

## $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano 입자의 광학적 특성에 관한 연구

이권재<sup>†</sup> · 안정희\* · 신재수\*\*\* · 김창민\*\*\*\* · 오자끼 하지메\*\*\*\* · 고재귀

숭실대학교 물리학과

\*아주대학교 의과대학 뇌신환 연구센터

\*\*대전대학교 신소재공학과

\*\*\*일본 와세다대학 전기·정보생명공학과

## A Study on the Optical Properties of $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano Particles

Kwon-Jai Lee<sup>†</sup>, Jeung-Hee An\*, Jae-Soo Shin\*\*, Changman Kim\*\*\*\*, Hajime Ozaki\*\*\*\* and Jae-Gui Koh

Department of Physics, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

\* Brain Disease Research Center, Ajou University School of Medicine, Suwon 443-749, Korea

\*\*Department of Advanced Materials Engineering, Daejeon University, Daejeon 300-716, Korea

\*\*\*Department of Electrical Engineering and Bioscience, Waseda University, Tokyo 169-8555, Japan

(2006년 10월 2일 받음, 2006년 12월 1일 최종수정본 받음)

**Abstract** The  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano particles in the size range of 5~30 nm were prepared by a chemical coprecipitation method. The nano particles were coated with 2nd surfactants for obtaining the water-based. The size effect of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano particles for the ultraviolet protection was investigated. The variation of the UV-Vis transmittance spectra as a function of wavelength for a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano particles were showed red-shifted increase with the particle size. The protective effects of UVA onset at near 469, 494, 591 nm for a particle size of 8.7, 9.1 and 12 nm. It is shown that the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano particles was good materials for protect of UV.

**Key words** nano particles, UVA, UV protection, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, water-based.

### 1. 서 론

Nano 기술은 마이크로 입자로 만들어진 물질의 물리, 화학적 한계를 뛰어 넘을 수 있는 신기술로 기대되어 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>1)</sup> 특히, 21세기에 들어서 nano 기술을 bio나분에 적용하여 bio-sensor,<sup>2,3)</sup> drug delivery,<sup>4,5)</sup> hyperthermia,<sup>6,7)</sup> photodynamic therapy,<sup>8,9)</sup> Magnetic Resonance Imaging,<sup>10)</sup> DNA chip,<sup>11)</sup> protein chip,<sup>12,13)</sup> antibody carrier<sup>14)</sup> 등으로 이용하기 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 또한, 이러한 nano 기술을 이용하여 환경오염을 줄이고 이미 오염된 환경을 회복시키거나 환경파괴에 의해 노출 되는 새로운 위험을 극복하기 위한 새로운 재료로서의 많은 연구가 시도되고 있다. 이러한 환경파괴의 예가 프레온 가스 등의 사용으로 인한 오존층 파괴이다. 이 오존층의 파괴는 태양으로부터 지표면에 도달하는 자외선 양의 증가로 나타나게 되어 지구상에 존재하는 인간뿐 아니라 동식물의 생존에도 심각한 위협으로 대두되고 있다.

일반적으로 인체가 자외선에 장기간 직접 노출되면 피

부화상, 광 노화, 주름의 생성, 색소침착, 피부암 유발, 백내상, 각막이상 등이 나타나는 것으로 알려져 있으며 이러한 자외선으로부터 인체를 보호하기 위해 사용하는 차단제로 화학적 차단 방법인 유기자외선 흡수제와 물리적 차단 방법인 무기자외선 산란제가 개발 되어 쓰이고 있다.<sup>15,16)</sup> 화학적 차단제로는 Benzophenone-3, Butyl methoxy dibenzoyl methane, Octylsalicylate 등이 함유된 물질이 주로 쓰이고 있으나 사용량이 증가하였을 때 피부 자극, 알러지 유발 등의 원인이 되어 사용에 제한적인 요인이 되고 있다. 이에 비해 물리적 차단제로 사용되는 TiO<sub>2</sub>, ZnO는 피부자극이나 알러지 유발 등의 부작용은 없으나 자외선 차단 효과가 유기계에 비해 떨어진다. 이를 극복하기 위해 다량 사용 하게 되면 피부가 백화 되어 보이는 단점을 가지고 있으며 특히 무기물 자외선 차단제로 활용되고 있는 nano TiO<sub>2</sub>는 뇌 신경계에 영향을 미칠 수 있다고 보고<sup>17)</sup>되어 그 대체 물질을 찾기 위한 노력이 필요하다.

