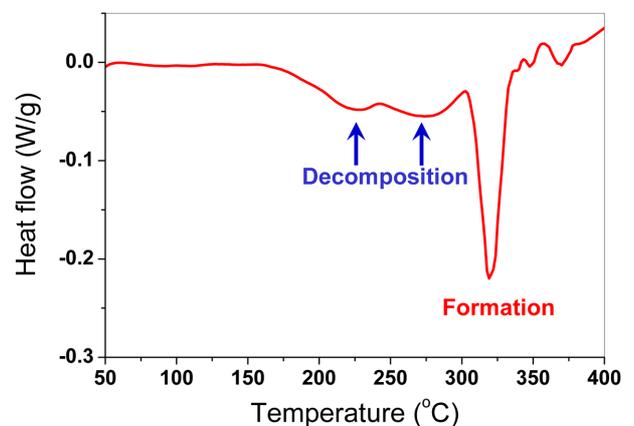
감소되도록 설정하였다. 반응 온도의 상승( $T_U$ ), 유지( $T_A$ ) 및 감소( $T_D$ ) 구간 각각의 반응 과정 동안 주사기를 이용하여 Fig. 1에 보인 것과 같이 약 2.0 ml의 반응 원액을 순차적으로 추출하였다. 추출한 반응 원액의 1.0 ml를 에탄올에 희석시켜 잔류 유기용매를 세척한 후, 원심분리기를 이용하여 산화철 나노입자를 추출하였다. TEM 시편은 추출한 나노입자를 초음파 세척기를 이용하여 핵산 용액에 균일하게 재분산시킨 후 산화철 나노입자를 포함하는 핵산 용액을 Cu-grid 위에 한 방울 떨어뜨려 제작하였다. 또한 추출한 반응 원액을 1.0 ml의 동일한 양으로 유리 튜브에 담은 후, Lock-in Amplifier를 사용하여 1.0 kHz의 주파수에서 교류 자화율을 측정하였다. 자기장의 세기에 따른 자화곡선은 SQUID-VSM (Vibrating Sample Magnetometer)을 사용하여 측정하였다.

## III. 실험결과 및 고찰

고온 열분해법으로 산화철 나노입자를 생성할 경우 철을 포함하는 유기물질을 전구체로 사용한다. 전구체는 고온에서 유기물질의 chain을 분리한 후 전구체에 포함된 철이온들이 산소와 결합하여 산화철 나노입자를 형성한다. 따라서 고온에서 일어나는 이러한 반응은 열에너지의 출입과 관련되며, 전구체가 온도에 따라 반응하고 있는 열특성을 반영하는 열유속은 DSC를 이용하여 분석되고 있다. 기존에 Bronstein이 보고한  $Fe(OL)_3$ 에 대한 DSC 측정 결과에 의하면[11], 132 °C 근처에서 보이는 흡열 반응 특성은  $Fe(OL)_3$ 에 포함된 물이나 에탄올의 증발에 기인하며, 200 °C 및 250 °C에서 보이는 흡열 반응 특성은  $Fe(OL)_3$ 의 OL-chain 하나가 분리되는 과정과 나노입자의 생성 과정으로 설명하고 있으며, 320 °C에서 나타나는 흡열 반응 특성은 나노입자의 성장과 관계가 있는 것으



**Fig. 1.** (Color online) Temperature profile for the sample fabrication. The circle marks indicate the temperature and time taken the aliquots samples.  $T_U$ ,  $T_A$  and  $T_D$  are up temperature, aging temperature and down temperature, respectively.



**Fig. 2.** (Color online) DCS traces of  $Fe(OL)_3$ . The transitions indicated by arrows correspond to two step decomposition of OL-chain, and others correspond to the formation of iron oxide nanoparticles, respectively.

로 해석하고 있다. DSC 결과로부터  $\text{Fe(OL)}_3$ 의 열분해, 산화철 나노입자의 생성 및 성장 과정을 분석하고 있으며, 나노입자의 생성과 성장이 서로 다른 온도에서 독립적으로 나타나고 있는 것으로 설명하고 있다. 그러나 Palchoudhury 등이 발표한 논문에 의하면 산화철 나노입자는  $\text{Fe(OL)}_3$ 에서 결합에너지가 상대적으로 낮은 OL-chain 두 개가 분리되어 Fe-OL 단량체가 생성되고, 이들 물질이 산화철 나노입자의 생성에 기여하고 있음을 설명하고 있다[12].

