

Effect of Number of Nozzle Passes 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 7 May 2019, Received in final form 5 June 2019, Accepted 8 June 2019)

Magnetite nanoparticles were synthesized from $\text{Fe}(\text{OH})_2$ using a high pressure homogenizer without any dispersing agents and oxidant. The observed X-ray diffraction (XRD) patterns revealed that all the samples had the inverse spinel structure of magnetite nanoparticles. The average size of the synthesized magnetite particles was found to be controlled by the number of passes in the high pressure homogenizer nozzle. The average particle size estimated by the XRD and transmission electron microscopy (TEM) analysis ranged from 17 to 22 nm. Magnetic hysteresis measurements were performed using a vibrating sample magnetometer (VSM) to investigate the magnetic properties of the magnetite nanoparticles at room temperature, revealing the appearance of superparamagnetism in the magnetite nanoparticles synthesized through 1 to 3 passes at 1500 bar.

Keywords : magnetite, nanoparticle, superparamagnetism, high pressure homogenizer

고압 균질기의 노즐 통과 횟수가 마그네타이트 나노입자의 자기 특성에 미치는 영향

지성화 · 김현호

(주)일신오토클레이브, 대전시 유성구 탑탑동 835, 34026

김효진*

충남대학교 신소재공학과, 대전시 유성구 대학로 99, 34134

(2019년 5월 7일 받음, 2019년 6월 5일 최종수정본 받음, 2019년 6월 8일 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 노즐 통과 횟수의 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 17에서 22 nm에 이른다는 사실이 밝혀졌다. 시료진동형 자화율 측정기를 사용하여 상온에서 측정된 자기 이력 곡선으로부터 1,500 bar의 압력으로 1~3회 노즐을 통과한 공정 조건에서 합성된 마그네타이트 나노입자 시료가 초상자성 거동을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

주제어 : 마그네타이트, 나노입자, 초상자성, 고압 균질기

I. 서 론

최근에 자기 저장 매체와 자기 냉동 장치, 자기 공명 화상법 및 약물 전달체와 관련된 시장의 강력한 성장 잠재력 덕분에 마그네타이트(Fe_3O_4) 나노입자(nanoparticle)에 대한 관심이 점점 높아지고 있다. 더욱이, 최근 몇 년 동안에는 마그네타이트 나노입자가 나노 기술 및 나노-바이오 기술 분야에 응용하는 데 적합한지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-4]. 마그네타이트 나노입자가 이처럼 주목받는 주된 이유는 마그네타이트가 나노입자 크기로 작아지면 거시적 크기의 경우와는 다른 반전 한도, 자화, 차단 온도, 초상자성(superparamagnetism) 완화 현상, 스핀-캔팅(spin-canting) 구조에 의한 표면 효과 등의 새로운 특성을 나타내기 때문이다. 그런데 일반적으로 자성체 산화물 나노입자의 자기 특성은 나노입자의 크기 및 크기 분포의 균일성에 크게 의존하는 경향을 보이는 것으로 알려져 있다[5,6].

지금까지 공침(co-precipitation)법과 수열합성(hydrothermal synthesis)법, 마이크로에멀전(microemulsion)법, 볼-밀(ball-mill)법, 졸-겔(sol-gel)법을 비롯하여 다양한 방법이 마그네타이트 입자를 합성하는 데 시도되었다. 하지만 기존의 합성 방법들은 고온이 필요하거나, 반응시간이 길거나, 독성으로 인한 특별한 설비를 사용해야 하는 단점이 있다. 더욱이, 이런 합성 방법으로 만들어진 마그네타이트 나노입자는 비교적 우수하지 않은 결정성과 균일성을 나타내는 것으로 알려져 있다[7-10]. 최근에 기존 방법의 이런 단점을 보완하기 위한 새로운 합성 방법으로서 고압 균질기를 사용하는 방법이 제안되었다[11-14].