또한, Chung<sup>18)</sup> 등에 의해 피부가 열에 노출되면 피부 온도의 상승으로 인하여 피부의 주요 구성물질인 교원질(collagen)과 탄력섬유(elastin)가 감소하고 분해가 촉진되어 주름살이 생기고 피부노화가 촉진되는 것이 또 하나의 광

<sup>†</sup>E-Mail : jmul@ssu.ac.kr

노화의 한 원인이라는 열 피부노화(thermal skin aging) 개념이 보고되고 있어 자외선 흡수제 위주로 개발되어 있는 현재의 제품들은 오히려 광 노화를 촉진 시킬 수 있는 또 다른 원인으로 작용할 수 있는 문제가 있다.

본 연구에서는 nano 소재의 생물학적 응용에 대한 연구의 일환으로 위에서 언급한 기존 자외선 차단제의 단점을 개선하여 다량사용 하였을 때에도 백화현상이 일어나지 않으며, 특히 자외선을 흡수하지 않아 열에 의한 광노화현상을 막을 수 있는 물리적 자외선 차단제의 소재로서 인체에 무해한 nano 입자를 제작하고 광학적 특성을 살펴봄으로서 기존의 제품들이 가지고 있는 문제점을 극복할 수 있는 새로운 자외선 차단제로서의 가능성을 찾는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험 방법

Nano  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  입자는 실온에서  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Junsei, Extra pure)를 사용하여 0.4 mole의 출발용액으로 제조 한 후  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Junsei, Extra pure)으로  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 의 mole비가 0.5~1가 되도록 조절한 두 용액을 1 L 비커에 넣고 30분 동안 교반하여 잘 섞이도록 한 후  $80^\circ\text{C}$ 의 온도에서 강하게 교반시키며 pH가 7이 될 때 까지  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Katayama, 28%)를 서서히 투입시켰다. pH가 7이 된 후  $\text{NH}_4\text{OH}$  투입을 멈추고 2시간 동안 교반을 계속하여 색깔이 red brown인 nano 입자를 얻었다. 수용액 중에 남아있는 전해질을 제거하기 위해 acetone과 methanol을 1:1로 섞은 수용액으로 세척한 후 증류수로 반복하여 세척하였다. 얻어진 nano 입자를 물 분산을 시키기 위해 oleic acid를 1차 계면활성제로 사용하여  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 표면에 흡착시킨 후 친수성을 띠게 하기 위해 ethylene glycol을 2차 계면활성제로 사용하여 물 분산 시켰다. 이때 사용된 계면활성제는 전체 중량의 35% 정도 되게 사용하였다. 제조된 시료는 XRD, FE-SEM, UV spectrometer 등으로 그 특성을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 의 비를 조절하여 제조된 분말의 XRD (Rigaku Denki, D/mAX-200) 패턴이다. 일반적으로  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 XRD 회절 peak는 그 유사성으로 판독하기가 쉽지 않지만 ICDD의 1997 JCPDS의 회절 data 11-0614 (Magnetite)와 24-0081 (Maghemite)를 비교하고 제조된 sample의 색이 brown 인 것을 참조하여  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 라는 결론을 얻었다. nano 입자의 크기는 Scherrer 방정식

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta$$

으로 구하였으며 이때 k는 0.89로 가정하고 주 peak

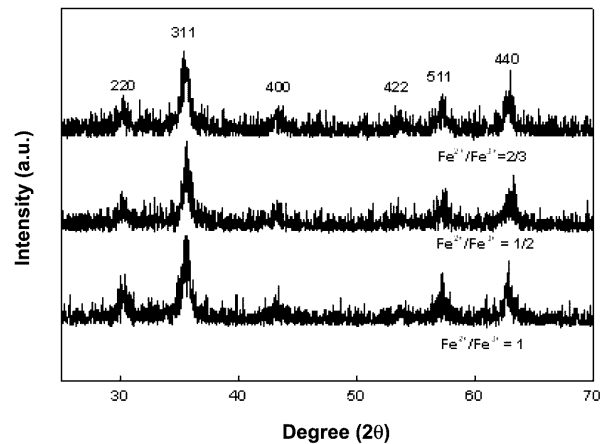


Fig. 1. The result of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  XRD pattern varied with  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratio.

