

## Effect of Pressure on the Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles Synthesized Using a High Pressure Homogenizer

Sung Hwa Ji and Hyun Hyo Kim

Department of Research & Development, ILSHINAUTOCLAVE CO., Daejeon 34026, Korea

Hyojin Kim\*

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received 23 November 2016, Received in final form 8 December 2016, Accepted 13 December 2016)

We report the effect of pressure varying from 0 to 1500 bar on the magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized from  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  suspension using a high pressure homogenizer without any dispersing agent and oxidant. The observed X-ray diffraction (XRD) patterns showed that all the synthesized nanoparticles had the inverse spinel structure of magnetite. It was found from transmission electron microscopy (TEM) and XRD analysis that the average size of the synthesized magnetite particles could be controlled by the pressure of the high pressure homogenizer. The average particle size was found to range from 21 to 26 nm and decrease with increasing pressure. Magnetic hysteresis measurements performed at room temperature using a vibrating sample magnetometer (VSM) revealed the appearance of a superparamagnetic behavior in the magnetite nanoparticles synthesized at a pressure of 1500 bar.

**Keywords** : magnetite, nanoparticle, superparamagnetism, high pressure homogenizer

## 고압 균질기의 압력이 마그네타이트 나노입자의 자기 특성에 미치는 영향

지성화 · 김현호

(주)일신오토클레이브, 대전시 유성구 탑탑동 835, 34026

김효진\*

충남대학교 신소재공학과, 대전시 유성구 대학로 99, 34134

(2016년 11월 23일 받음, 2016년 12월 8일 최종수정본 받음, 2016년 12월 13일 게재확정)

본 연구에서는 분산제 및 산화제를 전혀 첨가하지 않은 채 고압 균질기를 사용하여  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  현탁액으로부터 합성된 마그네타이트 나노입자의 자기 특성에 미치는 공정 압력의 영향을 체계적으로 조사하였다. 관측된 X-선 회절 패턴으로부터 모든 나노입자가 마그네타이트의 역스피넬 구조를 가진다는 것을 알 수 있었다. X-선 회절 및 투과전자현미경 분석 결과로부터 마그네타이트 나노입자의 평균 입자 크기는 고압 균질화 과정의 공정 압력에 의해 조절될 수 있는 것으로 드러났다. 평균 입자 크기는 21에서 26 nm에 이르며, 공정 압력이 증가함에 따라 감소하는 것으로 밝혀졌다. 시료진동형 자화율 측정기를 사용하여 상온에서 측정된 자기 이력 곡선으로부터 1500 bar의 공정 압력 조건에서 합성된 마그네타이트 나노분말이 초상자성 거동을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

**주제어** : 마그네타이트, 나노입자, 초상자성, 고압 균질기

## I. 서 론

마그네타이트( $Fe_3O_4$ ) 나노입자(nanoparticle)는 자기 저장 매체와 자기 공명 영상(MRI) 조영제 및 약물 전달체를 비롯한 다양한 나노 기술 및 나노-바이오 기술 분야에 대한 유망한 응용성 때문에 활발히 연구되고 있다[1-4]. 특히 마그네타이트 입자의 자기 특성은 입자 크기에 따라 변화하게 되는데, 입자 크기가 나노 크기로 작아지게 되면 초상자성(superparamagnetism)이라는 독특한 자기 특성을 나타내게 된다. 초상자성 나노입자는 외부 자기장이 인가되지 않을 때에는 나노입자 사이에 자기적 상호작용이 거의 없기 때문에 안정된 콜로이드 상태를 유지할 수 있게 된다. 한편으로, 생명 의학적인 응용의 측면에서 나노입자의 생체 분포 역시 나노입자의 크기에 따라 다르게 나타나는데, 비교적 오랜 시간 동안 혈액에 머무르면서 해당 조직으로 전달될 수 있으려면 초상자성 마그네타이트 나노입자의 크기가 50 nm보다 작아야 하고 입자 크기 분포가 균일해야 한다[5-7].

