

## Characterization of CdS-quantum dot particles using sedimentation field-flow fractionation (SdFFF)

Jaeyong Choi, Do-Gyun Kim, Euo Chang Jung<sup>1</sup>, HaiDoo Kwen<sup>2</sup> and Seungho Lee<sup>★</sup>

*Department of Chemistry, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea*

<sup>1</sup>*Nuclear Chemistry Research Center, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea*

<sup>2</sup>*Division of Chemistry, School of General Education, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea*

(Received November 26, 2014; Revised January 12, 2015; Accepted February 6, 2015)

## 침강 장-흐름 분획법을 이용한 CdS 양자점 입자의 특성 분석

최재영 · 김도균 · 정의창<sup>1</sup> · 권해두<sup>2</sup> · 이승호<sup>★</sup>

한남대학교 화학과, <sup>1</sup>한국원자력연구원 화학연구부, <sup>2</sup>서울시립대학교

(2014. 11. 26. 접수, 2015. 1. 12 수정, 2015. 2. 6. 승인)

**Abstract:** CdS-QD particles are a nano-sized semiconducting crystal that emits light. Their optical properties show great potential in many areas of applications such as disease-diagnostic reagents, optical technologies, media industries and solar cells. The wavelength of emitting light depends on the particle size and thus the quality control of CdS-QD particle requires accurate determination of the size distribution. In this study, CdS-QD particles were synthesized by a simple  $\gamma$ -ray irradiation method. As a particle stabilizer polyvinyl pyrrolidone (PVP) were added. In order to determine the size and size distribution of the CdS-QD particles, sedimentation field-flow fractionation (SdFFF) was employed. Effects of various parameters including the flow rate, external field strength, and field programming conditions were investigated to optimize SdFFF for analysis of CdS-QD particles. The Transmission electron microscopy (TEM) analysis show the primary single particle size was ~4 nm, TEM images indicate that the primary particles were aggregated to form secondary particles having the mean size of about 159 nm. As the concentration of the stabilizer increases, the particle size tends to decrease. Mean size determined by SdFFF, TEM, and dynamic light scattering (DLS) were 126, 159, and 152 nm, respectively. Results showed SdFFF may become a useful tool for determination of the size and its distribution of various types of inorganic particles.

**요약:** CdS 양자점 입자는 특정 파장의 빛을 방출하는 반도체 나노 결정으로 이러한 광학적 특성 때문에 질병 진단 시약, 광학기술, 미디어 산업 및 태양전지와 같은 다양한 분야에서 응용되는 물질이다. 방출하는 빛의 색은 입자의 크기에 의존하기 때문에 CdS 양자점 입자의 크기 및 크기분포를 정확하게 분석하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 CdS 양자점 입자를 감마-선 조사법( $\gamma$ -ray irradiation method)을 이용하여 합성하고, 크기 및 크기 분포도를 결정하기 위하여 침강 장-흐름 분획법 (SdFFF)를 이용하였다.

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-629-8823 Fax : +82-(0)42-629-8811

E-mail : [slee@hannam.kr](mailto:slee@hannam.kr)

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

침강 장-흐름 분획법을 이용한 CdS 양자점 입자의 정확한 분석을 위하여 분석조건 최적화(유속, 외부 장 세기, field-programming)에 대하여 조사되었다. 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM)으로 확인된 단일 입자의 크기는 ~4 nm 였으며, 단일 입자의 응집으로 생성된 2 차 입자 크기의 평균은 159 nm로 확인되었다. 첨가된 입자 안정제의 농도가 증가할수록 CdS 양자점 입자의 크기가 감소하는 경향성을 확인하였다. 침강 장-흐름 분획법, 투과 전자 현미경, 그리고 동적 광 산란법(dynamic light scattering, DLS)으로 결정된 CdS 양자점 크기는 각각 126, 159, 그리고 152 nm 였다. 본 연구의 결과로 침강 장-흐름 분획법은 비교적 넓은 크기분포를 갖는 다양한 종류의 무기입자의 크기 및 크기 분포도를 결정하는데 유용한 방법임을 확인하였다.