인 311 회절을 이용하였고 이때 크기는 8.7~12 nm로 나타났다. 본 실험에서  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 의 비가 1, 1/2일 때는 크기가 각각 8.7, 9.1 nm로 그 차이가 미세하였으나  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 의 비가 2/3일 때는 12 nm로 크기가 증가하였다. 제조된 시료는 SEM (HITACHI, S-4500S)으로 크기와 형태를 관찰 하였다. 입자의 형태는  $\text{Fe}^{2+}$ 의 양이 같은  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 의 비가 1, 1/2 일 때는  $\text{Fe}^{3+}$ 의 양의 증가에 무관하게 모두 타원형의 작은 입자만 관찰 되었으나  $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{Fe}^{3+}$  모두 증가한 2/3에서는 타원형의 작은 입자들과 이들 작은 입자들이 결합된 것으로 보이는 커다란 입자를 형성하고 있는 것이 관찰 되었다(Fig. 2). Fig. 2(a)와 (b)에서 크기가 육안으로 구분하기에는 어려운 정도로 비슷한 것을 볼 수 있는데 이 결과는 Scherrer 방정식을 사용하여 구한 8.7, 9.1 nm인 것과 잘 일치 하였다. (c)에서는 30 nm 정도로 커진 입자와 5 nm 정도의 입자가 공존한 것을 볼 수 있는데 Scherrer 방정식으로 구한 입자의 크기가 12 nm인 것으로 보아 평균적으로 입자의 크

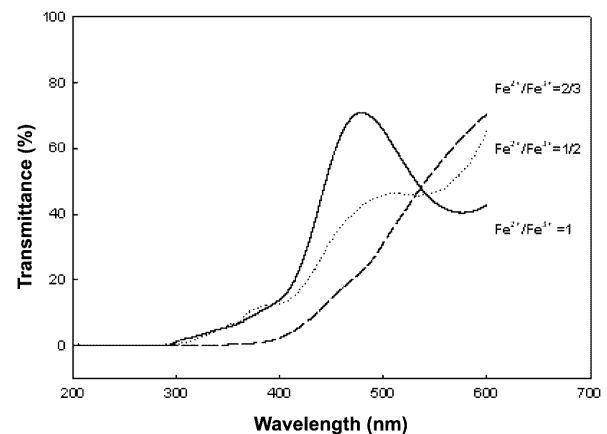


Fig. 2. SEM image of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : (a)  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=1$ , (b)  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=1/2$ , (c)  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=2/3$ .

기가 커진 것과 잘 일치하고 있다. 크기가 다른 두 입자가 공존함에도 Scherrer 방정식으로 구한 입자의 크기가 12 nm로 구하여진 것은 XRD의 311회절에서 5 nm 크기의 입자의 영향으로 반치폭이 넓어지고 30 nm의 입자의 영향으로 intensity가 증가한 것 때문이라 판단된다. 그러나 입자의 결집의 원인에 대해서는 확인 하지 못하였다.