Fig. 2는 본 연구에서 산화철 나노입자를 제조하기 위하여 사용한  $\text{Fe(OL)}_3$  전구체를 아르곤 분위기에서 측정된 DSC 결과를 보인다. 160~300 °C의 온도 범위에 걸쳐서 보이는 2개의 흡열 반응을 나타내는 봉우리는  $\text{Fe(OL)}_3$ 에서 2개의 OL-chain이 각각 독립적으로 분리되고 있는 과정을 보이는 것으로 볼 수 있다.  $\text{Fe(OL)}_3$ 에서 세 개의 OL-chain 중에서 두 개의 OL-chain은  $\text{Fe}^{3+}$ 와 결합하는 결합에너지가 낮으며, 이들 두 개의 OL-chain 사이의 결합에너지 차이도 작다. 따라서 결합에너지가 낮은 첫 번째 및 두 번째 OL-chain의 분리에 기여하는 열에너지의 양이 서로 다르며, 따라서 DSC에서 서로 다른 두 개의 흡열 반응 특성을 보이는 것으로 볼 수 있다. 320 °C 근처에서 보이는 흡열 반응의 피크는 산화철 나노입자의 생성과 성장에 관련되는 것으로 볼 수 있으며, 나노입자의 형성과정을 보이는 흡열 반응은 좁은 온도 범위에서 일어나고 있다. 이러한 반응 과정을 시간 영역으로 환산하여 보면, 나노입자의 생성과 성장 과정이 짧은 시간에 일어나는 것으로 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서 전구체로 사용한  $\text{Fe(OL)}_3$ 는 균일한 크기를 갖는 산화철 나노입자를 제조하기에 적당한 재료임을 알 수 있다.

온도 조절 과정 동안 생성된 산화철 나노입자의 형상 및 결정 구조를 분석하기 위하여 각 온도 구간에서 추출한 반응 원액 중 반응 시간이 5분, 60분 및 상온의 반응 원액을 사용하여 TEM 사진 및 Electron diffraction(ED) pattern을 분석하였으며, 이들 관측 결과는 Fig. 3에서 보인다.

Fig. 3(a)는 297 °C에서 반응시간이 5분이 경과한 반응 원액의 TEM 사진을 보인다. 산화철 나노입자의 크기는 평균 7 nm이며, 크기가 작은 입자와 큰 입자가 공존하고 있는 것으로 보아 산화철 나노입자의 생성과 성장이 함께 진행되고 있는 상태임을 알 수 있다. 산화철 나노입자의 ED pattern은 선명하지 않으나, (311) 결정면에서의 회절 무늬를 관찰할 수 있으며, 이는 생성된 산화철 나노입자가  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  또는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 임을 반영하고 있다( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  또는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 동일한 각도에서 (311) 결정면에서의 회절 무늬를 보임.). Fig. 3(b)는 297 °C에서 반응시간이 60분이 경과한 반응 원액의 TEM 사진을 보인다. 산화철 나노입자의 크기는 평균 12 nm이며, 5분과 60분 사이에서 산화철 나노입자들의 성장 과정이 진행되었음

