ISSN (Print) 1598-5385
ISSN (Online) 2233-6648
≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society 24(1), 18-21 (2014) http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2014.24.1.018

$Fe(acac)_3$ 전구체를 사용한 균일한 산화철 나노입자 제조

김동영*
안동대학교 물리학과, 경북 안동시 경동로 1375, 760-749

(2014년 2월 3일 받음, 2014년 2월 7일 최종수정본 받음, 2014년 2월 10일 게재확정)

본 연구에서는 온도를 $T_a = 273$, 300 및 324 ºC로 설정한 고온에서 $Fe(acac)_3$ 전구체가 열분해 한 후 산화철 나노입자를 형성하는 과정을 분석하기 위하여 온도 조절 과정 동안 시간에 따라 순차적으로 추출한 반응 원액의 강자성 공명 신호를 측정하였다. 강자성 공명 신호를 두 번 적분한 마이크로파 흡수량의 증가 시간으로부터 나노입자의 성장 시간을 추정하였으며, 생성된 산화철 나노입자들의 TEM 사진으로부터 나노입자의 크기 및 표준편차를 구하였다. 이들 결과로부터 산화철 나노입자의 균일성과 성장율은 역비례 하였으며, 특히 $T_a = 300$ ºC 온도 조건에서 산화철 나노 입자의 성장율이 가장 빨랐으며, 균일성이 가장 우수하였다. 따라서, 균일한 크기의 산화철 나노입자를 제조하기 위하여 급속 성장 조건이 필요함을 본 연구를 통하여 알 수 있었다.

주제어 : 열분해법, 산화철, 균일한 나노입자, 강자성 공명, 마이크로파 흡수량

I. 서 론

자성 나노입자는 약물 전달 매체(drug delivery) 또는 핵자기 공명 장치의 해상도 향상 등의 의학 분야 및 고밀도 자기 저장 매체의 용량 증대 등 정보 기술 분야에서 기능 향상을 위한 연구가 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 의학 및 정보 기술 분야에서는 제품의 성능을 동일하게 유지하기 위하여 입자의 크기가 균일한 자성 나노입자를 요구하므로 균일한 크기를 갖는 나노입자 제조 기술 개발에 대한 연구가 필요하다. 입자의 크기가 균일한 산화철 나노입자는 고온 열분해법(thermal decomposition), 공침법, 음향합성법, 고온분무법 등 다양한 방법으로 제조되고 있다[1]. 특히, 젤 형태의 Fe-Oleate complex 전구체(precursor)를 사용하여 고온 열분해법으로 크기 및 모양이 다양하고, 크기 분포가 작은 균일한 산화철 나노입자 제조방법이 국내 기술로 개발되었다[2-8].

균일한 나노입자들이 만들어질 수 있는 조건은 나노입자들이 동시에 생성되어 빠른 속도로 성장하여야 한다는 이론적인 분석 연구들이 제시되었다[9, 10]. 이러한 조건은 나노입자의 크기 분포를 최소화 하기 위하여 나노입자의 생성 및 성장이 일어나는 시간을 최소화 하는 것이 필요함을 의미한다. 그러나 나노입자의 성장 시간을 직접적으로 측정할 수 있는 방법이 미미하여 나노입자의 균일성과 성장 시간과의 관련성을 직접적으로 비교 분석한 결과는 거의 없었다. 한편, 강자성 공명 신호를 두 번 적분한 마이크로파 흡수량의 변화 시간으로부터 나노입자의 성장 시간을 추정하는 것이 가능해진다.

따라서, 본 연구에서는 $Fe(acac)_3$을 전구체로 사용하여 고온 열분해 법으로 산화철 나노입자를 제조하는 온도 조절 과정 동안 반응 원액을 시간에 따라서 순차적으로 추출하여 강자성 공명 신호 및 TEM(tunneling electron microscope)을 측정하였으며, 이들 측정 결과로부터 나노입자의 균일성과 성장 시간과의 관련성을 분석하였다.

II. 실험방법

본 연구에서 iron(III)-acetylacetonate, ($Fe(acac)_3$) 전구체와 Trioctylamine 용매를 사용하여 열분해법으로 산화철 나노입자를 제조하였다. 산화철 나노입자 제조시 15 g의 Trioctylamine과 1.8 g의 $Fe(acac)_3$의 반응 원액을 플라스크에 넣고 자성 회전체를 회전시켜 고루 섞이도록 하였다. 플라스크에는 반응 원액의 온도를 측정하기 위한 온도계, Ar 버블을 생성하기 위한 피펫 및 반응 원액 추출을 위한 주사기를 각각 장착하였다. Ar 가스는 균일한 나노입자를 제조하기 위하여 120 ml/min의 흐름 율로 주입하였다[11]. 온도 조절기를 이용하여 3.0 ºC/min의 온도 증가율로 반응 온도(aging temperature, T_a)까지 증가시켰으며, $T_a = 273$, 300 및 324 ºC에서 1시간 동안 유지하였다. 나노 입자가 생성되고 성장하는 과정을 분석하기 위하여 주사기를 이용하여 약 0.2 ml의 반응 원액을 시간에 따라서 순차적으로 추출하였다. 추출한 반응 원액의 0.1 ml는 나노 입자들의 크기 분포 특성을 분석하기 위하여 TEM 시편 제작에 사용하였으며, 나머지 0.1 ml는 강자성 공

