

Biomedical 응용을 위한 초상자성 나노 페라이트 물질 제조 및 물리적·자기적 특성 탐구

안현호*, 권유빈*, 김수현*, 이푸른*, 최진규*, 김성백*

*건양대학교 의료신소재학과

e-mail:physics@konyang.ac.kr

Physical and magnetic properties of superparamagnetic-ferrite material for biomedical application

Hyun Ho Ahn*, Yu-bin Kwon*, Su-Hyun Kim*, Purun Lee*, Jin Kyu Choi,
and Sung Baek Kim*

*Department of Biomedical materials, Konyang University

요약

초상자성 페라이트 나노 입자는 bulk 상태일 때와는 다른 초상자성 특성을 나타낼 수 있어 biomedical 분야에 넓은 적용 가능성을 보인다. 본 연구에서는 초상자성 특성을 보일 수 있는 RFeO₃(R=Dy, Tb) 물질을 졸-겔 자기발화법으로 합성하였으며, X-ray diffraction, VSM, Mössbauer spectroscopy를 통해 물성을 분석하였다. X-ray diffraction data에는 Rietveld refinement를 시행하여 보정하였으며, R site에 치환된 원소의 이온 반경이 증가할수록 격자상수가 증가하는 것을 확인하였다. VSM 측정 결과 합성된 두 물질 모두 보자력이 0에 가까운 것을 확인하였으며, Mössbauer spectroscopy 시행 결과, RFeO₃ 물질 내 철 이온의 이온기는 +3가로 분석되었다.

성 특성의 발현 메커니즘을 밝혀 biomedical 분야에의 응용을 위한 가능성을 제시하고자 하였다.

1. 서론

초상자성(Superparamagnetism)이란, 외부에서 자기장이 인가되었을 때에는 일반적인 강자성체와 같이 거동하나, 인가된 자기장이 해제되면, 가지고 있던 자성을 그 즉시 잃어버리고 상자성체와 같이 행동하는 특성을 뜻한다[1]. 이는 입자 내 결정립의 크기가 자구(magnetic domain)보다 작아지거나, 또는 열진동에 의해 spin의 정렬이 크게 방해받기 때문이다[2]. 이러한 초상자성 특성을 보이는 물질을 이용하면, 비침습적 약물전달시스템(Drug delivery system)[3], 자성 온열치료(Magnetic hyperthermia)[4], MRI 조영제[5] 등 biomedical 분야에 응용 가능할 것으로 기대된다. 그 중 약물전달시스템은 약물의 부작용을 최소화하고, 약효를 극대화하기 위해 적절한 방법(자기장, 전기장 등)을 이용하여 약물을 원하는 부위에 전달하는 것, 자성 온열치료는 암 등 종양 조직이 정상 조직에 비해 고열에 취약하다는 것에서 착안한 것으로, 해당 부위에 자성 입자를 유도한 뒤, 교류 자기장을 인가하여 종양 조직을 사멸시키는 치료 방법이다. 본 연구에서는, RFeO₃(R=Tb, Dy) 물질을 졸-겔 자연발화법(sol-gel autocombustion)을 이용하여 합성하고, XRD, VSM, 그리고 Mössbauer spectroscopy를 이용하여 기초적인 결정학적·자기적 성질에 대해서 연구하며, 합성된 초상자성 입자의 자