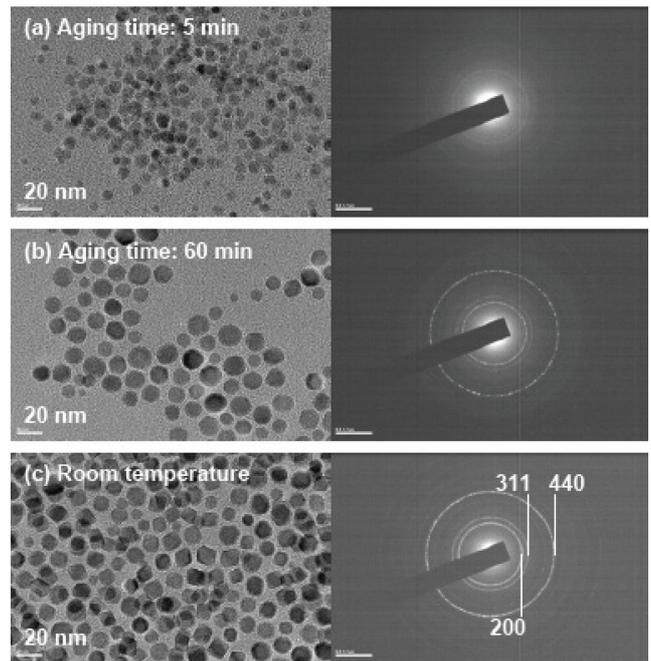
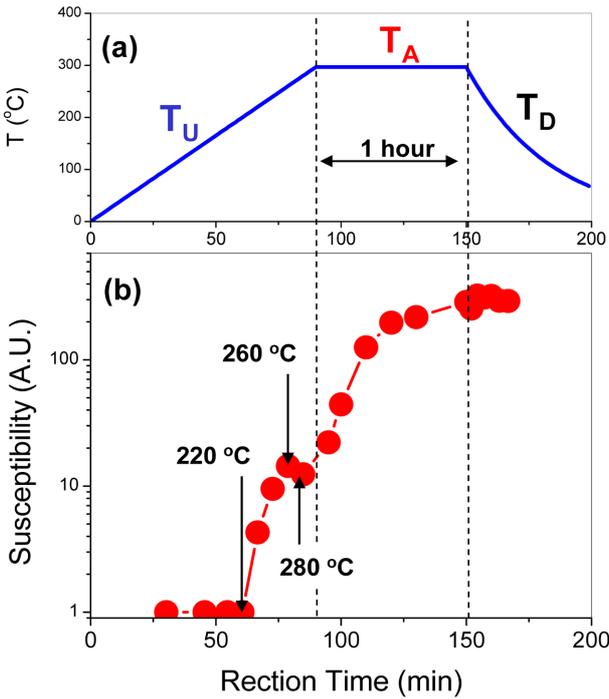


Fig. 3. TEM images and ED patterns at (a) aging time of 5 min, (b) aging time of 60 min and (c) room temperature.

을 반영한다. 그러나 크기가 작은 입자의 숫자가 작게나마 공존하고 있는 것으로 보아 산화철 나노입자의 생성이 아직까지 진행되고 있는 상태임을 알 수 있다. 산화철 나노입자의 ED pattern은 (311)과 (440) 결정면에서의 회절 무늬를 선명하게 관찰할 수 있으며, 이는 생성된 산화철 나노입자가  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  또는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 임을 반영하고 있다. Fig. 3(c)는 반응이 끝난 후 상온에서 추출한 반응 원액의 TEM 사진을 보인다. 산화철 나노입자의 크기는 평균 12 nm이고, 나노입자의 크기 분포가 Fig. 3(b) 보다 균일하며, 각진 면을 가진 나노입자들이 관측되었다. 이러한 결과는 온도가 감소하는 과정에서 새로운 나노입자들이 생성되었으며 생성되는 나노입자는 각진 면을 갖는 나노입자를 생성하고 있음을 의미한다. 또한 297 °C에서 1시간 동안의 유지시간은 모든 Fe-OL 단량체가 나노입자를 생성하기에 부족한 시간임을 반영하고 있다. 산화철 나노입자의 ED pattern은 (311)과 (440) 결정면에서의 회절 무늬를 선명하게 관찰할 수 있으며, (200) 결정면에서의 회절 무늬가 더욱 선명하게 나타나고 있다. (200)면에서 선명하게 나타나는 회절 무늬는 온도가 감소하는 구간에서 새로이 생성된 각진 면을 갖는 나노입자는 (200)면을 향하는 판상형의 나노입자를 형성하고 있으며, 생성된 산화철 나노입자는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  또는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 임을 반영하고 있다. 온도의 상승, 유지 및 하강 구간에서 생성된 자성 나노입자의 생성과 성장에 대한 메커니즘 및 자성 특성을 분석하기 위하여 각각의 온도 구간에서 순차적으로 추출한 반응 원액의 교류 자화율



**Fig. 4.** (Color online) AC susceptibility with reaction times. The time scale corresponds to the temperature control time.  $T_U$ ,  $T_A$  and  $T_D$  are up temperature, aging temperature and down temperature, respectively.

특성을 측정하였다.