**Key words:** Sedimentation field-flow fractionation (SdFFF), Quantum dot (QD), Size and size distribution,  $\gamma$ -ray irradiation method

## 1. 서 론

양자점(Quantum dot, QD)은 화학, 물리학, 재료과학, 그리고 생물학 등 다양한 분야에서 많은 관심을 받고 있는 물질이다.<sup>1</sup> 양자점은 특정 파장의 빛을 방출하는 광학적 특성을 갖는 반도체 나노 결정이다.<sup>2</sup> 이런 광학적 특성으로 차세대 디스플레이 물질로 주목 받고 있으며, 형광 라벨 물질, 질병 진단시약, 광학 기술, 태양전지 등 다양한 분야에서 널리 응용되고 있다.<sup>3-6</sup> 양자점은 크기에 따라 방출하는 빛의 색이 달라지기 때문에 양자점의 크기 및 크기 분포에 대한 정확한 정보가 필요하다.<sup>4,7,8</sup>

양자점을 합성하는 대표적인 방법으로는 열-분해법, 감마-선 조사법, 그리고 졸-겔법 등이 있다.<sup>9</sup> 그 중 본 연구에서 사용된 감마-선 조사법은 상온에서 간단하게 합성할 수 있다는 장점과 감마-선 조사량에 따라서 양자점의 크기를 조절이 가능하다는 장점이 있다.<sup>10</sup>

입자의 크기를 측정하는 방법에는 동적 광 산란법과 같은 레이저 기반 기술, 현미경 기반 기술, 그리고 입자의 화학·물리적 특성을 기반의 장-흐름 분획법이 있다.<sup>11</sup>

동적 광 산란법은 2 nm~5  $\mu$ m 입자 크기를 측정하는 분석 방법 중 하나로 입자의 브라운 운동에 따라 발생하는 산란광의 세기 변화를 이용하여 입자의 확산계수를 결정하고, 입자의 수화반경크기( $R_h$ )를 결정하는 방법이다.<sup>12-14</sup> 동적 광 산란법은 다른 분석법보다 쉽고 짧은 시간에 측정이 가능하다는 장점을 가지고 있지만, 다분산성 시료의 경우 상대적으로 큰 입자의 경우 강한 산란광의 영향으로 측정 시료의 실제 크기보다 크게 측정된다는 단점을 가지고 있다.<sup>15,16</sup>

현미경 기반 기술은 대표적으로 전자 주사 현미경

(scanning electron microscopy, SEM)과 투과 전자 현미경이 있다.<sup>11</sup> 이 방법은 입자의 크기 및 형태를 직접 확인하는 분석방법으로 보다 폭 넓게 사용되는 크기 분석 방법이다. 하지만, 측정 결과의 통계처리를 통해 크기 및 크기 분포를 결정하므로 많은 시간과 노력이 요구되며, 시료 준비 과정에서 발생하는 물리적 변화로 결정된 크기에 대한 오류가 발생할 수 있다는 단점을 가지고 있다.<sup>17,18</sup>

장-흐름 분획법(field-flow fractionation, FFF)은 수 nm~수백  $\mu$ m의 넓은 크기 분석 범위를 가지며, 콜로이드 물질의 분리 및 특성 조사에 사용되고 있는 분석방법이다.<sup>19,20</sup> 장-흐름 분획법은 외부장의 종류에 따라서 흐름 장-흐름 분획법, 침강 장-흐름 분획법, 열 장-흐름 분획법, 그리고 중력 장-흐름 분획법 등으로 구분된다.<sup>21</sup>