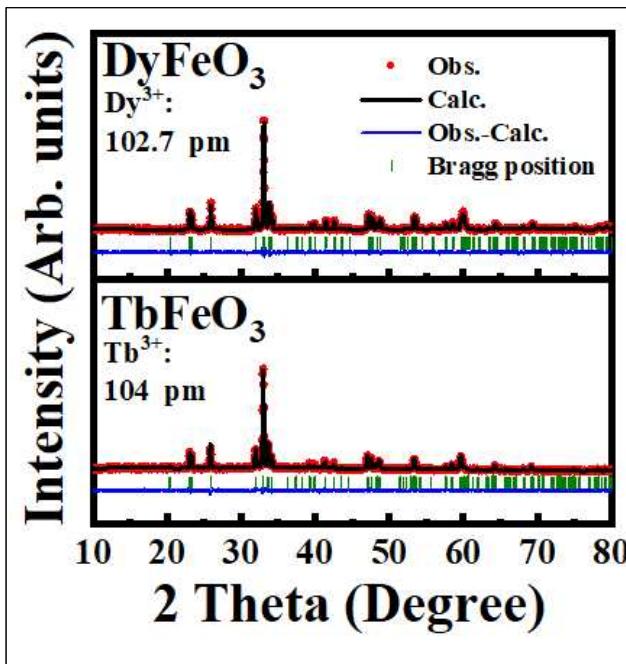
2. 시료 제조

RFeO₃(R=Tb, Dy) 물질을 합성하기 위해 Tb(III) nitrate pentahydrate(Sigma-aldrich, 99.9%), Dy(III) nitrate pentahydrate(Thermo-Fisher scientific, 99.9%), Fe(III) nitrate nonahydrate(Sigma-aldrich, 98%)를 시작 물질로, Citric acid(Sigma-aldrich, 99.5%)를 킬레이트제로, Ammonia solution(Duksan, 33–35%)을 중화제로 하여 RFeO₃ 입자를 졸-겔 자기발화법으로 제조하였다. 합성하고자 하는 물질의 당량비에 맞게 Tb(III) nitrate pentahydrate, Dy(III) nitrate pentahydrate, Fe(III) nitrate nonahydrate를 당량비에 맞게 계량한 뒤, 중류수를 용매로 하여 반응 원액을 제조하여 자성 회정체를 회전시켜 섞이도록 하였다. 금속 nitrate가 모두 용해된 뒤에는 용액 내 금속 이온을 chelate하기 위해 금속과 1:1 비율로 Citric acid를 첨가하였으며, Ammonia solution을 첨가하여 용액의 pH를 7로 조정하여 sol 용액을 완성하였다. 완성된 sol 용액은 120°C에서 가열하며 건조시켰으며, 건조된 gel은 자가 발화

(self-combustion)하며 재(Ash)와 같은 잔여물을 얻을 수 있었다. 이를 곱게 갈아 850°C에서 5시간 동안 열처리하여 RFeO₃(R=Tb, Dy) 물질을 제조하였다. 제조한 RFeO₃(R=Tb, Dy) 물질은 XRD, VSM, 그리고 Mössbauer spectroscopy를 이용하여 분석하였다.

3. 연구 결과

제조된 RFeO₃(R=Tb, Dy) 물질은 물성 분석을 위해 XRD, VSM, Mössbauer spectroscopy 분광분석을 시행하였다. XRD 및 Rietveld refinement 분석 결과(그림 1), TbFeO₃와 DyFeO₃ 시료 모두 Orthorhombic Perovskite 구조임을 확인할 수 있었으며, 격자 상수 및 Scherrer's equation을 이용하여 계산한 결정립의 크기는 [표 1]에 나타내었다. 격자 상수는 R site에 들어가는 원소의 이온 반경에 비례하여 변화하는 것을 확인할 수 있었다.

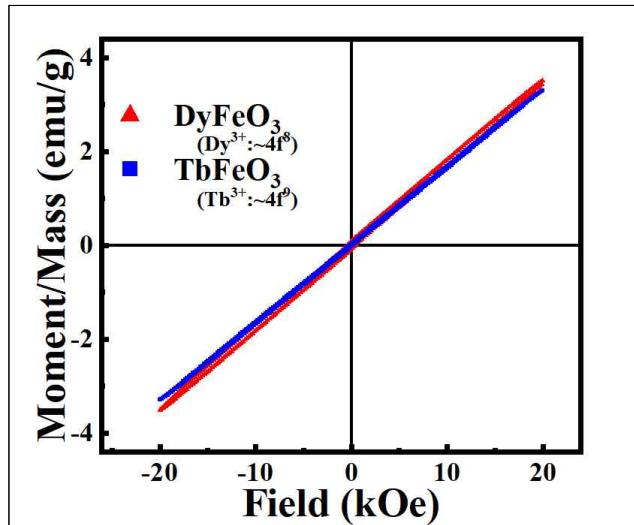


[그림 1] X-ray diffraction data of RFeO₃(R=Tb, Dy).

Formul a	Crystal structure	Tolerance factor	Lattice parameter (Å)			Crystalline size (nm)
			a	b	c	
DyFeO ₃	Orthor-hombic (<i>p b n m</i>)	0.8391	5.304 1	5.593 8	7.624 8	42.06
TbFeO ₃		0.8436	5.328 3	5.598 3	7.643 0	42.28

[표 1] X-ray crystal parameter of RFeO₃(R=Tb, Dy)

[그림 2]는 제조된 RFeO₃(R=Tb, Dy) 물질의 자기적 특성을 확인하기 위해 VSM 분석을 시행한 결과이다. 측정 기기는 Lakeshore 사의 model 8607을 사용하였으며, 측정 범위는 ± 20,000 Oe으로 설정하였다. 상세 파라미터는 [표 2]에 표기하였다.