고압 균질기를 사용하여 마그네타이트 나노입자를 합성하는 경우에, 합성을 위한 시료를 미세 구멍 모듈에 투입하면 초고압이 발생하였다가 압력이 급속히 감소할 때에 초음속의 속력으로 빠르게 통과하게 되면서 합성에 필요한 온도와 압력, 에너지를 수 초 내에 얻게 된다. 본 실험에서 사용된 미세 구멍 모듈의 개략도를 Fig. 1에 나타내었는데, 여기서 미세 구멍 모듈은 경도가 강한 인조 다이아몬드 소재를 사용하여 제작한 후에 고압 반응실 내에 밀폐하였다[14]. 초음속으로 미세 구멍 모듈을 통과하는 유체가 발생시키는 난류로 인해 충돌 현상과 전단 현상, 공동 현상이 생성되면서 시료에 높은 에너지를 전달하게 된다. 공동 현상의 경우, 생성된 기포가 점점 커지다가 터지면서 순간적으로 5,000 K만큼 높은 발열 온도와 500 atm의 고압이 발생한 후에 10^9 K/s 속도로 급격히 냉각된다. 이때 수용액 공정의 경우에는 산화성 라디칼인 H^* , O^* , OH^* 등과 H_2O_2 , O_3 와 같은 분자들이 생성되는 화학적 변화도 나타난다. 따라서 미세 구멍 모듈을 통과할 때 발생하는 충돌, 전단, 공동 현상이 강한 기계적 효과

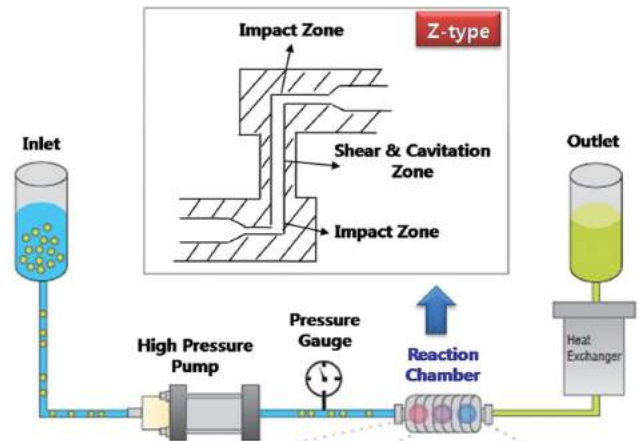


Fig. 1. (Color online) Schematic of the high pressure homogenizer with reaction chamber.

와 화학적 효과를 일으키기에 마그네타이트 나노입자를 균일하게 합성할 수 있게 된다[11-13].

이 논문에서는 분산제 및 산화제를 전혀 첨가하지 않은 채 고압 균질기를 사용하여 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 현탁액으로부터 마그네타이트 나노입자를 상온에서 합성하였다. 균질화 과정의 공정 압력을 1,500 bar로 일정하게 유지하는 조건에서 노즐 통과 횟수를 변화시키면서 합성된 마그네타이트 나노입자의 구조적 특성을 확인한 다음에 자기 특성에 미치는 노즐 통과 횟수의 영향을 체계적으로 조사하였다. 여기서 고압 균질화 과정을 거쳐 합성된 마그네타이트 나노입자가 균일한 크기 분포 및 초상자성을 나타냄을 밝힐 것이다.

II. 실험 방법

본 연구에서 고압 균질기를 사용한 마그네타이트 나노입자의 합성 과정은 다음과 같다. 출발 원료는 칸토 케미컬(Kanto Chemical)에서 구입한 염화제일철 4수화물($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 시약과 삼천 케미컬(Samchun Chemical)에서 구입한 수산화나트륨(NaOH) 시약을 사용하였는데, 시약의 등급은 특수 목적의 화학 시약 등급이었다. 먼저, 0.1몰의 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (100 ml, 0.01몰) 수용액과 0.85몰의 NaOH (30 ml, 0.0255몰) 수용액을 5분 동안 교반함으로써 수산화제일철 [$\text{Fe}(\text{OH})_2$] 침전물을 얻었다. 이렇게 얻어진 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 현탁액은 고압 균질기를 이용하여 1,500 bar의 입력 조건에서 1~5회까지 노즐 통과 횟수를 변화시키면서 균질화 과정을 거쳤다. 본 실험에서 사용된 고압 균질기는 내경 75 μm 의 미세 구멍 모듈(Z형)이 있는 반응실이 설치되었다. 한편으로, 초고압 공정 과정을 거치지 않은 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 현탁액은 마그네타이트 입자가 충분히 생성될 수 있도록 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 더욱이, 추가적으로 비교하기 위해 공동화 현상을 기반으로 합성하는