일반적으로 지구의 대기층을 투과하여 지표면까지 도달하여 동식물에 영향을 주는 자외선은 UVA(320~400 nm)와 UVB(280~320 nm)이다. UVB는 주로 우리의 표피에 작용하여 살갓을 태우고, 홍반, 주근깨, 부종 등을 일으키고, UVA는 장시간 노출 시 진피까지 침투하여 주름, 피부암, 피부노화 등을 일으킨다는 사실이 알려져 있다.<sup>21,22)</sup> 그런데 지금까지 개발되어 있는 자외선 차단제는 주로 유기성으로 오랜 시간사용과 많은 양을 사용할 경우 피부에 흡수되어 피부를 자극하는 문제를 일으키고 있다. 또한 흡수한 자외선의 열에너지를 피부에 그대로 전달하므로 열 노화라는 또 다른 문제를 발생시킬 수 있다. 따라서 이런 문제를 해결하기 위한 차단제의 조건이 자외선을 흡수하지 않고 반사시키는 무기계 차단제이며 가시광선은 잘 투과 시키나 400 nm부터 자외선 차단효과를 가져야 하는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 제조된 시료를 UV spectrometer(Shimadzu, UV-1601)를 이용하여 자외선 투과계수를 200~600 nm 범위에서 측정된 것이다. Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>의 비가 1인 시료에서는 475 nm 근처에서 투과율이 현저히 감소하기 시작하여 400 nm의 자외선 영역에서는 투과율이 14.3%로 감소했으며 290 nm에서는 투과율이 0%로 자외선을 모두 차단하였다. Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>의 성분비가 1/2인 시료는 504 nm 근처에서 투과율이 현저히 감소하기 시작하여 400 nm의 자외선 영역에서는 투과율이 12.2%로 감소하였고 300 nm에서는 투과율이 0%로 자외선을 모두 차단하였다. Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>비가 2/3인 시료에서는 600 nm 근처에서 투과율이 현저히 감소하기 시작하여 400 nm의 자외선 영역에서는 투과율이 2.5%로 감소하였고 350 nm 근처에서 투과율이 0%로 자외선을 모두 차단시켜 뛰어난 자외선 차단 효과를 보였다. 이러한 결과는 nano 크기로 제작된  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 모두 우수한 자외선 차단 효과를 가져 자외선 차단제로서의 활용이 가능하다는 것을 의미 한다. 빛을 차단하기 시작하는 파장은 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>의 비가 1, 1/2, 2/3일 때 각각 469, 494, 591 nm이었다. 빛이 차단되기 시작하는 파장과 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>비와의 관련성은 찾을 수 없었으나 SEM의 결과를 고려 할 때 입자의 크기가 증가함에 따라 빛을 차단하기 시작하는 파장이 장파장 쪽으로 이동함을 알 수 있었다(Fig. 4). 이러한 현상은 빛의 차단효과가 입자의 크기에 의해 일어난다는 것을 의미한다. UV spectrometer의 측정에서 시료에서의 장파장 투과율이 상대적으로