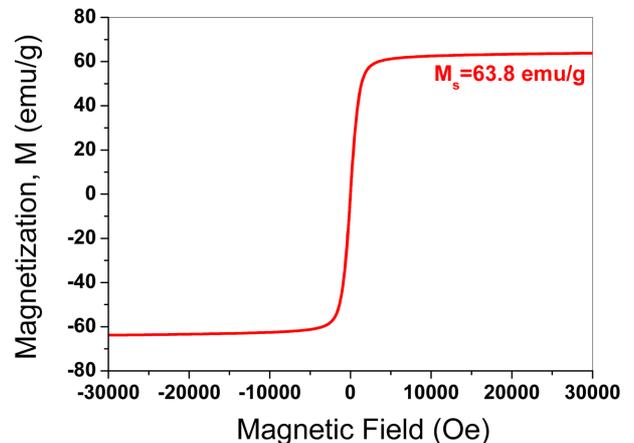
Fig. 4는 반응 시간에 따른 교류 자화율 변화 특성을 보인다. 교류 자화율 특성은 온도가 상승하는 구간의 220°C에서 나타나기 시작한다. 온도가 220°C 이상으로 증가하면 교류 자화율이 급격히 증가하는 특성을 보이다가 260°C 근처에서 최대가 된 후 280°C에서 감소하는 경향을 보인다. 온도 유지 구간에서 교류 자화율이 다시 급격히 증가하는 특성을 보인 후 교류 자화율이 포화 상태를 근접하는 경향을 보인다. 교류 자화율은 추출한 반응 용액 안에 존재하는 자성 나노입자의 자성 특성과 관련되며, 다음과 같이 정의 된다[13].

$$\chi = \frac{4\pi M_{eff} v_{NP}}{H_{eff}} \quad (1)$$

여기서  $M_{eff}$ 는 자성 나노입자들의 유효 자화량이고,  $v_{NP}$ 는 나노입자들의 부피이며,  $H_{eff}$ 는 자성 나노입자들의 유효 이방성 자기장이다. 따라서 220°C에서 교류 자화율이 나타나는 이유는 반응 용액 속에 자성입자가 포함되기 시작함을 의미하며, 자성 특성을 갖는 산화철 나노입자는 220°C에서 생성되기 시작함을 알 수 있다. 생성된 산화철 나노입자는 온도가 상승함에 따라 성장하기 시작하여 용액 내에 존재하는 자성입자들의 부피  $v_{NP}$ 가 증가하게 되며, 따라서 교류 자화율이 급격히 증가하게 된다. 280°C에서 보이는 자화율 감소는 식(1)

로부터 자성 나노입자의 유효 자화량 감소 또는 유효 이방성 자기장의 증가 때문으로 해석할 수 있다. 초기 크기가 작은 산화철 나노입자는 나노입자의 형성에 필요한 산소를 Fe-OL 단량체에 속한 산소와 결합함으로써  $Fe^{3+}$ 가 산소를 충분히 공급받아 강자성 특성을 갖는  $\gamma-Fe_2O_3$  구조를 형성하는 것으로 볼 수 있다. 그러나 나노입자가 특정 크기 이상으로 급격하게 성장할 때는 충분한 산소를 반응 용액 내에서 공급받지 못하게 되며, 나노입자의 표면은 반강자성체인 FeO층을 형성하게 된다[6]. 따라서 산화철 나노입자가  $\gamma-Fe_2O_3-FeO$ 의 Core-shell 구조를 형성할 경우 강자성-반강자성층의 계면에서 생기는 교환 결합력에 의하여 유효 이방성 자기장이 증가하게 되며, 따라서 교류 자화율이 감소하는 요인으로 작용할 수 있다. 반응 온도를 일정하게 유지하는 구간에서는 장시간에 걸쳐 용액과 외부로부터 산소를 공급받으며 재결정화가 일어나 포화 자화량이  $\gamma-Fe_2O_3$ 보다 큰  $Fe_3O_4$ 를 형성하면서 유효 자화량이 급격히 증가하게 되고, 따라서 교류 자화율이 다시 증가하게 되는 것으로 볼 수 있다. 그러나 생성된 산화철 나노입자들은  $\gamma-Fe_2O_3$ ,  $\gamma-Fe_2O_3-FeO$ 의 Core-shell 구조 및  $Fe_3O_4$ 가 모두 함께 공존하는 상태일 것이며, 이들 나노입자들의 함량 분포에 따라서 산화철 나노입자들의 포화 자화량이 결정될 것으로 사료된다. 상온까지 반응을 마친 최종 반응 용액의 산화철 나노입자들에 대한 포화자화량 및 자성 특성을 분석하기 위하여 SQUID-VSM을 이용하여 자기장의 세기에 따른 자화량을 상온에서 측정하였다.