초음파화학(sonochemical) 방법을 이용하여 마그네타이트 현탁액을 만들었다. 마지막으로, 각기 다른 공정을 거쳐 만들어진 현탁액들을 다른 용기에 옮겨서 초순수(DI water)를 사용하여 여러 번 세척한 다음에 70°C의 오븐에서 건조시킴으로써 마그네타이트 나노입자를 얻었다. 마그네타이트 나노입자 합성 과정 중에 분산제 및 산화제는 전혀 사용하지 않았다.

합성된 시료의 결정 구조를 확인하기 위해 Cu-K α 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)를 이용하여 측정되었다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 2는 합성된 시료들에 대한 X-선 회절 패턴을 보여준다. 먼저, Fig. 2(a)는 초고압 공정을 거치지 않은 시료에 대한 X-선 회절 패턴을 나타내는데, 이 회절선들 중 21.1°, 40.3°, 53.8°의 각도(2 θ)에서 관측되는 회절선은 합성 과정의 중간 생성물인 FeOOH 상에서 기인한 것으로 판별되고 [15,16], 35.4°의 각도에서 관측되는 회절선은 역스피넬(inverse spinel) 마그네타이트(Fe $_3$ O $_4$) 상에서 비롯된 것으로 판별된다[17]. 한편으로, Fig. 2(b)는 고압 균질기를 사용하여 1,500 bar의 압력 조건에서 통과 횟수를 1, 3, 5회로 바꾸어 얻은 시료들에 대한 X-선 회절 패턴을 나타내는데, 이 경우에는 순수한 역스피넬 마그네타이트 상만을 갖는다는 사실을 알 수 있다. 여기서, 마그네타이트의 합성은 고압 균질화 과정 동안 공동 효과(cavitation effect)로 인하여 과산화수소(H $_2$ O $_2$)가 형성됨으로써 발생하는 부분적 산화에서 비롯되는 것으로 추정된다[18]: 3Fe(OH) $_2$ + H $_2$ O $_2$ \rightarrow Fe $_3$ O $_4$ ↓ + 4H $_2$ O. 그러므로 어떤 산화제도 첨가하지 않으면서도 고압 균질기를 사용하여 마그네타이트가 효과적으로 합성될 수 있다는 점이 밝혀진다.

합성된 마그네타이트 입자의 크기는 관측된 X-선 회절 결과로부터 쉐러(Scherrer) 공식을 이용하여 계산되었다. 공정 압력을 1,500 bar로 고정한 조건에서 0, 1, 3, 5회 노즐을 통과시켜 합성된 마그네타이트 입자의 평균 크기는 각각 26, 21, 19, 23 nm인 것으로 추산되었다. 여기서, 초고압 공정 시에 통과 횟수를 증가시키면 처음에는 입자 크기가 감소하다가 통과 횟수가 3회를 넘어서게 되면 오히려 입자 크기가 증가함을 알 수 있다. 합성 입자의 크기가 핵 생성 속도와 성장 속도에 의존한다는 사실을 감안하면[19,20], 1,500 bar의 초고압 조건에서 통과 횟수를 1~3회로 증가함에 따라 핵 생

