

## 6-Aminohexanoic Acid를 이용하여 물에 분산되는 Maghemite 나노입자의 합성

유태경<sup>†</sup>

경희대학교 화학공학과  
446-701 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732  
(2013년 2월 28일 접수, 2013년 4월 24일 채택)

### Synthesis of Water-Dispersible Maghemite Nanocrystals using 6-Aminohexanoic Acid as a Capping Agent

Taekyung Yu<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University,  
1732 Deogyong-daero, Giheung-gu, Youngin-si, Gyeonggi-do 446-701, Korea  
(Received 28 February 2013; accepted 24 April 2013)

#### 요 약

이 논문에서는 6-aminohexanoic acid (AHA)를 사용해서 물에 분산이 잘되는 균일한 maghemite 나노입자를 제조하는 방법을 설명한다. 물에 분산되는 maghemite 나노입자는 195 °C의 octyl ether와 AHA의 혼합물에 Fe(CO)<sub>5</sub>를 넣어주는 방법으로 제조하였다. 제조된 나노입자는 좋은 결정성과 자성을 띄고 있으며 물에서 상당한 안정성을 보여주었다. 또한 ligand-exchange 방식으로 물에 분산되는 maghemite 나노입자를 제조하는 방법도 가능성을 확인하였다. 본 연구에서는 AHA를 이용하여 물에 분산된 금속 산화물 나노입자를 제조하는 새로운 대안을 제시하였다.

**Abstract** – This paper describes a simple route to synthesis of water-dispersible monodisperse maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanocrystals using 6-aminohexanoic acid (AHA) as a stabilizer. The water-dispersible  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals with an average size of 5 nm were obtained simply by addition of Fe(CO)<sub>5</sub> into an octyl ether solution containing AHA at 195 °C under argon condition. As-prepared AHA coated  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals exhibited highly crystallinity and magnetic property while keeping a good dispersity in an aqueous phase. We also obtained water-dispersible AHA coated  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals using ligand-exchange method, demonstrating that AHA can be a good candidate for preparing water-dispersible uniform metal oxide nanocrystals.

Key words: Maghemite, Water-Dispersible, Nanocrystals, 6-aminohexanoic Acid, Ligand-Exchange

#### 1. 서 론

금속 산화물 나노입자는 데이터 저장 등의 전자산업, 태양전지 등의 에너지 산업, 이미징 및 약물 전달 등의 의료 산업에 이르기까지 폭넓게 사용되어왔다[1-4]. 특히 자성체 나노입자는 MRI 이미징, 약물전달, 열치료 법 등 다양한 의료분야에 사용될 수 있어 많은 관심을 받고 있다[5-8]. 의료분야 등에 사용되기 위해 나노입자가 가져야 할 가장 큰 요구조건은 물 상에서 안정적으로 분산되어야 한다는 점이다. 지난 20여 년간 균일한 자성체 나노입자를 만드는 다양한 방법이 개발되었는데[9], 가장 대표적인 합성법이 금속 전구체를 계면 활성제가 포함된 고온의 유기용매 안에서 열분해 하여 자성체 나노입자를 제조하는 방법이다[10]. 이렇게 합성된 자성체 나노입자는 좋은 결정성과 균일한 크기를 가지게 되지만 합성된 나노입자는 대부

분 유기용매 상에만 분산이 되어 의료분야의 응용에는 맞지 않는 단점이 있어왔다. 유기용매상에 분산된 자성체 나노입자를 물에 분산시키기 위해 실리카 코팅, 고분자 물질로 치환, 지질 이중층 형성 등 다양한 방법이 사용되어 왔다[11-17]. 예를 들어 현택환 교수 연구팀에서는 유기용매에 분산된 산화망간 나노입자를 지질 이중층 형성법으로 물에 분산시킨 뒤 MRI 조영제로 사용하여 기존의 이온 상태의 망간보다 독성이 덜하고 선택적 이미지를 얻을 수 있음을 보인적이 있다[18]. 다만 이런 변환법은 많은 단계가 필요해 시간이 많이 걸리고 사용되는 물질들의 가격이 비싸다는 단점이 있다.

6-aminohexanoic acid (AHA)는 탄소체인 양쪽에 amine group과 carboxylic acid group을 가진 아미노 산의 한 종류로서 경제적이고 독성이 적은 특성을 가지고 있어 의료분야로의 활용에 유리하다. 본 연구에서는 AHA를 안정제로 사용하여 5 nm 크기의 균일한 maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 나노입자를 한번에 만드는 방법을 제시하였다. 제조된 maghemite 나노입자는 균일한 크기와 좋은 결정성을 가지고 있으며 물에 안정되게 분산되어 있었다. 또한 기존의 안정제를 치환하는 제

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: tkyu@khu.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 경희대학교 정석진 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.