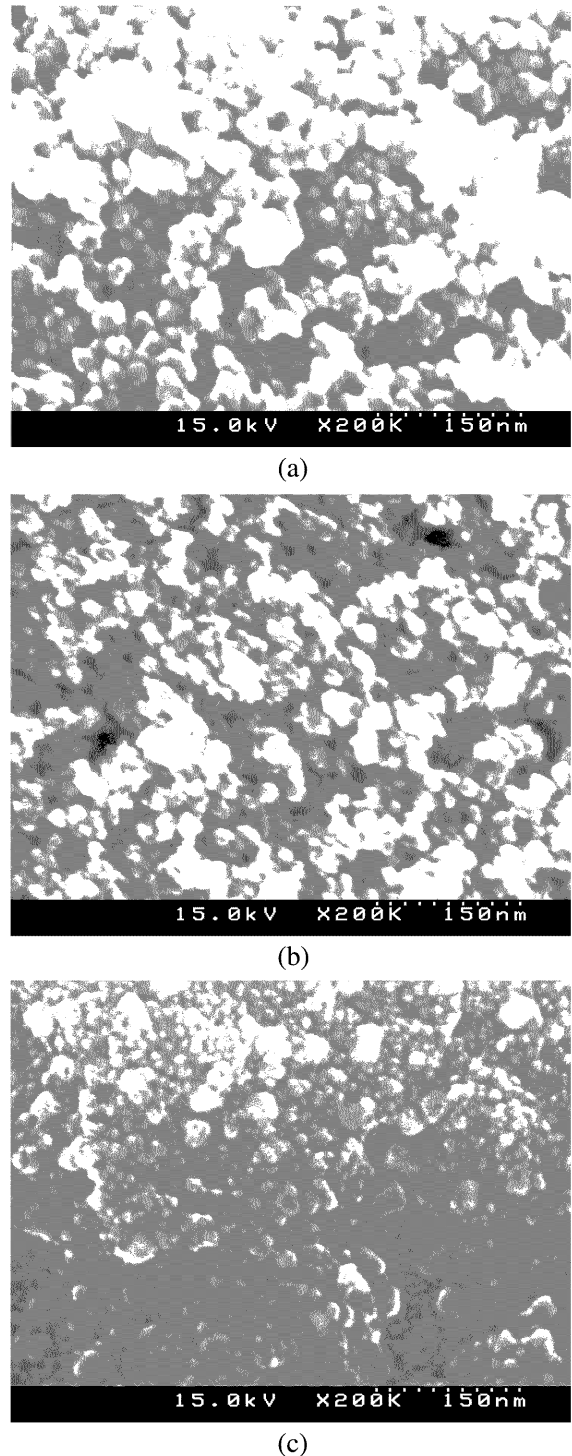


Fig. 3. UV/VIS spectra of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in water-base coating : (a) Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>=1, (b) Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>=1/2, (c) Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>=2/3.

로 빨리 감소하는 원인은 XRD, SEM의 결과를 고려 할 때 nano 입자의 평균 크기가 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>의 비 1, 1/2시료보다 30% 정도 더 커진 것에 대한 영향이라고 해석된다. 이와 같이 입자의 크기가 클 때 더 큰 파장의 영역에서부터 빛이 차단되는 현상은 Dong & Zhu의 연구결

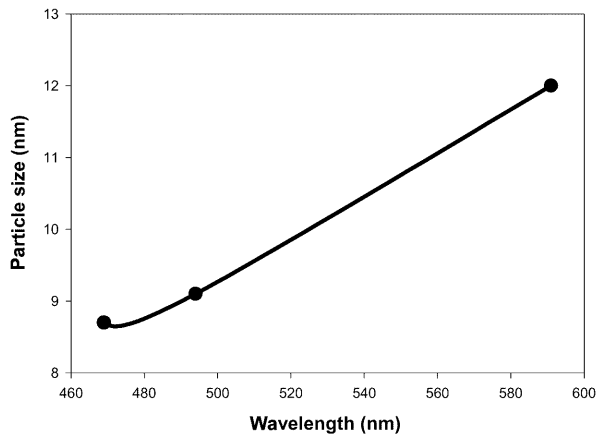


Fig. 4. The variation of the onset wavelength varied with  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particle size.

과<sup>23)</sup>와 잘 일치 한다.

특히, 입자의 크기가 비교적 고르고 8~9 nm의 크기를 가진 시료에서 UVA와 UVB에 대해 뛰어난 차단 효과를 보였으나 입자의 크기가 5~30 nm 정도의 입자가 섞여있는 시료의 반사 영역대가 더 넓고 더 우수한 차단 효과를 보인 것을 고려하면 더욱 효과적으로 자외선을 차단시키기 위해서는 고른 입자의 분포보다는 입자의 크기가 큰 것과 작은 것이 공존 하게 입자의 크기를 조절하여 주는 것이 넓은 영역의 자외선을 더 효과적으로 차단 할 수 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 기존의 상용 제품이 20% 이상의 투과율을 보인 것에 비해 자외선 차단 효과가 우수한 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 의 비율을 1, 1/2, 2/3으로 조절하여 크기가 5~30 nm인 nano  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 을 제조하였다. 제조된 nano 입자를 물에 분산 시킨 후 UV spectrometer를 이용하여 자외선 차단 효과를 실험 한 결과 400 nm의 자외선 영역에서 투과율이 14.3%, 12.2%, 2.5%로 입자의 크기에 따라 감소하였다. 특히 8~9 nm 크기의 입자가 고르게 분포하였을 때는 290 nm에서 투과율이 0%가 된 것과는 다르게 5 nm와 30 nm 크기의 입자가 섞이어 분포하였을 경우 400 nm에서 2.5%, 380 nm 근처에서 0%대의 투과율로 더 넓은 영역에서 우수한 자외선 차단 효과를 보였다. 이러한 결과로부터 nano  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 은 무기계 반사 자외선 차단제로서 기능을 확인 하였고 오존층 파괴로 점점 증가하는 UVA에 대한 차단제의 소재로 이용할 수 있으며 자외선 차단 효과를 향상시키기 위해서는 입자의 크기가 균일한 경우보다 입자의 크기가 다른 것이 섞여 있는 것이 더 효과적이라는 것을 알았다.