현재까지 수행된 장-흐름 분획법을 이용한 양자점 분석으로는 입자의 다양한 유형의 특성분석을 위해 흐름 장-흐름 분획법을 이용한 Zattoni *et al.*의 연구<sup>7</sup>와 수용성 양자점-DNA 결합체의 크기를 흐름 장-흐름 분획법을 이용한 Rameshwar *et al.*의 연구<sup>22</sup> 그리고 Bouby *et al.*의 흐름 장-흐름 분획법과 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP/MS)을 이용한 입자 분리 및 QD의 원소분석연구<sup>23</sup>가 있다. 이와 같이 양자점 분석은 흐름 장-흐름 분획법이 지금까지 사용되었으며, 침강 장-흐름 분획법을 이용한 양자점 분석연구는 미비한 상태이다.

따라서, 본 연구에서는 감마-선 조사법으로 합성된 양자점 입자를 침강 장-흐름 분획법을 이용하여 크기 및 크기분포를 결정하고 입자 안정제의 첨가량에 따른 크기 변화를 확인하였으며, 다양한 크기 분석법으로 측정된 결과를 비교하였다.

## 2. 이 론

침강 장-흐름 분획법은 용리시간 ( $t_r$ )으로부터 입자의 직경 ( $d$ )을 식 (1)을 통하여 직접 계산할 수 있는 분석 방법이다.<sup>24,26</sup>

$$d = \left( \frac{36kTt_r}{\Pi G w \Delta \rho t_0} \right)^{1/3} \quad (1)$$

식 (1)에서  $k$ 는 Boltzman 상수,  $T$ 는 절대온도 (K),  $G$ 는 원심가속도(centrifugal acceleration,  $m/s^2$ ),  $w$ 는 채널두께(channel thickness),  $t_0$ 는 void time (s),  $t_r$ 은 머무름 시간,  $\rho$ 는 입자와 이동상의 밀도차이( $kg/m^3$ )이다. 여기서 머무름 시간을 제외한 나머지 변수들은 실험 조건에 의해 결정되는 상수이므로, 침강 장-흐름 분획법을 통하여 시료의 머무름 시간을 측정하면 식 (1)로 시료의 크기를 결정할 수 있는 것이다.

또한, 분석시간을 단축하기 위하여 외부장의 세기를 변화시키는 field-programming(또는 power-programming)을 사용할 수 있다. 이때 외부장의 세기는 식 (2)로 표현된다.<sup>27,28</sup>

$$S(t) = S_0 \left( \frac{t_1 - t_a}{t - t_a} \right)^p \quad (2)$$

여기서  $S(t)$ 는 시간 ( $t$ )의 함수로 나타낸 외부장의 세기,  $S_0$ 는 초기 외부장의 세기( $t=0$ ),  $t_1$ 은 초기 외부장 세기가 지속되는 시간,  $t_a$ 는 감소상수(decay constant), 그리고  $p$ 는 함수의 차수이다. 식 (2)의 변수들은  $t > t_1 > t_a$  그리고  $p > 0$ 이 되어야 한다.<sup>28</sup>

## 3. 시료준비 및 기기장치

### 3.1. 감마-선 조사법을 이용한 CdS 양자점 입자의 합성 및 시료 전처리

CdS 양자점 입자는 Obonyo *et al.*<sup>9</sup>에서 제시한 방법으로 아래와 같은 단계로 합성하였다.  $Cd(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$  (0.004 mol) (Sigma, St. Louis, USA) +  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (0.004 mol) (Junsei Chemical, Kyoto, Japan)와 입자의 안정성을 위해 PVP (Junsei Chemical, Kyoto, Japan)를 50 mL 증류수에 용해시키고, 충분히 섞이도록 30분 동안 200 rpm으로 교반 후 IPA (Isopropanol, Sigma, St. Louis, USA) 5 mL를 첨가하였다. 마지막으로 내부 산소를 제거하기 위해 질소 가스를 10분간 충분히 주입한 후 감마-선 조사를 진행하였다. 감마-선 조사에 사용된 선량률은  $1.0 \times 10^4$  Gy/h이며, 총

조사 선량은 30 kGy이다. 시료 전처리 과정은 원심분리를 이용한 세척 후 얻어진 CdS 양자점 입자 가루를 침강 장-흐름 분획법에서 사용되는 이동상 0.1% FL-70 (Fisher Chemical, New Jersey, USA)에 분산하여 사용하였다. CdS 양자점의 합성 여부를 확인하기 위해 투과 전자 현미경을 이용하였다(Fig. 1).