일반적으로 마그네타이트 나노입자의 응용은 입자 크기와 모양, 크기 분포 그리고 입자 표면 화학 및 응집에 영향을 미치는 제조 방법에 의존하는 것으로 알려져 있다. 지금까지 마그네타이트 나노입자를 제조하기 위해 다양한 기법을 채용한 여러 방법들이 실행되었는데, 지난 수십 년 동안 화학적 공침법(chemical co-precipitation), 스프레이 열분해법(spray pyrolysis), 마이크로파 조사법(microwave irradiation), 마이크로에멀전법(microemulsion), 졸겔법(sol-gel), 수열법(hydrothermal method) 등이 시도되었다. 그런데 합성된 마그네타이트 나노입자의 비교적 좋지 못한 크기 균일성과 낮은 결정성이 다양한 응용에 있어서 소자 성능에 강한 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다[8-12].

최근에 균일한 크기 분포와 높은 결정성을 나타내는 나노 크기의 입자를 합성하기 위한 한 가지 새로운 접근 방식으로서 고압 균질기를 사용하는 방법이 제안되었다[13, 14]. 고온 균질화 과정 동안 현탁액이 초고압 아래 미세 구멍 모듈을 통과하는데, 압력의 급속한 감소로 인하여 초음속의 속도로 지나가게 된다. 이런 고온 균질화 과정을 겪는 동안 현탁액은 난류로 인한 충격, 공동화 그리고 층밀림 응력 같은 고에너지 과정의 영향을 받게 된다. 생성된 거품들의 내파적 붕괴는 공동화 현상에 의해 5000 K의 천이 온도, 500 atm의 압력 그리고  $10^9 K^{-1}$  이상의 냉각 속도를 갖는 국소화된 핫스팟을 생성하게 된다. 게다가 이것은 산화 종 라디칼( $H^*$ ,  $O^*$ ,  $OH^*$  등)과 분자( $H_2O_2$ ,  $O_3$  등)를 생성할 수 있다. 그러므로 고압 균질기의 고에너지로 인한 층밀림, 공동화 그리고 충격 효과와 관련된 강력한 기계적 및 화학적 영향 때문에 나노 크기 입자의 합성이 이루어질 수 있다.

본 논문에서는 분산제 및 산화제를 전혀 첨가하지 않은 채 고압 균질기를 사용하여  $Fe(OH)_2$  현탁액으로부터 마그네타이트 나노입자를 합성하였다. 균질화 과정의 공정 압력을 변화시키면서 합성된 마그네타이트 나노입자의 구조적 특성을 확인한 다음에 자기 특성에 미치는 공정 압력의 영향을 체계적으로 조사하였다. 여기서 고압 균질화 과정을 거쳐 합성된 마그네타이트 나노입자가 균일한 크기 분포 및 초상자성을 나타냄으로써 생명의학적 응용 소재로서의 가능성이 유망하다는 점이 제시될 것이다.

## II. 실험 방법

본 연구에서 마그네타이트 나노입자의 합성은 고압 균질기를 사용하여 이루어졌는데, 여기서 내경 75  $\mu m$ 의 미세 구멍 모듈(Z형)이 있는 반응실을 갖춘 고온 균질기의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 출발 원료로서는 칸토 케미칼(Kanto Chemical)에서 구입한 특급 시약 염화제일철 4수화물( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ )과 삼전 케미칼(Samchun Chemical)에서 구입한 특급 시약 수산화나트륨( $NaOH$ )을 사용하였다. 마그네타이트 나노입자 합성 과정 중에 분산제 및 산화제는 전혀 사용하지 않았다.

마그네타이트 나노입자는 다음과 같이 합성되었다. 먼저 0.1 몰의  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (100 ml, 0.01몰) 수용액과 0.85몰의  $NaOH$ (30 ml, 0.0255몰) 수용액을 5분 동안 교반함으로써 수산화제일철 [ $Fe(OH)_2$ ] 침전물을 얻었다. 이렇게 얻어진  $Fe(OH)_2$  현탁액은 고압 균질기를 이용하여 500에서 1500 bar까지의 고압에서 균질화 과정을 거쳤는데,  $Fe(OH)_2$  현탁액의 색깔이 녹색에서 흑색으로 빠르게 변화되었다. 한편으로, 고압 균질화 과정을 거치지 않은  $Fe(OH)_2$  현탁액은 마그네타이트 입자가 충분히 생성될 수 있도록 상온에서 1시간 동안 교반하