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.
*Corresponding author:
Tel: +82-54-820-5445, e-mail: dykim@andong.ac.kr

명(FMR) 신호 측정에 사용하였다. TEM 사진은 고분해능 JEM-2010 장비를 사용하여 촬영하였으며, 강자성 공명 신호는 9.89 GHz(X-band)의 마이크로파 주파수에서 작동하는 Xepr 장치를 사용하여 측정하였다. 나노입자의 성장 시간을 분석하기 위하여 자기장의 세기에 따른 강자성 공명 신호를 두 번 적분하여 마이크로파 흡수량(P_{tot})을 구하였다.

III. 실험결과 및 고찰

고온 열분해법으로 산화철 나노입자를 생성할 경우 철을 포함하는 유기 물질을 전구체로 사용한다. 전구체는 고온에서 유기 물질을 분해한 후 전구체에 포함된 철 이온들이 산소와 결합하여 산화철 나노입자를 형성한다. 이러한 자성 나노입자의 형성 과정을 분석하기 위하여 자화량 변화에 매우 민감한 강자성 공명 신호를 이용하였다.

강자성 재료는 공명 자기장 조건에서 자기 모멘트가 마이크로파 전력을 흡수하여 높은 에너지 준위로 전이하게 되며, 이때 흡수되는 마이크로파 전력의 미분 특성(dP/dH)을 자기장의 세기에 따른 강자성 공명 신호라고 한다. 강자성 공명 신호를 자기장에 대하여 일차 적분하면 자기장의 세기에 따른 마이크로파 흡수 전력($P(H)$)을 얻을 수 있으며, 자기장의 세기에 대하여 두 번 적분하여 마이크로파 흡수량(P_{tot})을 구할 수 있다. 강자성 공명 신호를 두 번 적분한 마이크로파 흡수량은 자기 모멘트들의 총량인 포화 자화량에 비례하게 된다. 자성 나노 입자들이 동시에 생성되어 성장하는 경우 포화 자화량이 증가하게 되므로 마이크로파 흡수량을 측정하여 나노입자의 성장 과정을 추정할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 산화철 나노 입자의 성장 과정을 분석하기 위하여 강자성 공명 신호를 두 번 적분하여 마이크로파 흡수량을 얻었다.

Fig. 1은 T_a = 273, 300 및 325 °C 온도 조건에서 반응 시간에 따른 마이크로파 흡수량 변화를 보인다. Fig. 1에 삽입된 그림은 시간에 따른 온도 변화를 보인다. 반응 시간에 따라서 측정한 마이크로파 흡수량은 모든 온도 조건에서 특정

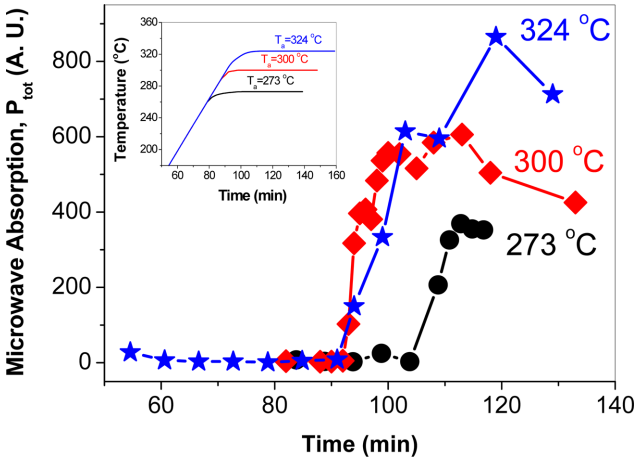

Fig. 1. (Color online) Microwave absorption (P_{tot}) with reaction times at T_a = 273, 300 and 324 °C, respectively. The insert figures show the temperature variation with reaction times at T_a = 273, 300 and 324 °C, respectively.