### 3.2. 침강 장-흐름 분획법

본 연구에 사용된 침강 장-흐름 분획장치의 구성은 채널, 펌프, 검출기, 외부장 세기 조절 및 검출신호를 수집하는 컴퓨터로 이루어져 있다. 이동상의 운반을 위해 HPLC용 펌프(M930, YoungLin, Korea)를 사용하였고, UV/Vis 검출기(Model 500, Chrom Tech, USA)를 이용하여 모니터링하였다. 또한, 외부장의 세기 조절 및 검출신호를 수집하기 위해 Field Flow Fractionation Data System (Postnova USA, Salt Lake City, Utah, USA)이 내장된 컴퓨터를 이용하였다.

침강 장-흐름 분획장치의 채널 구조는 길이 89.1 cm, 너비 1.1 cm, 두께 200  $\mu m$ 이고, 채널의 회전반경은 15.1 cm이다. 채널의 표면은 Hastelloy-C로 56% Ni, 15% Cr, 17% Mo, 5% Fe, 4% W, 그리고 미량의 Mn과 Si로 이루어져 있다. 시료는 마이크로 주사기를 이용하여 고무 격막(rubber septum)을 통해서 채널 안으로 직접 20  $\mu L$ 를 주입하였으며 모든 실험은 3회 반복하여 재현성과 정확성을 확인하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. CdS 양자점 입자의 분석을 위한 침강 장-흐름 분획장치의 최적화

CdS 양자점 입자의 합성결과를 확인하기 위해 투과 전자 현미경이 사용되었다(Fig. 1). 그 결과 입자의 크기는 고해상도에서 약 ~4 nm이며, 저해상도에서 50~200 nm 범위의 크기를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 저해상도에서 관찰된 큰 입자는 CdS 양자점 입자의 합성 그리고 시료 전처리 과정에서 물리적 영향으로 단일 입자 상호간 응집현상으로 형성된 것으로 예상된다.<sup>29</sup> 이렇게 단일 입자의 응집으로 형성된 2차 입자크기 평균은 159 nm로 확인되었다.

침강 장-흐름 분획법에서 시료의 정확한 분석을 위해서는 다양한 변수를 확인하고 최적화하는 단계가 필요하다. Fig. 2(a)는 다양한 변수에서 가장 기본이 되는 유속의 영향을 확인한 것으로, 1과 2 mL/min의 유속에서 실험을 진행하였으며, 유속을 제외한 모든

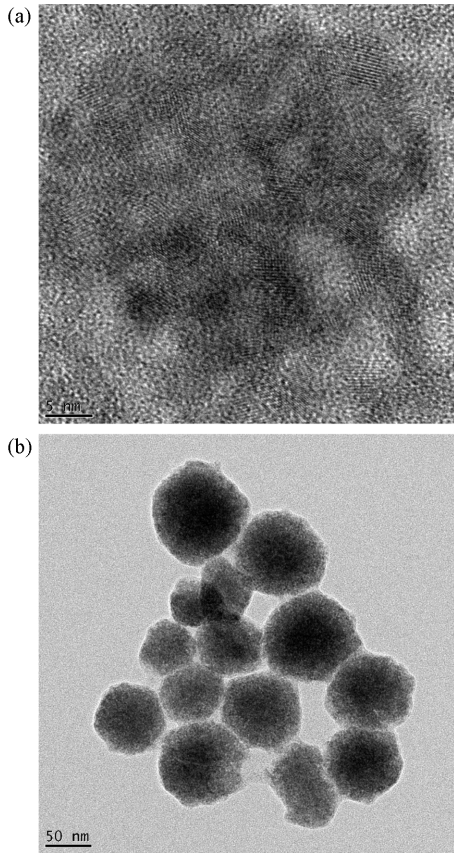


Fig. 1. TEM images of CdS-QD particles.