Fig. 5로부터 생성된 산화철의 상온 포화자화량은 63.8 emu/g로 측정되었으며, 이는  $\gamma-Fe_2O_3$ 의 포화자화량 값인 72 emu/g와  $Fe_3O_4$ 의 포화자화량 값인 92 emu/g보다 작다[14, 15]. 본 연구에서 제조한 산화철 나노입자는 유기 물질로 둘러 싸여 있으므로 측정값은 산화철 나노입자 자체의 포화 자화량보다 적게 나타날 수 있다. 또한 포화자화량은 온도에 따



**Fig. 5.** (Color online) MH loop obtained by SQUID-VSM at room temperature for final product.

라서 감소하는 Bloch의 법칙을 따른다[16]. 따라서 강자성에서 상자성으로 변화하는 큐리 온도  $T_c = 858 \text{ K}$ 인  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 를 고려할 경우( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의  $T_c = 622 \text{ K}$ ) 상온에서 측정된 포화 자화량은 저온에서 측정된 포화 자화량에 비하여 최소한 약 20% 정도 작게 나타날 수 있다. 따라서 이들 결과를 반영할 경우 산화철 나노입자 자체의 포화자화량은 최소 80.4 emu/g임을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 제조한 산화철 나노입자는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 의 Core-shell 구조 및  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 모두 함께 공존하는 상태이며, 자화 곡선의 보자력이 없는 것으로 보아 이들 나노입자들은 초상자성(superparamagnetic) 특성을 갖고 있음을 알 수 있다. 따라서 온도 상승, 유지 및 하강의 온도 조절 모든 구간에 걸쳐 형성된 산화철 나노입자는 초상자성 특성을 보유하고 있음을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는  $\text{Fe}(\text{OL})_3$  전구체가 고온에서 열분해 한 후 산화철 나노입자를 생성하고 성장하는 형성 메커니즘에 대한 연구를 수행하였다. 전구체로 사용한  $\text{Fe}(\text{OL})_3$ 의 열분해 특성을 분석하기 위하여 아르곤 분위기에서 열유속을 측정하였다. 또한, 산소 분위기에서 산화철 나노입자를 합성하는 과정 동안 반응원액을 순차적으로 추출하여 TEM 및 교류 자화율을 측정하였다.

열유속 결과는  $\text{Fe}(\text{OL})_3$  전구체가 160~300 °C의 온도 범위에 걸쳐서 2개의 OL-chain이 순차적으로 분리되는 과정을 보이며, 320 °C 근처에서 산화철 나노입자의 형성 과정을 보인다. 따라서  $\text{Fe}(\text{OL})_3$ 는 고온에서 OL-chain 두 개가 순차적으로 분리되어 Fe-OL 단량체가 된 후 이들이 결합하여 산화철 나노입자를 형성하게 된다.

산소 분위기에서 합성한 산화철 나노입자는 교류 자화율 특성이 나타나는 220 °C의 온도에서 생성되기 시작하며, 온도 증가에 따른 교류 자화율 증가는 나노입자가 성장 과정에 있음을 의미한다. 초기 크기가 작은 나노입자의 성장 과정에서는 산화철 나노입자의 형성에 필요한 산소를  $\text{Fe}^{3+}\text{-OL}$  단량체에 속한 산소와 결합함으로써  $\text{Fe}^{3+}$ 가 산소를 충분히 공급받을 수 있어 강자성 특성을 보이는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  나노입자를 형성하는 것으로 볼 수 있다. 그러나 280 °C 근처에서 보이는 자화를 감소는 유효이방성 자기장의 증가에 기인하며, 이는 나노입자가 급격하게 성장할 때 충분한 산소를 공급받지 못하여  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  나노입자의 표면에 반강자성체인 FeO층을 형성하게 되고, 이로 인하여  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 의 core-shell 구조의 계면에서 생기는 교환 결합력에 의하여 교류 자화율이 감소하는 요인이 된다. 반응온도를 일정하게 유지하는 구간에서 보이는 교류 자화율 증가는 장시간에 걸쳐 용액과 외부로부터

산소를 공급받으며 재결정화가 일어나 포화 자화량이  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 보다 큰  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 를 형성하기 때문임을 알 수 있다.