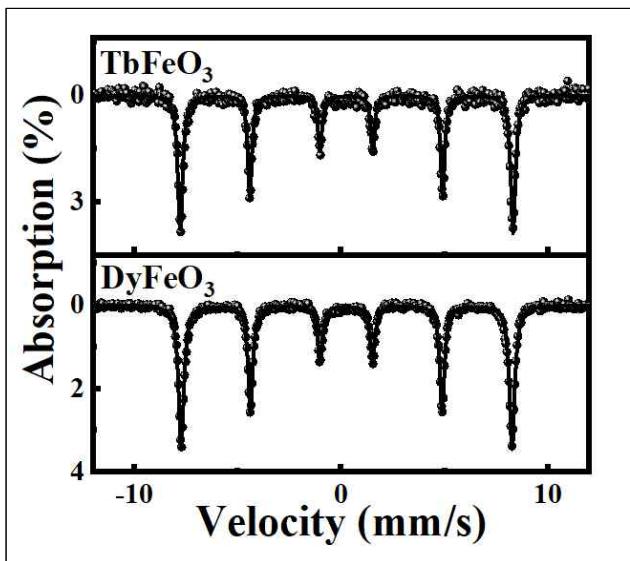
[그림 2] VSM data of RFeO₃(R=Tb, Dy).

	TbFeO ₃	DyFeO ₃
R ³⁺ ion Magnetic moment	9.72μB/Tb ³⁺ ion	10.63μB/Dy ³⁺ ion
M _s (emu/g)	3.2982	3.5110
H _c (Oe)	179.63	374.09
M _r (emu/g)	0.0325	0.0864

[표 2] magnetic parameter of RFeO₃(R=Tb, Dy)

VSM 측정 결과, 두 물질 모두 보자력이 각각 374.09, 179.63 Oe로 superparamagnetic한 거동을 보이는 것을 확인하였으며, 포화 자화는 TbFeO₃가 3.5110 emu/g, DyFeO₃가 3.2982 emu/g로, R-site에 자리잡은 이온의 magnetic moment에 따라 변화하는 것을 확인할 수 있었다.

[그림 3]은 RFeO₃(R=Tb, Dy) 물질 내 Fe 이온 간 초미세 상호 작용 특성을 분석하기 위해 Mössbauer spectroscopy를 시행한 결과이다. FAST corp.의 Mössbauer spectrometer를 사용하였으며, 50 mCi의 ⁵⁷Co source를 사용하였다. 상세 parameter는 [표 3]에 나타내었다.



[그림 3] Mössbauer spectroscopy data of RFeO₃(R=Tb, Dy) recorded at RT.

	H _{hf} (kOe)	QS (mm/s)	IS (mm/s)
TbFeO ₃	498.3	0.00	0.24
DyFeO ₃	500.4	0.00	0.24

[표 3] Mössbauer parameter of RFeO₃(R=Tb, Dy)

Mössbauer spectroscopy 결과, TbFeO₃와 DyFeO₃ 내 Fe 이온은 magentic ordering을 이루고 있는 것을 확인할 수 있었으며, 분석된 Isomer shift 값을 고려했을 때, TbFeO₃와 DyFeO₃ 내 Fe 이온가는 모두 Fe⁺³ 이온인 것으로 분석되었다.

참고문헌

- [1] Hu, M., Butt, H. J., Landfester, K., Bannwarth, M. B., Wooh, S., & Thérien-Aubin, H. (2019). Shaping the assembly of superparamagnetic nanoparticles. ACS nano, 13(3), 3015–3022.
- [2] Ha, Y., Ko, S., Kim, I., Huang, Y., Mohanty, K., Huh, C., & Maynard, J. A. (2018). Recent advances

incorporating superparamagnetic nanoparticles into immunoassays. ACS Applied Nano Materials, 1(2), 512–521.

- [3] Tada, M., Kanemaru, T., Hara, T., Nakagawa, T., Handa, H., & Abe, M. (2009). Synthesis of hollow ferrite nanospheres for biomedical applications. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321(10), 1414–1416.
- [4] Lee, S. W., Bae, S., Takemura, Y., Shim, I. B., Kim, T. M., Kim, J., ... & Kim, C. S. (2007). Self-heating characteristics of cobalt ferrite nanoparticles for hyperthermia application. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310(2), 2868–2870.
- [5] Shultz, M. D., Calvin, S., Fatouros, P. P., Morrison, S. A., & Carpenter, E. E. (2007). Enhanced ferrite nanoparticles as MRI contrast agents. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 311(1), 464–468.