조건은 동일한 조건에서 얻어진 침강 장-흐름 분획법의 결과이다. 이 결과에서 유속이 1에서 2 mL/min로 증가하였을 경우 분리시간이 두 배 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 그래프 경향의 변화가 없음을 확인할 수 있었다. 또한, Fig. 2(b)는 2 mL/min의 유속에서 외부장 세기의 변화에 대하여 확인한 것으로 외부장의 세기가 500 rpm에서 300 rpm으로 감소할수록 용리시간이 단축되는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 현상은 앞서 언급한 침강 장-흐름 분획법의 이론으로 설명이 가능하다. 식 (1)에서 원심가속도가 감소하면 동일한 입자크기가 계산되는 머무름 시간이 감소하는 것을 알 수 있다. 하지만, 외부장 세기가 300과 400 rpm에서는 void peak와 시료의 peak가 충분히 분리가 되지 않음을 확인할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 2 mL/min의 유속과 void peak와 충분히 분리가 이루어지는 외부장 세기인 500 rpm을 최적의 분석조건으로 선택하게 되었다.

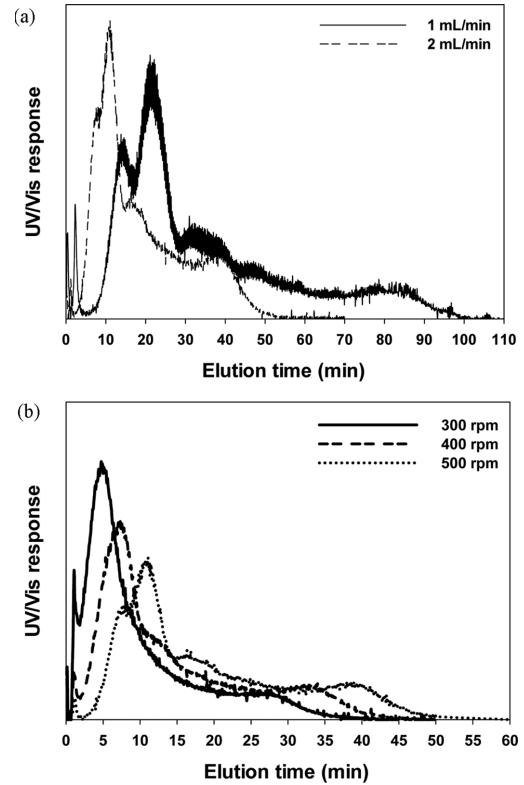


Fig. 2. SdFFF fractograms of CdS-QD particles obtained at (a) two different flow rates (1 mL/min, and 2 mL/min) at external field 500 rpm, and (b) three different external fields.

Fig. 3은 분석시간을 단축하기 위하여 field-programming을 적용하여 얻은 결과를 보여주고 있다.

Fig. 3(a)에서 확인할 수 있듯이 field-programming 변수인  $t_r$  값이 낮아질수록 분석시간이 짧아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 초기 rpm 유지시간이 짧아지므로 외부장의 세기가 감소하는 시점이 빨라지기 때문에 나타나는 결과이다. Fig. 3(b)는 각 조건에서 결정된 CdS 양자점 입자의 크기 분포를 보여주고 있다. 그 결과, field-programming을 사용하더라도 CdS 양자점 입자의 크기 및 크기분포 결정에 어려움이 없음을 확인할 수 있었다. 따라서, 본 연구에서 침강 장-흐름 분획법의 최적화 조건을 유속: 2 mL/min, 외부장 세기: 500 rpm, field-programming 변수  $t_r$ 를 5분으로 결정하였다.