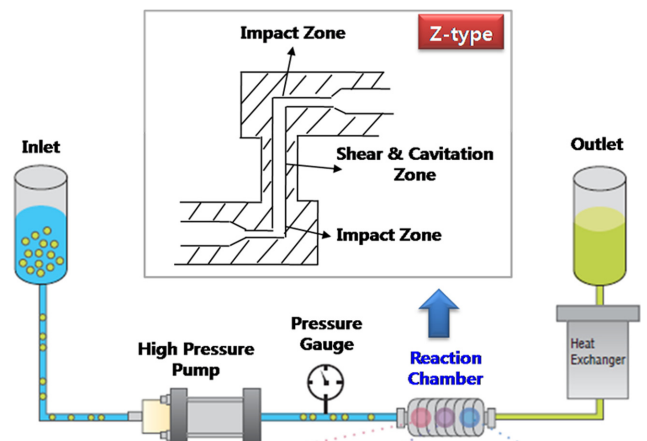


Fig. 1. (Color online) Schematic of the high pressure homogenizer with reaction chamber.

였다. 마지막으로 고압 균질화 과정을 거친 현탁액과 그 과정을 거치지 않은 현탁액을 다른 용기에 옮겨서 초순수(DI water)를 사용하여 여러 번 세척한 다음에 70 °C의 오븐에서 건조시킴으로써 마그네타이트 나노입자를 얻었다.

합성된 시료의 결정 구조를 확인하기 위해 Cu K $\alpha$ 선을 사용하는 X-선 회절기(Rigaku D/MAX 2500H)를 이용하였다. 시료의 입자 크기와 미세구조는 300 kV에서 작동하는 투과전자현미경((TEM, Tecnai G2 F30)을 이용하여 관찰되고 분석되었다. 마그네타이트 나노입자의 자기적 특성은 상온에서 시료진동형 자화율 측정기(VSM, Lake Share Model 7300)을 이용하여 측정되었다.

### III. 결과 및 고찰

고압 균질화 과정을 거치지 않은 Fe(OH)<sub>2</sub> 현탁액과 그 과정을 거친 현탁액으로부터 얻어진 침전물들에 대해 상온에서 측정된 X-선 회절 패턴들을 Fig. 2(a)와 (b)에 각각 나타내었다. Fig. 2(a)에서 확인할 수 있듯이, 고압 균질화 과정을 거

치지 않은 Fe(OH)<sub>2</sub> 현탁액으로부터 얻어진 시료는 불순물 상을 함유한 역스피넬(reverse spinel) 마그네타이트 구조를 갖는데, 여기서 불순물 회절선들은 중간 생성물 FeOOH에서 기인하는 것으로 판별된다[15-17]. 이와는 대조적으로, Fig. 2(b)에서 분명히 볼 수 있듯이, 500, 1000 그리고 1500 bar의 압력에서 고온 균질화 과정을 거쳐 합성된 시료들은 순수한 역스피넬 마그네타이트 상만을 갖는다는 사실을 알 수 있다. 여기서 마그네타이트의 합성은 고압 균질화 과정 동안 공동 효과(cavitation effect)로 인한 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)의 형성에 의한 부분적 산화에서 비롯되는 것으로 추정된다. 그러므로 어떤 산화제도 첨가하지 않은 채 고압 균질기를 사용하여 마그네타이트가 효과적으로 합성될 수 있다는 점이 밝혀진다.

합성된 마그네타이트 입자의 크기는 관측된 X-선 회절 결과로부터 쉐러(Scherrer) 공식을 이용하여 결정되었다. 압력이 0, 500, 1000 그리고 1500 bar에서 합성된 마그네타이트 입자의 평균 크기는 각각 26, 24, 22 그리고 21 nm인 것으로 추산되었고, 그래서 마그네타이트 입자의 크기는 고압 균질화 과정의 압력이 증가함에 따라 감소한다는 것을 알 수 있다. 입자 크기가 핵 생성 속도와 성장 속도에 의존한다는 사실을 감안하면[18, 19], 압력이 증가함에 따라 핵 생성 속도는 가속되고, 그래서 더 작은 입자 크기를 낳게 된다.