#### 참 고 문 헌

- Nicole Pamme, Lab Chip, **6**, 24 (2006).
- Chenjie Xu, Bengang Xing, Jianghong Rao, Biochemical and Biophysical Research Communications, in press (2006).
- N. W. Beyene, P. Kotzian, K. Schachl, H. Alemu, E. Turkusic, Copra, A., Moderegger, H., Svancara, I., Vytras, K., Kalcher, K., Talanta., **64**(5), 1151 (2004).
- Emmanuel Chang, Jordan S. Miller, Jiantang Sun, William W. Yu, Vicki L. Colvin, Rebekah Drezek, Jennifer L. West, Biochemical and Biophysical Research Communications, **334**, 1317 (2005).
- Jun Shao, Trends in Pharmacological Sciences, **23**(1), 47 (2002).
- Benjamin B. Yellena, Zachary G. Forbes, Derek S. Halversona, Gregory Fridman, Kenneth A. Barbea, Michael Chornyc, Robert Levyc, Gary Friedman, J. of Magnetism and Magnetic Materials, **293**, 647 (2005).
- Jong-Hoon Lee, Sun-Woong Jung, In-Sook Kim, Young-li Jeong, Young-Hoon Kim, Sung-Ho Kim, International J. of Pharmaceutics, **251**, 23 (2003).
- Paul Moroz, Stephen K. Jones and Bruce N. Gray, J. of Surgical Oncology, **80**, 149 (2000).
- G. P. Raaphorst, J. M. LeBlanc, L. F. Li, D. P. Yang, J. of Thermal Biology, **30**, 478 (2005).
- H. Moseley, J. W. Allen, S. Ibbotson, A. Lesar, A. McNeill, M. A. Camacho-Lopez and I. Samuel, British J. of dermatology, **154**(4), 747 (2006).
- Pandey, Ravindra K., J. of porphyrins and phthalocyanines, **4**(4), 368 (2000).
- D. L. Kraitchman, A. W. Heldman, E. Atalar, L. C. Amado, B. J. Martin, M. F. Pittenger, J. M. Hare and J. W. Bulte, Circulation, **107**, 2290 (2003).
- K. Takahashi, M. Tanga, O. Takai and H. Okamura, Diamond and related, materials, **12**(3), 572 (2003).
- Borrebaeck, C.A.K., Immunology today, **21**(8), 379 (2000).
- Sauer U., Preininger C., Krumpel G., Stelzer N., Kern W., Sensors and actuators. B, Chemical, **107**(1), 178 (2005).
- Fuentes M., Mateo C., Guisan J. M., Fernandez-Lafuente R., Biosensors & bioelectronics, **20**(7), 1380 (2005).
- B. Mahltig, H. Böttcher, K. Rauch, U. Dieckmann, R. Nitsche, T. Fritz, Thin Solid Films, **485**, 108 (2005).
- Kong Soo Kim, Young Keun Lee, Mung Ho Kim, and Suk Hyeong Cho, J. Chitin Chitosan, **9**(3), 122 (2004).
- Thomas C. Long, Navid Saleh, Robert D. Tilton, Gregory V. Lowry, and Bellina Veronesi, Environ. Sci. Technol., **40**(14), 4346 (2006).
- Chi-Hyun Park, Min Jung Lee, Jungmi Ahn, Sangmin Kim, Hyeon Ho Kim, Kyu Han Kim, Hee Chul Eun and Jin Ho Chung, J. of Investigative Dermatology, **123**(6), 1012 (2004).
- M. A. Pathak, T. B. Fitzpatrick, F. J. Greiter and E. W. Kraus, J. Dermatol. Surg. Oncol, **11**, 575 (1985).
- Wojciech Czajkowski, Joanna Paluszkiwicz, Roland Stolarski, Mariola Kaźmierska, Edyta Grzesiak, Dyes and Pigments, **71**, 224 (2006).
- Wenting Dong and Congshan Zhu, J. of Physics and Chemistry of Solids, **64**, 265 (2003).