#### 4.2. 입자 안정제 첨가량에 대한 영향

CdS 양자점 입자의 합성에서 입자의 응집을 최소화하기 위해 첨가되는 입자 안정제의 영향을 확인하기

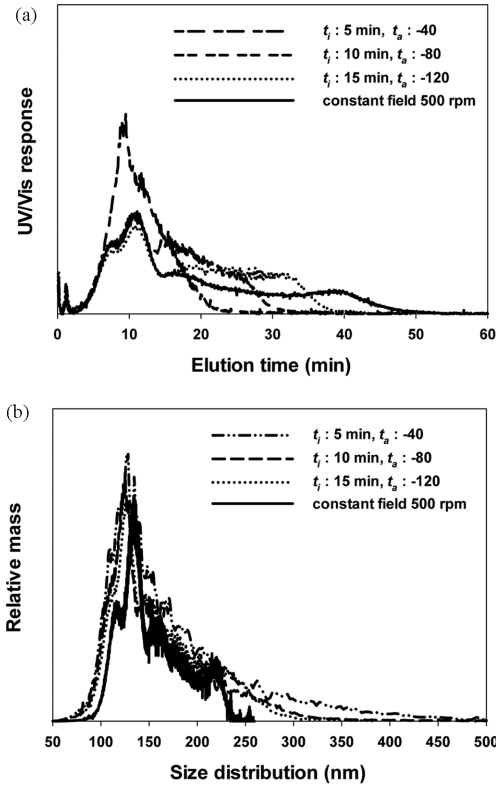


Fig. 3. SdFFF fractograms (a) and size distributions (b) of CdS-QD particles obtained at different field-programming conditions. Programming parameters were: initial rpm: 500,  $p$ : 8, flow rate: 2 mL/min.

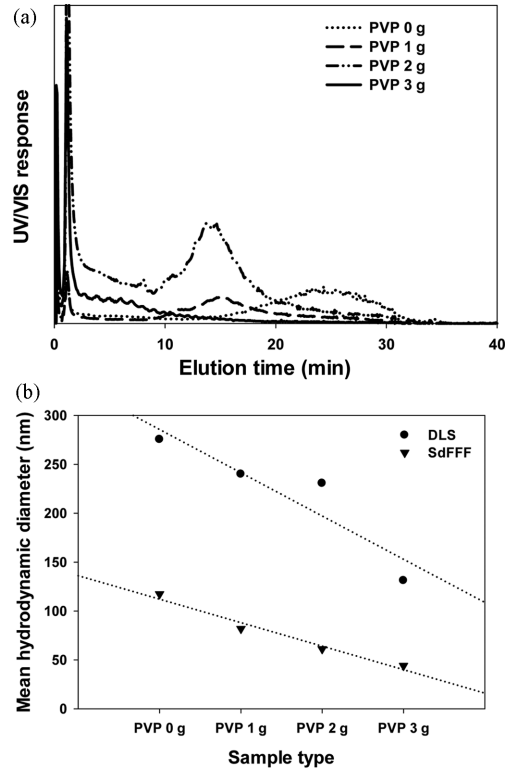


Fig. 4. SdFFF fractograms (a) and mean diameter (b) of CdS-QD particles obtained at different amount of particle stabilizer by SdFFF and DLS.

위하여 입자 안정제 첨가량의 변화를 주어 CdS 양자점 입자를 합성하였다. Fig. 4(a)는 입자 안정제 첨가량의 변화에 대한 침강 장-흐름 분획법의 결과를 보여주고 있다.