Fig. 3은 고압 균질화 과정을 거치지 않은 채 합성된 마그네타이트 나노입자(0 bar 시료)에 대한 TEM 영상[Fig. 3(a)]와 고압 균질화 과정의 공정 압력을 500, 1000, 1500 bar으로 각각 변화시키면서 합성된 마그네타이트 나노입자에 대한 TEM 영상을 보여준다[Fig. 3(b), (c), (d)]. 한편으로, Fig. 3(a)에서 알 수 있듯이, 0 bar 시료는 구체 모양과 막대 모양의 균일하지 않은 불규칙한 모양을 나타내는데, 여기서 구체 모양의 입자는 마그네타이트 상을 가지며 막대 모양의 입자는 FeOOH 상을 갖는 것으로 판명된다. 다른 한편으로, Fig. 3(b), (c), (d)에서 분명히 볼 수 있듯이, 고압 균질화 과정을 거쳐 합성된 마그네타이트 나노입자는 크기가 거의 균일한 구체 모양을 가지며 공정 압력이 증가함에 따라 입자 크기가 24에서 20 nm로 감소하게 된다. 관측된 TEM 영상으로부터 추산된 마그네타이트 나노입자의 크기는 500, 1000 그리고 1500 bar의 압력에 대해 각각 24, 22 그리고 20 nm인 것으로 결정되었는데, 이 결과는 X-선 회절 분석의 결과와 잘 일치한다.

고압 균질화 과정의 공정 압력에 따른 마그네타이트 나노입자의 초상자성 특성의 존재 여부를 확인하기 위해 VSM을 이용하여 상온에서 외부 자기장을 10 kOe까지 인가하면서 자기 이력 곡선을 측정하였다. 거시적 자성 특성 측정에 있어서 초상자성을 나타내는 대표적 특징은 자기 이력 현상이 사라져서 잔류 자화(retentivity,  $M_r$ )와 보자력(coercivity,  $H_c$ )의

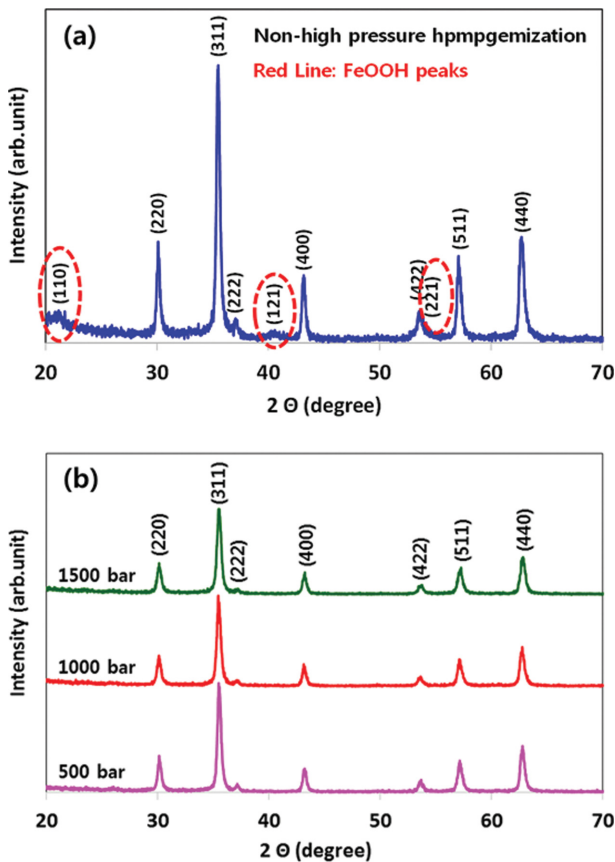


Fig. 2. (Color online) XRD patterns of the magnetite nanoparticles synthesized by high pressure homogenization method: (a) at 0 bar (non-high pressure homogenization) and (b) at various pressures of high pressure homogenizer.