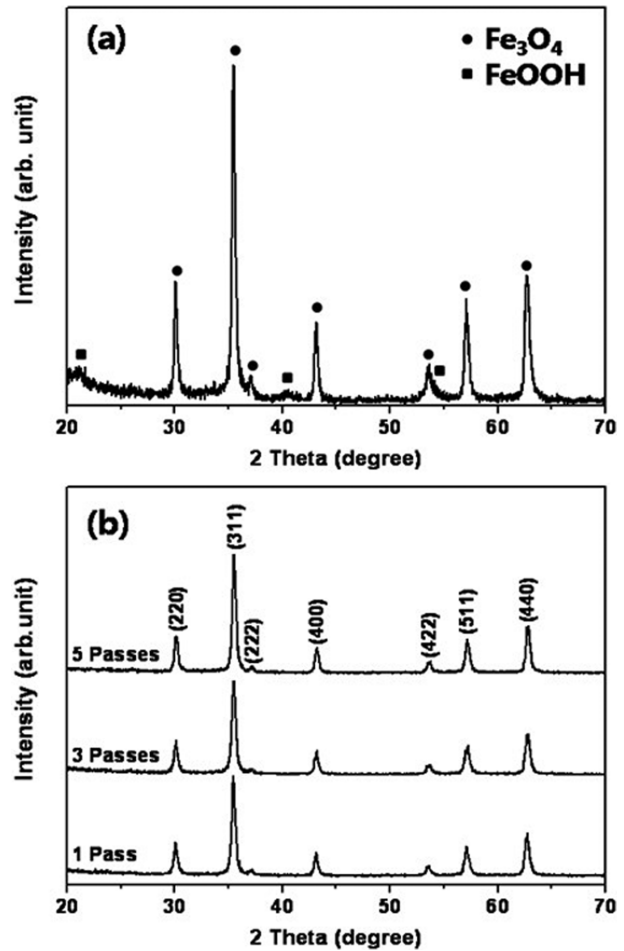


Fig. 2. XRD patterns of the magnetite nanoparticles synthesized by high pressure homogenization method: (a) for 0 pass (non-high pressure homogenization) and (b) for various numbers of passes.

성 속도가 가속되어 더 작은 입자가 만들어지고, 반대로 통과 횟수를 5회로 증가하면 성장 속도가 증가하여 입자 크기가 커진다고 추정된다.

Fig. 3은 합성된 마그네타이트 나노입자에 대한 TEM 영상을 보여준다. 초음파화학 공정 과정으로 합성된 마그네타이트 나노입자에 대한 TEM 영상[Fig. 3(a)]과 초고압 균질화 과정을 거치지 않은 채 1시간 동안 교반 과정을 거쳐 합성된 마그네타이트 나노입자에 대한 TEM 영상[Fig. 3(b)], 그리고 1,500 bar의 압력 조건에서 통과 횟수를 1, 3, 5회로 변화시켜면서 합성된 마그네타이트 나노입자에 대한 TEM 영상[Fig. 3(c), (d), (e)]이 제시되어 있다. Fig. 3(a)와 (b)에서 분명히 알 수 있듯이, 초음파화학 방법과 단순한 교반 방법을 거쳐 합성된 시료는 중간생성물인 FeOOH 상이 균일하지 않고 불규칙한 구체 모양과 막대 모양으로 존재하는 것으로 판명되었다. 한편으로, Fig. 3(c), (d), (e)에서 명백히 볼 수 있듯이, 초고압 공정 과정을 거쳐 합성된 마그네타이트 나노입자는 대