또한, 동적 광 산란법의 결과와 침강 장-흐름 분획법의 결과를 비교한 결과를 Fig. 4(b)에서 보여주고 있다. 두 분석기술 모두 입자 안정제 첨가량이 증가하면 입자 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 이와 같은 현상은 합성과정에서 입자 안정제가 CdS 양자점 입자 표면을 감싸게 되어 입자간 상호작용을 최소화해 주기 때문에 CdS 양자점 입자의 크기가 감소하는 것이다.<sup>30,31</sup> 하지만, 침강 장-흐름 분획법의 경우 보다 높은 재현성과 경향성을 보여주고 있으며, 결정된 평균 크기가 다른 것은 동적 광 산란법의 단점인 다분산성 시료 분석에서 큰 입자에 대한 강한 산란광의 영향으로 시료 크기가 과대 평가되기 때문에 나타난 결과이다.<sup>32</sup>

### 5. 결론

본 연구에서는 감마-선 조사법을 이용하여 간단하게 CdS 양자점 입자를 합성하였으며, 합성된 CdS 양자점 입자의 크기를 투과 전자 현미경, 동적 광 산란법, 그리고 침강 장-흐름 분획법을 이용하여 크기 및 크기 분포에 대한 분석을 진행하였다. 투과 전자 현미경으로 확인된 입자 크기는 단일 입자(~4 nm), 응집으로 형성된 2차 입자(50~200 nm)로 확인되었으며 평균 크기는 159 nm로 확인되었다.

침강 장-흐름 분획법을 이용한 정확한 크기 분석을 위해 중요한 변수인 유속, 외부장 세기, 그리고 field-programming 조건을 최적화하였으며, 결정된 최적화 조건은 유속(2 mL/min), 외부장 세기(500 rpm), field-programming ( $t_f=5$  분)이다. 이렇게 결정된 최적화 조건에서 CdS 양자점 입자를 합성할 때 사용되는 입자 안정제(PVP)의 첨가량에 대한 영향을 확인하였으며, 동적 광 산란법과 침강 장-흐름 분획법의 결과를 비교하

였다. 그 결과, 두 분석방법 모두 입자 안정제 첨가량이 증가할수록 입자 크기가 작아지는 경향성을 확인할 수 있었으며, 침강 장-흐름 분획법이 동적 광산란법보다 높은 재현성과 경향성을 보여주고 있다. 이러한 결과를 통하여 다분산성 시료의 분석에는 동적 광산란법 보다 침강 장-흐름 분획법을 이용할 경우 정확하고 효과적으로 시료의 크기 및 크기 분포도를 확인할 수 있어 다양한 응용 가능성이 있다는 것을 확인할 수 있었다.

### 감사의 글

These authors acknowledge the support provided by National Research Foundation (NRF) of Korea (NRF-2014M2A8A5021929) and (NRF-2013R1A1A4A01004805).