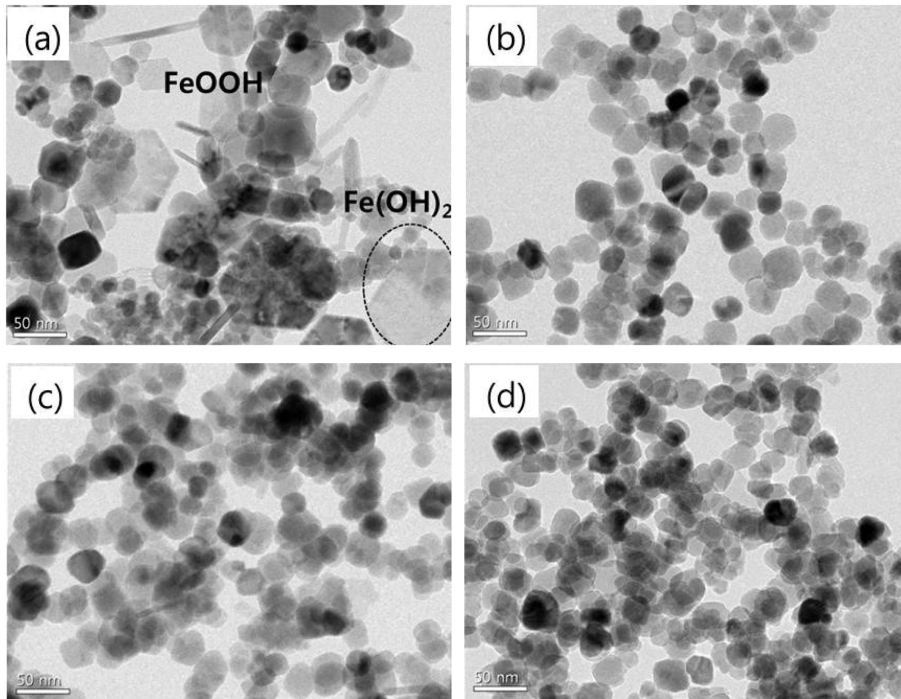


Fig. 3. TEM images of the magnetite nanoparticles synthesized at pressure of (a) 0, (b) 500, (c) 1000 and (d) 1500 bar.

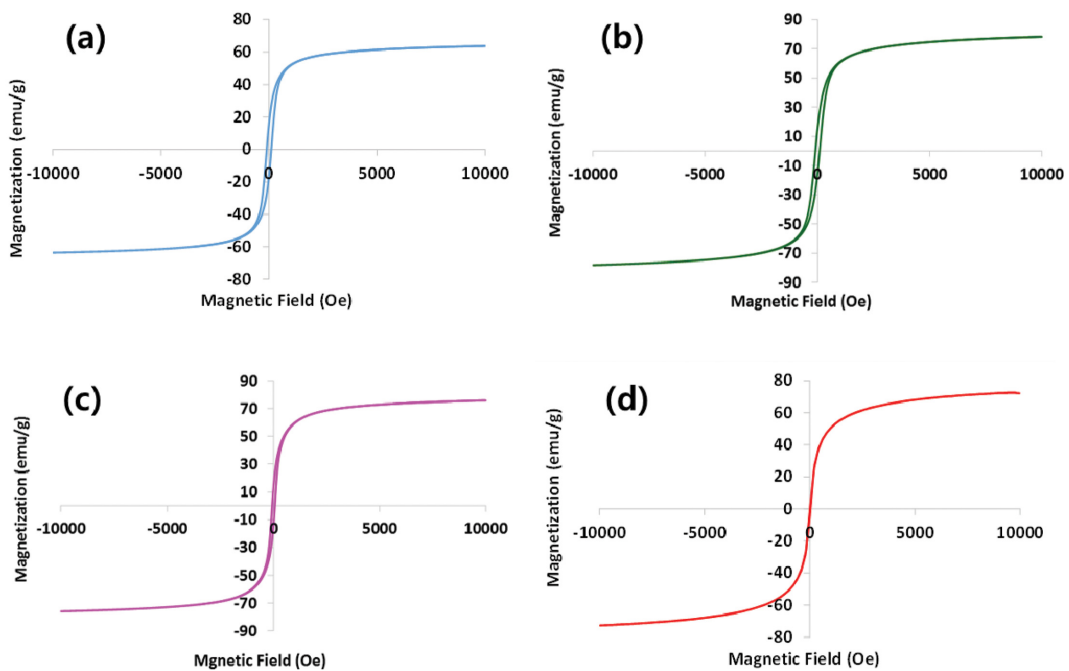


Fig. 4. (Color online) Magnetization vs applied magnetic field curves measured at room temperature for the magnetite nanoparticles synthesized at pressure of (a) 0, (b) 500, (c) 1000 and (d) 1500 bar.