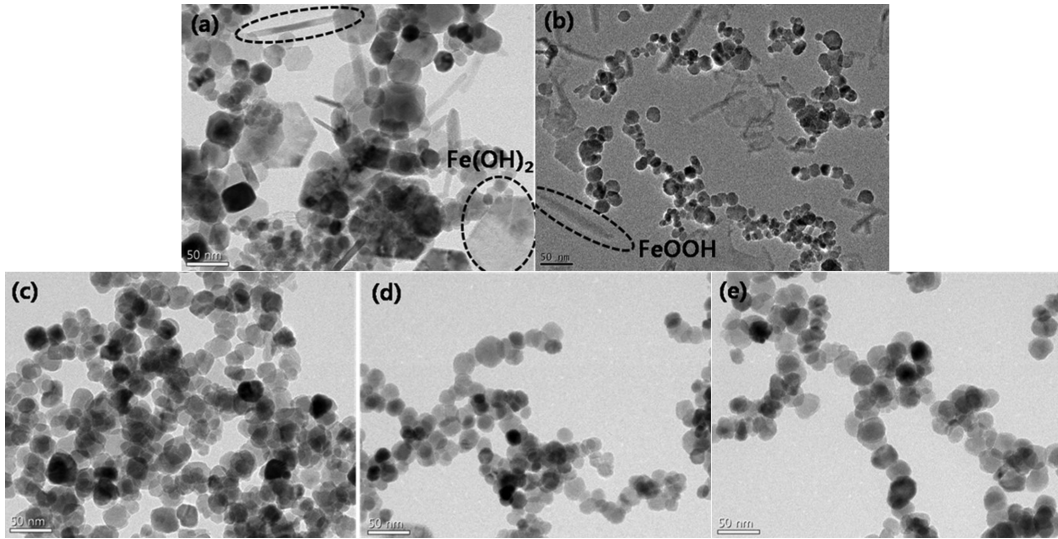


Fig. 3. TEM images of the magnetite nanoparticles synthesized by (a) sonochemical method, (b) non-high pressure homogenization (0 pass), and high-pressure homogenization method for (c) 1 pass, (d) 3 passes and (e) 5 passes at 1,500 bar.

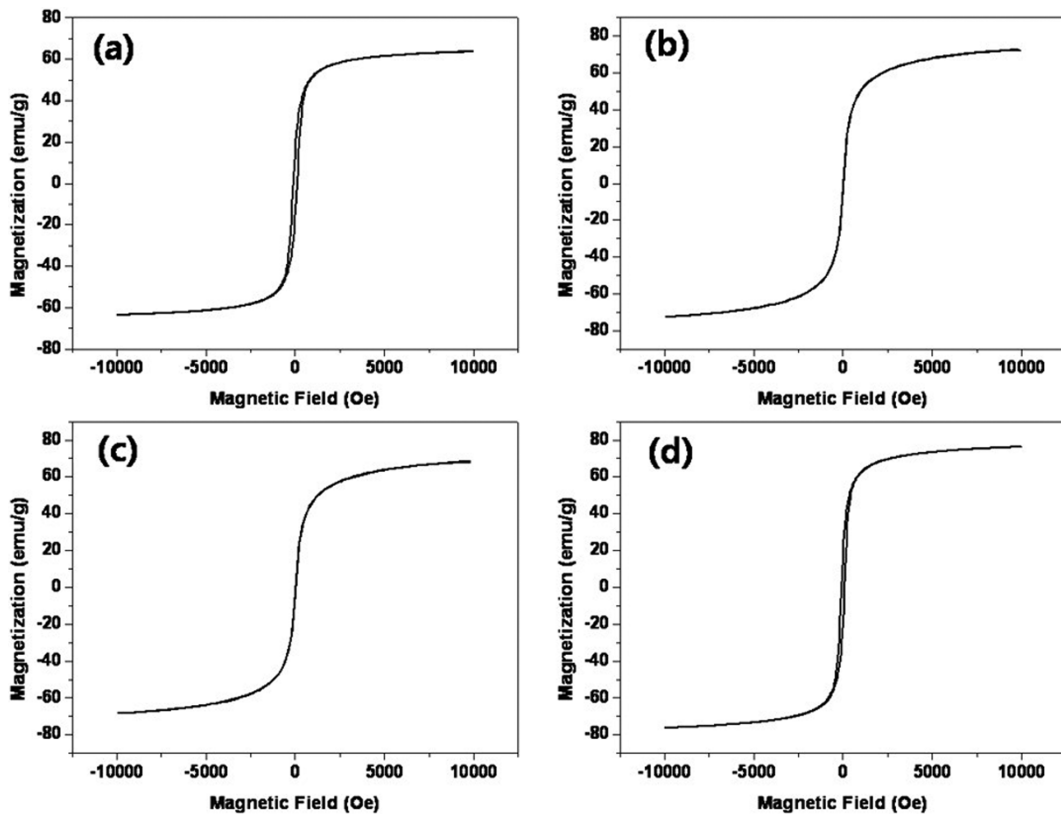


Fig. 4. Room temperature magnetization vs applied magnetic field curves of the magnetite nanoparticles synthesized through high-pressure homogenization for (a) 0 pass, (b) 1 pass, (c) 3 passes and (d) 5 passes at 1,500 bar.