### References

- N. Soltani, E. Saion, M. Erfani, K. Rezaee, G. Bahmanrokh, G. P. C. Drummen, A. Bahrami and M. Z. Hussein, *Int. J. Mol. Sci.*, **13**(10), 12412-12427 (2012).
- S. S. Narayanan and S. K. Pal, *J. Phys. Chem. B*, **110**(48), 24403-24409 (2006).
- J. Lee, V. C. Sundar, J. R. Heine, M. G. Bawendi and K. F. Jensen, *Adv. Mater.*, **12**(15), 1102-1105 (2000).
- A. P. Alivisatos, W. Gu, and C. Larabell, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 55-76 (2005).
- S. J. Han, P. Rathinaraj, S. Y. Park, Y. K. Kim, J. H. Lee, I. K. Kang, J. S. Moon and J. G. Winiarz, *BioMed Res. Int.*, **2014**, ID 954307 (2014).
- K. Qasim, J. Chen, Z. Li, W. Lei and J. Xa, *RSC Adv.*, **3**(30), 12104-12108 (2013).
- A. Zattoni, D. C. Rambaldi, P. Reschiglian, M. Melucci, S. Krol, A. M. C. Garcia, A. Sanz-Medel, D. Roessner and C. Johann, *J. Chromatogr. A*, **1216**(52), 9106-9112 (2009).
- J. Choi, H. D. Kwen, Y. S. Kim, S. H. Choi and S. Lee, *Microchem. J.*, **117**, 34-39 (2014).
- O. Obonyo, E. Fisher, M. Edwards and D. Douroumis, *Crit. Rev. Biotechnol.*, **30**(4), 283-301 (2010).
- M. Mostafavi, Y. Liu, P. Pernot and J. Belloni, *Radiat. Phys. Chem.*, **59**(1), 49-59 (2000).
- E. Bolea, J. Jimnez-Lamana, F. Laborda and J. R. Castillo, *Anal. Bioanal. Chem.*, **401**(9), 2723-2732 (2011).
- Y. H. Park, W. S. Kim and D. W. Lee, *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**(4), 489-495 (2003).
- D. L. Green, J. S. Lin, Y.-F. Lam, M. Z. C. Hu, D. W. Schaefer and M. T. Harris, *J. Colloid Interface Sci.*, **266**(2), 346-358 (2003).
- M. Kaszuba, D. McKnight, M. T. Connah, F. K. McNeil-Watson, and U. Nobbmann, *J. Nanopart. Res.*, **10**(5), 823-829 (2008).
- S. Lee, S. Prabhakara Rao, M. H. Moon and J. Calvin Giddings, *Anal. Chem.*, **68**(9), 1545-1549 (1996).
- F. V. D. Kammer, S. Legros, T. Hofmann, E. H. Larsen and K. Loeschner, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **30**(3), 425-436 (2011).
- S. T. Kim, H. K. Kim, S. H. Han, E. C. Jung and S. Lee, *Microchem. J.*, **110**, 636-642 (2013).
- P. J. P. Cardot, S. Rasouli, and P. Blanchart, *J. Chromatogr. A*, 905(1-2), 163-173 (2001).
- J. C. Giddings, *Science*, **260**(5113), 1456-1465 (1993).
- J. C. Giddings, 'Characterization of colloid-sized and larger particles by field-flow fractionation', Los Angeles, CA, USA, 156-159 (1988).
- J. C. Giddings, F. J. F. Yang and M. N. Myers, *Science*, **193**(4259), 1244-1245 (1976).
- T. Rameshwar, S. Samal, S. Lee, S. Kim, J. Cho and I. S. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**(8), 2461-2467 (2006).
- M. Bouby, H. Geckeis and F. W. Geyer, *Anal. Bioanal. Chem.*, **392**(7-8), 1447-1457 (2008).
- S. T. Kim, D. Y. Kang, S. Lee, W. S. Kim, J. T. Lee, H. S. Cho and S. H. Kim, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, **30**(17), 2533-2544 (2007).
- S. Tadjiki, S. Assemi, C. E. Deering, J. M. Veranth and J. D. Miller, *J. Nanopart. Res.*, **11**(4), 981-988 (2009).
- Martin E. Schimpf, Karin Caldwell and J. C. Giddings, In 'Chapter 2. Retention-Normal Mode', pp 31-48, Mark R. Schure, Martin E. Schimpf, and P. D. Schettler, Eds., Wiley-Interscience, New York, 2000.
- P. S. Williams, In 'Chapter 9. Programmed Field-Flow Fractionation: Retention', pp 145-165, Mark R. Schure, Martin E. Schimpf, and P. D. Schettler, Eds., Wiley-Interscience, New York, 2000.
- P. S. Williams and J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **59**(17), 2038-2044 (1987).
- J. Choi, H. D. Kwen, Y. S. Kim, S. H. Choi and S. Lee, *Microchem. J.*, **117**, 34-39 (2014).

30. Y. Wu, L. Wang, M. Xiao and X. Huang, *J. Non. Cryst. Solids*, **354**(26), 2993-3000 (2008).
31. L. Baruah and S. S. Nath, *Micro Nanosystems*, **4**(1), 80-84 (2012).
32. H. Dou, K. H. Kim, B. C. Lee, J. Choe, H. S. Kim and S. Lee, *Powder Technol.*, **235**, 814-822 (2013).