값이 0이어야 한다[20].

고압 균질화 과정을 거치지 않은 채 합성된 마그네타이트 나노입자(0 bar 시료)에 대한 자기 이력 곡선[Fig. 4(a)]와 고압 균질화 과정의 공정 압력을 500, 1000, 1500 bar으로 각

각 변화시키면서 합성된 마그네타이트 나노입자에 대한 자기 이력 곡선[Fig. 4(b), (c), (d)]을 Fig. 4에 나타내었으며, 관측된 자기 이력 곡선의 분석 결과를 Table I에 정리하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 10 kOe에 이르는 최대 외부 자기

**Table I.** Average particle sizes and magnetic properties of the prepared magnetite nanoparticles.

	Average particle size (nm)		Magnetic property <sup>b)</sup>			Phase
	XRD <sup>a)</sup>	TEM	Magnetization (emu/g)	Coercivity (Oe)	Retentivity (emu/g)	
0 bar	26	-	64	125	17	FeOOH, Fe(OH) <sub>x</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
500 bar	24	24	78	87	15	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> cubic spinel
1000 bar	22	22	75	61	13	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> cubic spinel
1500 bar	21	20	72	-	-	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> cubic spinel

<sup>a)</sup>The particle size was calculated from the values of FWHM at the diffraction peak of 35.4° for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

<sup>b)</sup>Magnetic properties were determined by VSM.

장이 합성된 마그네타이트 나노입자의 자화를 포화시키기에 충분히 크다는 것이 분명하다. 공정 압력 0, 500, 1000 그리고 1500 bar의 조건에서 합성된 마그네타이트 나노 입자의 자화 값은 각각 64, 78, 75 그리고 72 emu/g인 것으로 측정되었는데, 결과적으로 합성된 마그네타이트 나노입자의 자화 값은 덩치 마그네타이트의 자화 값(92 emu/g)보다 훨씬 더 작다. Table I에서 볼 수 있듯이, 고압 균질화 과정을 거쳐 합성된 마그네타이트 나노입자의 경우에 입자 크기가 감소함에 따라 자화 값이 감소하게 된다. 일반적으로 마그네타이트 입자에 있어서 자화 감소의 원인은 입자 표면에서의 스핀 무질서나 스핀 기울어짐(canting)에 귀속되는데, 입자 크기가 더 작은 마그네타이트 입자는 표면 무질서 효과가 더 커져서 자기 모멘트를 감소시키게 된다[21, 22]. 한편으로, 고압 균질화 과정을 거치지 않은 채 합성된 마그네타이트 나노입자가 최소의 자화 값을 나타내는데, 이것은 FeOOH 상이 존재함으로써 자화가 감소되기 때문인 것으로 판단된다[9]. 특히, Fig. 4와 Table I에서 분명히 볼 수 있듯이, 공정 압력 0, 500 그리고 1000 bar의 조건에서 합성된 마그네타이트 나노입자는 잔류 자화와 보자력 값이 0이 아닌 준강자성체의 특성을 나타내지만, 공정 압력 1500 bar의 조건에서 합성된 마그네타이트 나노입자는 잔류 자화와 보자력 값이 0인 초상자성의 특성을 나타낸다.