본 연구에서 합성한 산화철 나노입자들은  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 의 Core-shell 구조 및  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 모두 함께 공존하는 상태이며, 이들 나노입자들의 함량 분포에 따라 포화 자화량이 결정될 것으로 사료된다. 따라서 보다 오랜 시간 반응을 유지할 경우 생성된 산화철 나노입자는 높은 포화 자화량을 갖는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  구조로 변화될 것이다. 따라서 공기 중에서 안정하며 초상자성 특성을 보이는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노입자는 열분해 법으로 쉽게 제조할 수 있으며, 이러한 산화철 나노입자는 생명 공학 및 정보 기술 분야에서 응용이 가능하다.

#### 감사의 글

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2012-0002874).

#### 참고문헌

- [1] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, and R. N. Muller, *Chem. Rev.* **108**, 2064 (2008).
- [2] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, and T. Hyeon, *Nature Materials* **3**, 891 (2004).
- [3] J. Park, E. Lee, N.-M. Hwang, M. Kang, S. C. Kim, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, and T. Hyeon., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2872 (2005).
- [4] L. M. Bronstein, J. E. Atkinson, A. G. Malyutin, F. Kidwai, B. D. Stein, D. G. Morgan, J. M. Perry, and J. A. Karty, *Langmuir* **27**, 3044 (2011).
- [5] D. Kim, N. Lee, M. Park, B. H. Kim, K. An, and T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 454 (2009).
- [6] H. T. Hai, H. T. Yang, H. Kura, D. Hasegawa, Y. Ogata, M. Takahashi, and T. Ogawa, *J. Colloid Interf. Sci.* **346**, 37 (2010).
- [7] S.-J. Park, S. Kim, S. Lee, Z. G. Khim, K. Char, and T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 8581 (2000).
- [8] H. Sun, B. Chen, X. Jiao, Z. Jiang, Z. Qin, and D. Chen, *J. Phys. Chem. C* **116**, 5476 (2012).
- [9] S. G. Kwon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, N.-M. Hwang, J.-G. Park, and T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12571 (2007).
- [10] S. G. Kwon and T. Hyeon, *Small* **7**, 2685 (2011).
- [11] L. M. Bronstein, X. Huang, J. Retrum, A. Schmucker, M. Pink, B. D. Stein and B. Dragnea, *Chem. Mater.* **19**, 3624 (2007).
- [12] S. Palchoudhury, W. An, Y. Xu, Y. Qin, Z. Zhang, N. Chopra, R. A. Holler, C. H. Turner, and Y. Bao, *Nano Lett.* **11**, 1141 (2011).
- [13] Gerald F. Dionne, *IEEE Trans. Magn.* **39**, 3121 (2003).

- [14] M. Fang, V. Strom, R. T. Olsson, L. Belova, and K. V. Rao, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 222501 (2011).  
[15] M. A. Morales, T. K. Jain, V. Labhsetwar, and D. L. Leslie-

- Pelecky, *J. Appl. Phys.* **97**, 10Q905 (2005).  
[16] [http://en.wikipedia.org/wiki/Spontaneous\\_magnetization](http://en.wikipedia.org/wiki/Spontaneous_magnetization).

## Study on Formation Mechanism of Iron Oxide Nanoparticles

**Dong Young Kim and Seok Soo Yoon\***

*Department of Physics, Andong National University, Andong 760-749, Korea*

**Migaku Takahashi**

*Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea  
New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan*

(Received 5 October 2012, Received in final form 19 October 2012, Accepted 19 October 2012)

In order to analyze the formation mechanism of iron oxide nanoparticles, we measured the heat flow of  $\text{Fe}(\text{OL})_3$  precursor with temperature, and TEM images and AC susceptibility of aliquots samples sequentially taken from the reaction solution, respectively. The thermal decomposition of two OL-chain from  $\text{Fe}(\text{OL})_3$  produced the Fe-OL monomer, which were contributed to the formation of iron oxide nanoparticles. In the initial stage of nanoparticles formation, the small iron oxide nanoparticles had  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  structure. However, as the iron oxide nanoparticles were rapidly growth, the iron oxide nanoparticles showed  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$  core-shell structure which the FeO layer was formed on the surface of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles by insufficient oxygen supply from the reaction solution. These nanoparticles were transformed to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  structure by oxidation during long aging time at high temperature. Finally, the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles with high saturation magnetization and stable in the air could be easily synthesized by the thermal decomposition method.

**Keywords :** thermal decomposition, precursor, iron-oxide nanoparticles, superparamagnetic