

아세틸아세톤철(Ⅲ)을 전구체로 하는 용매열법에 의한 나노 Fe_3O_4 의 합성

리성춘, 박동훈

자성나노립자는 세포분리, 단백질 및 효소의 분리정제, 핵산분리, 약물운반, 핵자기공명스펙트럼조영제 등으로 리용되고있다.[5] 특히 나노립자크기의 Fe_3O_4 자성복합체는 독성이 없고 제조원가가 낮은것으로 하여 약물운반체, 종양온열자화치료, 세포표기와 분리 등에서 의료용재료로 널리 리용되고있다.[1, 3, 4]

약물운반체의 개발에 리용되는 친수성표면을 가진 Fe_3O_4 나노립자의 합성에는 용매열법, 유기용매속에서의 고온분해법, 공침법에 기초한 방법 등이 리용되고있다.[1-5]

우리는 아세틸아세톤철(Ⅲ)을 전구체로 하여 용매열법으로 표면적이 큰 Fe_3O_4 나노자성립자를 합성하기 위한 기초연구를 하였다.

실험 방법

기구로는 항온건조로(《DHG-9123A》), 자석교반기, 원심분리기, 분말X선회절분석기(《D/max 2550 VB/PC》), 투과식전자현미경(《Tecnai-12》)을, 시약으로는 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (분석순), 아세틸아세톤(HAcac, 분석순), 에틸알콜(95%, 분석순), 초산나트륨(NaAc , 분석순), 에틸렌글리콜(분석순), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 아세톤(분석순), 증류수를 리용하였다.

아세틸아세톤철(Ⅲ)의 합성 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5g을 물 25mL에 용해시키고 여기에 아세틸아세톤 5mL, 에틸알콜 5mL를 첨가한 다음 10min동안 교반한다.

여기에 일정한 량의 초산나트륨을 첨가하고 10min동안 교반한 다음 60°C 에서 일정한 시간동안 환류시키면서 반응시킨다. 이때 기름기가 도는 붉은색의 아세틸아세톤철(Ⅲ)($\text{Fe}(\text{Acac})_3$)이 침전된다.

생성물을 자연랭각시킨 후 흡인려과하여 침전물을 분리한 다음 증류수로 3회 세척하였다. 분리된 아세틸아세톤철(Ⅲ)을 항온건조로(85°C)에서 6h동안 건조시켰다.

나노립자합성 에틸렌글리콜 25mL에 아세틸아세톤철(Ⅲ) 0.5g, 일정한 량의 폴리비닐피롤리돈을 넣고 교반한다. 이것을 50mL들이 테플론수지로 안붙임한 고압가마에 넣고 밀봉한 다음 항온건조로에서 반응시켰다.

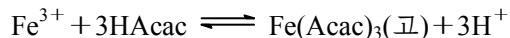
고압가마를 방온도까지 자연랭각시킨 후 생성물을 아세톤과 증류수로 세척하고 항온건조로(80°C)에서 10h동안 건조시켰다.

나노립자의 특성 분말X선회절분석기를 리용하여 Fe_3O_4 의 구조를 분석하였다. 투과식전자현미경으로 합성한 Fe_3O_4 의 크기와 모양, 응집특성을 연구하였다.

실험결과 및 해석

1) 아세틸아세톤철(Ⅲ)의 거동률에 미치는 인자들의 영향

초산나트륨의 영향 염화철(Ⅲ)용액과 아세틸아세톤을 첨가할 때 다음과 같은 반응이 일어난다.



반응평형을 오른쪽으로 이동시키기 위하여 배위능력이 약한 초산나트륨을 중화제로 첨가한다.

초산나트륨의 첨가량에 따르는 아세틸아세톤철(Ⅲ)의 거동률변화는 표 1과 같다.

표 1. 초산나트륨의 첨가량에 따르는 아세틸아세톤철(Ⅲ)의 거동률변화

첨가량/g	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00
거동률/%	12	35	53	71	82	83	83

표 1에서 보는바와 같이 초산나트륨의 첨가량이 많아짐에 따라 아세틸아세톤철(Ⅲ)의 거동률은 증가하다가 5.00g이상에서는 큰 변화가 없다.

반응시간의 영향 초산나트륨의 첨가량 5.00g의 조건에서 반응시간에 따르는 아세틸아세톤철(Ⅲ)의 거동률변화는 표 2와 같다.

표 2. 반응시간에 따르는 아세틸아세톤철(Ⅲ)의 거동률변화

시간/min	30	45	60	75	90
거동률/%	65	83	92	92	93

표 2에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 아세틸아세톤철(Ⅲ)의 거동률은 증가하다가 60min이상에서는 큰 변화가 없다.

2) Fe_3O_4 나노립자의 합성에 미치는 인자들의 영향

폴리비닐피롤리돈의 영향 반응온도를 180°C 로 고정시키고 PVP의 첨가량을 변화시키면서 PVP첨가량에 따르는 생성물의 거동률변화를 본 결과는 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 PVP의 첨가량은 반응거동률에 거의 영향을 주지 않는다.

각이한 PVP첨가량에서 합성한 Fe_3O_4 나노립자에 대한 투과식전자현미경사진은 그림 1과 같다.