#### IV. 결 론

고압 균질기를 사용하여 공정 압력을 변화시키면서 마그네타이트 나노입자를 합성한 후에 입자 크기 및 분포와 자기 특성을 X-선 회절법, TEM 분석 그리고 VSM을 이용하여 체계적으로 조사하였다. X-선 회절 측정 및 TEM 분석 결과로부터 고압 균질화 과정을 거쳐 합성된 마그네타이트 입자가 순수한 입방 스피넬 구조를 가지며, 평균 입자 크기는 21~24 nm로서 공정 압력에 따라 조절될 수 있다는 것을 알 수 있었다. 자기 이력 곡선의 측정 결과로부터 공정 압력 1500 bar의 조건에서 고압 균질화 과정을 거쳐 합성된 마그네타이트 나노입자가 상온에서 초상자성 특성을 나타내는 것으

로 밝혀졌다. 결과적으로 고압 균질화 과정을 거쳐 합성된 마그네타이트 나노입자가 나타내는 균일한 크기 분포 및 초상자성은 생명의학적 응용에 대한 적절성을 예증한다. 덧붙여, 고압 균질화 과정의 빠른 질차 덕분에 마그네타이트 나노입자의 대량 생산을 위한 이 과정의 대규모화도 가능할 것이다.

#### References

- [1] E. H. Kim, Y. K. Ahn, and H. S. Lee, *J. Alloys Compd.* **434**, 633 (2007).
- [2] M. Arruebo, R. Fernández-Pacheco, M. R. Ibarra, and J. Santamaría, *Nanotoday* **2**, 22 (2007).
- [3] A. Ito, M. Shinkai, H. Honda, and T. Kobayashi, *J. Biosci. Bioeng.* **100**, 1 (2005).
- [4] J. H. Cho, S. G. Ko, Y. K. Ahn, K. C. Song, and E. J. Choi, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9**, 779 (2009).
- [5] D. S. Mathew and R.-S. Juang, *Chem. Eng. J.* **129**, 51 (2007).
- [6] E. J. Choi, Y. K. Ahn, and E. J. Hahn, *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 2090 (2008).
- [7] A. H. Morrish and S. P. Yu, *J. Appl. Phys.* **26**, 1049 (1955).
- [8] J. Chen, F. Wang, K. Huang, Y. Liu, and S. Liu, *J. Alloys Compd.* **475**, 898 (2009).
- [9] H. Yan, J. Zhang, C. You, Z. Song, B. Yu, and Y. Shen, *Mater. Chem. Phys.* **113**, 46 (2009).
- [10] J. Murbe, A. Rechtenbach, and J. Topfer, *Mater. Chem. Phys.* **110**, 426 (2008).
- [11] R. Y. Hong, T. T. Pan, and H. Z. Li, *J. Magn. Magn. Mater.* **303**, 60 (2006).
- [12] Y. J. Suh, D. S. Kil, K. S. Chung, H. S. Lee, and H. Shao, *J. Magn.* **13**, 106 (2008).
- [13] K. Burapapadh, H. Takeuchi, and P. Sriamornsak, *Adv. Mater. Res.* **506**, 286 (2012).
- [14] J. H. Cho, T. Y. Kim, H. Y. Yun, and H. H. Kim, *Am. J. Res. Comm.* **2**, 168 (2014).
- [15] S. Krehula and S. Music, *Croat. Chem. Acta* **80**, 517 (2007).
- [16] Q. Shou, J. Cheng, L. Zhang, B. J. Nelson, and X. Zhang, *J. Solid State Chem.* **185**, 191 (2012).
- [17] R. Ahmadi, M. Malek, H. R. M. Hosseini, M. A. Shokrgozar, M. A. Oghabian, A. Masoudi, N. Gu, and Y. Zhang, *Mater. Chem. Phys.* **131**, 170 (2011).
- [18] M. C. Mascolo, Y. Pei, and T. A. Ring, *Materials* **6**, 5549

- (2013).
- [19] Z. Tang and L. Shi, *Eclat. Quím* **33**, 15 (2008).
- [20] S. W. Lee, J.-G. Lee, K. P. Chae, and S. Y. An, *J. Korean Magn. Soc.* **20**, 196 (2010).
- [21] X. Wen, J. Yang, B. He, and Z. Gu, *Curr. Appl. Phys.* **8**, 535 (2008).
- [22] Y. K. Ahn, E. J. Choi, S. Kim, and H. N. Ok, *Mater. Lett.* **50**, 47 (2001).