시간 동안 급격하게 증가하였다. 이러한 급격한 증가는 나노입자들의 성장이 짧은 시간에 일어난 것으로 볼 수 있다. 나노입자의 성장 시간은 마이크로파 흡수율이 나타나는 시간에서부터 마이크로파 흡수율의 증가가 둔화되는 시간까지로 정하였다. T_a = 273, 300 및 325 °C 온도 조건 각각에 대하여 Fig. 1로부터 측정한 산화철 나노입자들의 성장 시간(t_g)은 t_g = 8.8, 6.6, 및 12.2 min이었다. T_a = 300 °C 온도 조건에서 성장 시간이 가장 짧았으며 나노입자들이 가장 빠르게 성장하였음을 알 수 있었다. 이때 마이크로파 흡수율이 두 단계로 변화되는 경향이 가 이러한 급속 성장 과정을 거쳐 제조된 생성된 산화철 나노입자의 크기를 TEM 사진으로 관측하였다.

Fig. 2는 T_a = 273, 300 및 325 °C 온도 조건에서 반응 시간이 60분 경과한 반응 원액의 TEM 사진들을 보이고 있다. 구형의 산화철 나노입자들은 균일한 크기를 보이고 있었으며, 이들 산화철 나노 입자들의 평균 직경(D) 및 표준편차(σ)는 각각 D = 7.35, 9.84 및 9.34 nm 및 σ = 0.81, 0.71 및

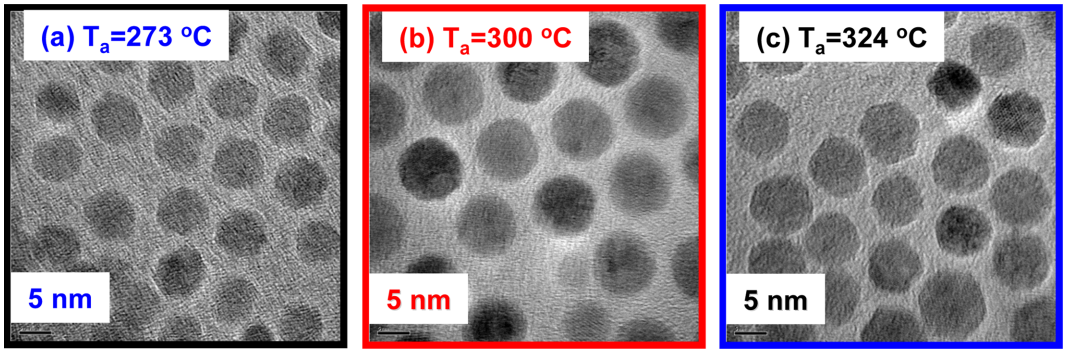

Fig. 2. (Color online) TEM images of iron oxide nanoparticles synthesized at T_a = (a) 273, (b) 300 and (c) 324 °C, respectively.

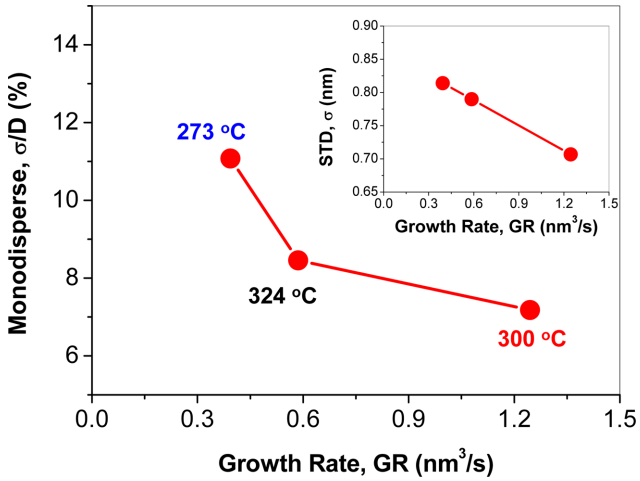

Fig. 3. (Color online) Growth rate dependence of monodisperse. The insert figures show the growth rate dependence of standard deviation (STD, σ).

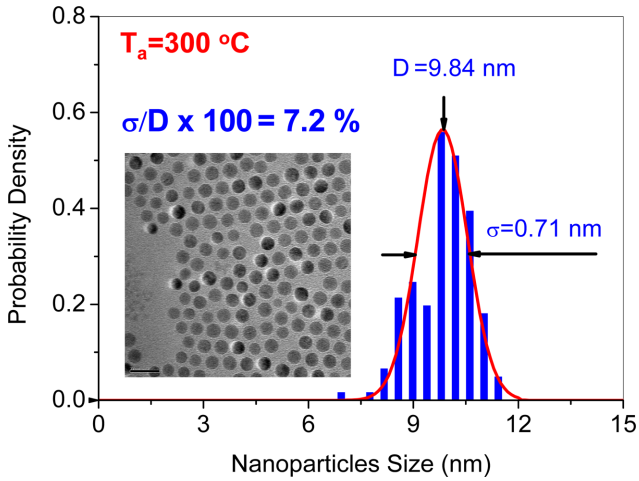

Fig. 4. (Color online) TEM image and size distribution of T_a = 300 °C sample. The line calculated by normal distribution density function.