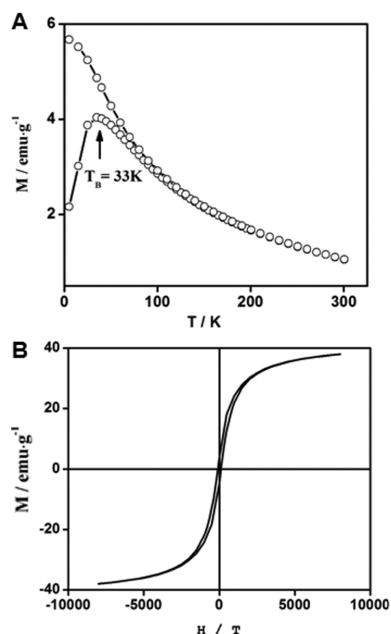


Fig. 2. (A) Magnetization versus temperature for maghemite nanocrystals shown in Fig. 1A. (B) Hysteresis loop of maghemite nanocrystals shown in Fig. 1A.

하였다(Fig. 2A). 5 nm 크기의 maghemite 나노입자의 blocking 온도는 약 33 K로, 이전에 보고된 비슷한 크기의 자성체 나노입자의 성질과 비슷한 것을 알 수 있다[20]. 또한 maghemite 나노입자의 coercivity와 saturation magnetization은 13 K에서 각각 100 Oe와 37 emu/g을 기록했다(Fig. 2B).

AHA는 ligand-exchange 방법을 이용해서 이미 만들어진 유기용매에 분산된 금속 산화물 나노입자의 물 분산에도 사용될 수 있다. Fig.

3A는  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 를 295 °C로 예열된 octyl ether에 넣어주는 방식으로 제조된 유기용매에 분산된 4.9 nm 크기의 maghemite 나노입자의 TEM 이미지이다. Hexane에 분산되어있는 maghemite 나노입자를 AHA를 녹인 methylene chloride 용액에 분산시키고 48 h 동안 상온에서 교반하여 물에 분산되는 maghemite 나노입자를 얻을 수 있었다. 얻어진 물에 분산된 나노입자는 그 크기와 모양을 유지하면서 물 상에서 안정된 형태를 유지, AHA를 이미 제조된 유기용매에 분산된 금속 산화물 나노입자의 물 분산에도 사용할 수 있음을 보여주었다(Fig. 3B).

#### 4. 결 론

이번 연구에서 AHA를 이용해서 물에 분산된 maghemite 나노입자를 제조하고 그 결정성 및 자성 특성을 확인하였다. 제조된 maghemite 나노입자는 좋은 결정성과 자성을 띄고 있으며 물에서 상당한 안정성을 보여주었다. 또한 ligand-exchange 방식으로 유기용매에 분산된 나노입자를 물에 분산시키는 방법도 가능함을 확인하였다. 본 연구에서 사용한 AHA를 이용한 물에 분산된 나노입자의 제조는 제조법이 간단하여 대량생산에 유리하며 기존의 고분자나 실리카를 사용하는 방법에 비해 인체에 무해한 아미노산을 사용하기 때문에 의약품분야의 사용에 있어 큰 장점을 가질 수 있다. 또한 maghemite 나노입자의 제조뿐만 아니라 다른 금속 산화물 나노입자의 제조에도 사용될 수 있어, 앞으로도 많은 연구가 이루어질 것으로 기대된다.

#### 감 사

이 논문은 경희대학교 정석진 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

#### 참고문헌

1. Zeng, H., Li, J., Liu, J. P., Wang, Z. L. and Sun, S., "Exchange-Coupled Nanocomposite Magnets by Nanoparticle Self-Assembly," *Nature* **420**, 395(2002).
2. Katz, E. and Willner, I., "Integrated Nanoparticle-Biomolecule Hybrid Systems: Synthesis, Properties, and Applications," *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 6042(2004).
3. Momet, S., Vasseur, S., Grasset, F. and Duguet, E., "Magnetic Nanoparticle Design for Medical Diagnosis and Therapy," *J. Mater. Chem.*, **14**, 2161(2004).
4. Franke, M. E., Koplin, T. J. and Simon, U., "Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter?," *Small*, **2**, 36(2006).
5. Hyeon, T., "Chemical Synthesis of Magnetic Nanoparticles," *Chem. Commun.*, 927 (2003).
6. Nam, J.-M., Thaxton, C. S. and Mirkin, C. A., "Nanoparticle-Based Bio-Bar Codes for the Ultrasensitive Detection of Proteins," *Science*, **301**, 1884(2003).
7. Jun, Y.-W., Huh, Y.-M., Choi, J.-S., Lee, J.-H., Song, H.-T., Kim, S., Yoon, S., Kim, K.-S., Shin, J.-S., Suh, J.-S. and Cheon, J., "Nanoscale Size Effect of Magnetic Nanocrystals and Their Utilization for Cancer Diagnosis via Magnetic Resonance Imaging," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5732(2005).
8. Lu, A.-H., Salabas, E. L. and Schuth, F., "Magnetic Nanoparti-