표 3. PVP첨가량에 따르는 생성물의 거동률변화

PVP첨가량/g	0.15	0.30	0.45
거동률/%	87.6	88.3	88.9

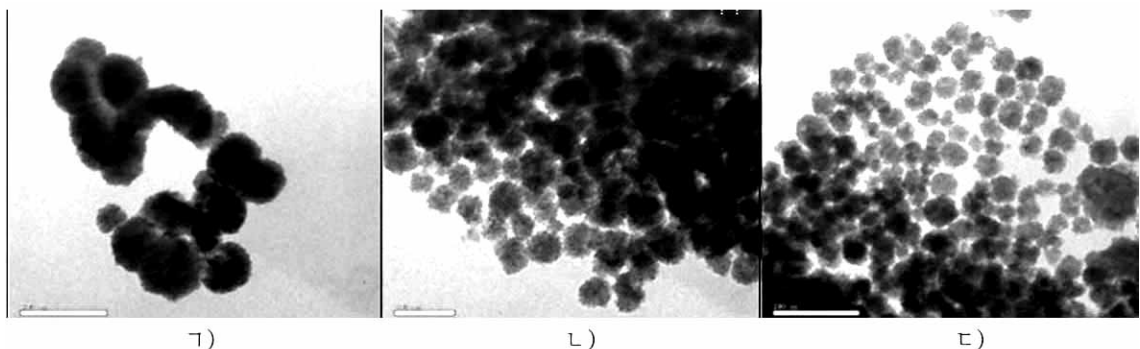


그림 1. PVP첨가량에 따르는 투과식전자현미경사진

㉠)－㉡)는 PVP첨가량이 각각 0.15, 0.30, 0.45g인 경우

그림 1에서 보는바와 같이 PVP첨가량이 많아짐에 따라 립자크기는 작아지며 분산이 잘된다. 그러나 0.30g이상에서는 분산정도가 비슷하므로 PVP첨가량을 0.30g으로 하였다.

반응온도의 영향 PVP첨가량 0.30g일 때 반응온도를 변화시키면서 용매열합성을 진행한 결과 반응온도가 160℃일 때 Fe_3O_4 이 합성되지 않는다는것을 알수 있다.

180, 200℃에서 합성된 나노립자의 투과식전자현미경사진은 그림 2와 같다.

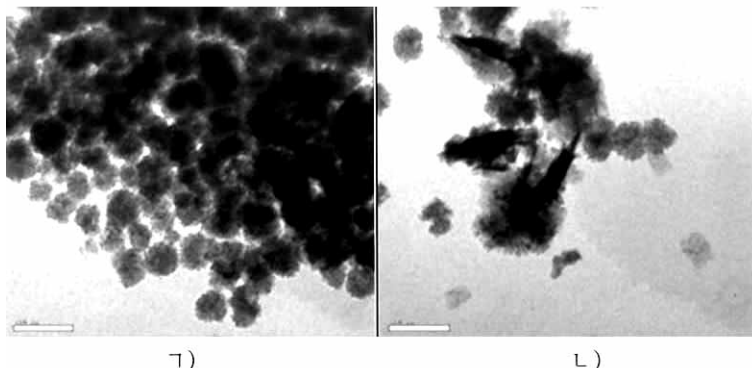


그림 2. 반응온도에 따르는 나노립자의 투과식전자현미경사진
ㄱ) 180℃, ㄴ) 200℃

그림 2에서 보는바와 같이 180℃에서 합성된 나노립자는 구형이며 분산성이 좋다. 200℃에서 합성된 나노립자들에는 잎모양인것들이 있으며 응집되는 현상이 나타났다. 이것은 결면에 있던 PVP가 분해되어 성장핵이 용액에 로출되었기때문이라고 본다. 180℃에서 합성된 나노립자의 특성이 더 좋으므로 반응온도를 180℃로 정하였다. 180℃에서 합성된 나노립자의 1차립자크기는 3~4nm이며 2차립자크기는 35~45nm이다.

맺 는 말

아세틸아세톤철(Ⅲ)합성반응에서 초산나트륨의 첨가량이 5.00g, 반응시간이 60min일 때 거둬물을 높일수 있다. 또한 아세틸아세톤철(Ⅲ)을 전구체로 하여 용매열법으로 나노 Fe_3O_4 을 합성할 때 폴리비닐피롤리돈의 첨가량 0.30g, 반응온도 180℃에서 나노립자의 크기와 모양, 분산성이 좋았다.

참 고 문 헌

- [1] Seiichi Takami et al.; Materials Letters, 61, 4769, 2007.
- [2] N. V. Jadhav et al.; Colloids and Surfaces, B 108, 158, 2013.
- [3] Ningning Song et al.; Nanoscale, 5, 2804, 2013.
- [4] Jingfung Lin et al.; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 332, 192, 2013.
- [5] Song Ge et al.; J. Phys. Chem., C 113, 13593, 2009.

주체104(2015)년 1월 5일 원고접수

Preparation of Nanoscale Fe_3O_4 with Hydrothermal Synthesis using Iron(III) Acetylacetonate as a Precursor

Ri Song Chun, Pak Tong Hun

In the synthesis of iron(III) acetylacetonate, the yield of the product could be lifted when the additive amount of sodium acetate is 5.00g and the reactive time is 60min.

When the nano scale Fe_3O_4 was synthesized by using hydrothermal synthesis with iron(III) acetylacetonate as a precursor in the conditions of the additive amount of polyvinylpyrrolidone 0.30g and the reaction temperature 180°C , the size, shape and dispersibility of nano particles are the best.

Key words: hydrothermal synthesis, Fe_3O_4