0.79 nm였다. 나노입자의 성장율이 나노입자의 균일성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 다음과 같이 나노 입자의 성장율(Growth rate, *GR*)을 구하였다.

$$GR = \frac{V_{NP}}{t_g} \quad (1)$$

여기서 *GR*은 산화철 나노 입자의 평균 성장율을 의미하며, V_{NP}는 산화철 나노 입자들의 평균 부피이다(= $4\pi R^3/3 = \pi D^3/6$). 또한 산화철 나노입자들의 균일성(monodisperse)은 표준 편차 대 평균 크기의 비로 정의 하였으며, 백분율로 나타냈다.

$$D_{dis}(\%) = \sigma/D \quad (2)$$

식(2)로부터 나노입자의 균일성은 크기 분포가 좁은 경우 작은 값을 갖는다. 따라서 균일성이 우수한 산화철 나노입자는 D_{dis}(%)값이 작다.

Fig. 3은 성장율에 따른 균일성을 보이며, Fig. 3에 삽입된 그림은 성장율에 따른 나노입자들의 표준편차를 보이고 있다. 나노입자의 성장율이 증가할수록 균일성이 향상되는 경향을 보인다. 이들 결과로부터 T_a = 300 °C 온도 조건에서 제조한 나노 입자들의 성장율이 가장 빠르게 나타났으며, 나노입자의 균일성이 가장 우수하였다. 이러한 결과로부터 균일한 크기의 산화철 나노입자를 제조하기 위하여 급속 성장 조건이 필요함을 알 수 있었다.

Fig. 4는 T_a = 300 °C 온도 조건에서 합성한 시료의 TEM 사진과 크기 분포 특성을 보여주고 있다. 나노 입자의 크기 분포는 정규 분포를 따르며, 이때 입자의 평균 크기 및 표준편차는 각각 D = 9.84 nm 및 σ = 0.71 nm이었으며, 균일성은 D_{dis} = 7.2 %로 크기 분포가 가장 좁은 우수한 산화철 나노입자가 제조되었음을 보여 주고 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 Fe(acac)$_3$ 전구체가 T_a = 273, 300 및 324 °C 온도 조건에서 열분해 한 후 산화철 나노입자를 형성하고 성장시키는 시간을 분석하기 위하여 반응 시간에 따라서 순차적으로 반응 원액을 추출하여 마이크로파 흡수량을 측정하였으며, 생성된 산화철 나노입자들의 TEM 사진을 관측하였다. 강자성 공명 신호를 두 번 적분한 마이크로파 흡수량은 자화량에 비례하므로 마이크로파 흡수량 증가로부터 산화철 나노입자들의 성장 시간을 추정하는데 이용하였다. T_a = 300 °C 온도 조건에서 마이크로파 흡수량이 가장 빠르게 증가하였으며 산화철 나노입자의 성장이 가장 짧은(t_g = 6.6 min)시간 내에 이루어 지고 있음을 보였다. 또한 T_a = 300 °C 조건에서 합성한 산화철 나노 입자의 평균 크기 및 표준편차는 각각 D = 9.84 nm 및 σ = 0.71 nm이었으며, 나노입자의 균일성(D_{dis} = 7.2 %)이 가장 우수하였다. 따라서, 본 연구를 통하여 균일한 크기의 산화철 나노입자를 제조하기 위하여 급속 성장 조건이 필요함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2011학년도 안동대학교 국제학술교류보조금에 의하여 연구되었음.

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 and Interface Science **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] J. Lynch, J. Zhuang, T. Wang, D. LaMontagne, H. Wu, and Y. C. Cao, J. Am. Chem. Soc. **133**, 12664 (2011).

Synthesis of Monodisperse Iron-oxide Nanoparticles from $Fe(acac)_3$ Precursor

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

(Received 3 February 2014, Received in final form 7 February 2014, Accepted 10 February 2014)

The microwave absorption (P_{tot}), which is the double integration value of ferromagnetic resonance signal, propositional to the saturation magnetization, and the increase of the P_{tot} measured during the thermal reaction time expect the growth process of the nanoparticles. Therefore, in this work, we measured the P_{tot} in order to obtain the growth time of iron oxide nanoparticles after thermal decomposition of $Fe(acac)_3$ precursor at aging temperature $T_a = 273$, 300 and 324 °C, respectively. The best condition for monodisperse nanoparticles was obtained at $T_a = 300$ °C, which condition showed the most rapid increase of P_{tot} with thermal reaction time. Finally, the rapid growth rate was necessary condition for the synthesis of iron-oxide monodisperse nanoparticles.

Keywords : thermal decomposition, iron-oxide nanoparticles, ferromagnetic resonance, microwave absorption