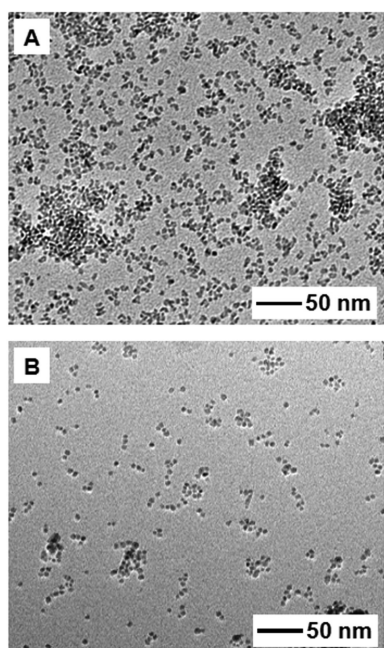


Fig. 3. (A) TEM image of hexane-dispersible maghemite nanocrystals synthesized by thermal decomposition of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in the presence of octyl ether. (B) TEM image of water-dispersible maghemite nanocrystals obtained by ligand-exchange process.

- cles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1222(2007).
9. Park, J., Joo, J. Kwon, S. G., Jang, Y. and Hyeon, T., "Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4630(2007).
  10. Hyeon, T., Lee, S. S., Park, J., Chung, Y. and Na, H. B., "Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process," *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12798(2001).
  11. Kim, S.-W., Kim, S., Tracy, J. B., Jasanoff, A. and Bawendi, M. G., "Phosphine Oxide Polymer for Water-Soluble Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4556(2005).
  12. Pellegrino, T., Manna, L., Kudera, S., Liedl, T., Koltys, D., Rogach, A. L., Keller, S., Radler, J., Natile, G. and Parak, W. J., "Hydrophobic Nanocrystals Coated with an Amphiphilic Polymer Shell: A General Route to Water Soluble Nanocrystals," *Nano Lett.*, **4**, 703(2004).
  13. Yi, D. K., Selvan, S. T., Lee, S. S., Papaefthymiou, G. C., Kundaliya, D. and Ying, J. Y., "Silica-Coated Nanocomposites of Magnetic Nanoparticles and Quantum Dots," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4990(2005).
  14. Nikolic, M. S., Krack, M., Aleksandrovic, V., Kornowski, A., Forster, S. and Weller, H., "Tailor-Made Ligands for Biocompatible Nanoparticles," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6577(2006).
  15. Song, H.-T., Choi, J.-S., Huh, Y.-M., Kim, S., Jun, Y.-W., Suh, J.-S. and Cheon, J., "Surface Modulation of Magnetic Nanocrystals in the Development of Highly Efficient Magnetic Resonance Probes for Intracellular Labeling," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9992(2005).
  16. Lee, N. and Hyeon, T., "Designed Synthesis of Uniformly Sized Iron Oxide Nanoparticles for Efficient Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents," *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 2575(2012).
  17. Lee, N., Choi, Y., Lee, Y., Park, M., Moon, W. K., Choi, S. H. and Hyeon, T., "Water-Dispersible Ferrimagnetic Iron Oxide Nanocubes with Extremely High  $r_2$  Relaxivity for Highly Sensitive in Vivo MRI of Tumors," *Nano Lett.*, **12**, 3127(2012).
  18. Na, H. B., Lee, J. H., An, K., Park, Y. I., Park, M., Lee, I. S., Nam, D.-H., Kim, S. T., Kim, S.-H., Kim, S.-W., Lim, K.-H., Kim, K.-S., Kim, S.-O. and Hyeon, T., "Development of a  $T_1$  Contrast Agent for Magnetic Resonance Imaging Using MnO Nanoparticles," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5397(2007).
  19. Woo, K., Hong, J. Choi, S., Lee, H.-W., Ahn, J.-P., Kim, C. S. and Lee, S. W., "Easy Synthesis and Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles," *Chem. Mater.*, **16**, 2814(2004).
  20. Park, J., Lee, E., Hwang, N.-M., Kang, M., Kim, S. C., Hwang, Y., Park, J.-G., Noh, H.-J., Kim, J.-Y., Park, J.-H. and Hyeon, T., "One-Nanometer-Scale Size-Controlled Synthesis of Monodisperse Magnetic Iron Oxide Nanoparticles," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2872(2005).
  21. Li, Z., Chen, H., Bao, H. and Gao, M., "One-Pot Reaction to Synthesize Water-Soluble Magnetite Nanocrystals," *Chem. Mater.*, **16**, 1391(2004).