부분 크기가 균일한 구체 모양을 가지고, 게다가 1,500 bar의 압력 조건에서 통과 횟수가 1, 3, 5회로 증가함에 따라 평균 입자 크기가 각각 20, 17, 22 nm인 것으로 추산되었는데, 이런 TEM 분석 결과는 X-선 회절 분석에서 얻어진 결과와

경향성이 잘 일치한다.

1,500 bar의 초고압을 이용하여 합성된 마그네타이트 나노입자의 초상자성 특성의 존재 여부를 확인하기 위해 VSM을 이용하여 상온에서 외부 자기장을 10 kOe까지 인가하면서 자

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

	Average particle size (nm)		Magnetic property ^{b)}			Phase
	XRD ^{a)}	TEM	Magnetization (emu/g)	Coercivity (Oe)	Retentivity (emu/g)	
0 pass	26	-	64	125	17	FeOOH, Fe(OH) _x Fe ₃ O ₄
500 pass	21	20	72	-	-	Fe ₃ O ₄ cubic Spinel
1,000 pass	19	17	67	-	-	Fe ₃ O ₄ cubic Spinel
1,500 pass	23	22	76	82	19	Fe ₃ O ₄ cubic Spinel

^{a)}The particle size was calculated from the values of FWHM at the diffraction peak of 35.4° for Fe₃O₄.

^{b)}Magnetic properties were determined by VSM.

기 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 값이 0이어야 한다[21].

초고압 균질화 과정을 거치지 않은 채 합성된 마그네타이트 나노입자(0 pass 시료)에 대한 자기 이력 곡선[Fig. 4(a)]과 1,500 bar의 압력 조건에서 통과 횟수를 1, 3, 5회로 각각 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 자기장이 합성된 마그네타이트 나노입자의 자화를 포화시키기에 충분히 크다는 것이 분명하다.

Table I에서 볼 수 있듯이, 1,500 bar의 초고압 조건에서 통과 횟수를 0, 1, 3, 5회로 변화시키면서 합성된 마그네타이트 나노입자의 최대 자화값은 각각 64, 72, 67, 76 emu/g인 것으로 측정되었는데, 요컨대 합성된 마그네타이트 나노입자의 자화 값은 덩치 마그네타이트의 자화 값(92 emu/g)보다 훨씬 더 작다. 또한, Table I에서 확인할 수 있듯이, 초고압 균질화 과정을 거쳐 합성된 마그네타이트 나노입자의 경우 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[22,23]. 한편으로, 고압 균질화 과정을 거치지 않은 채 합성된 마그네타이트 나노입자가 최소의 자화 값을 나타내는데, 이것은 FeOOH 상이 존재함으로써 자화가 감소되기 때문인 것으로 판단된다[9]. 더욱이, 합성된 마그네타이트 나노입자의 크기가 감소함에 따라 보자력이 감소되는 현상은 단일 도메인의 경우에 나타나게 되는데, Morrish와 Yu는 마그네타이트 나노입자의 크기가 50 nm 이하인 경우에는 단일 도메인을 형성함

을 입증하였다[24]. Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 1,500 bar의 초고압 균질화 공정 과정에서 통과 횟수가 1회와 3회로 합성된 마그네타이트 나노입자가 잔류 자화와 보자력 값이 0인 초상자성의 특성을 나타낸다는 사실이 확인되었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 산화제나 분산제를 사용하지 않은 새로운 초고압 합성 공정을 통하여 마그네타이트 나노입자를 합성하였다. 1,500 bar의 압력 조건에서 균질기의 노즐 통과 횟수를 변화시키면서 마그네타이트 나노입자를 합성하였는데, 결과적으로 통과 횟수에 따른 평균 입자 크기는 통과 횟수가 3회에 도달할 때까지는 감소하다가 통과 횟수가 늘어나면서 증가하였다. 1,500 bar의 초고압 조건에서 합성된 마그네타이트 나노입자는 규칙적인 구체 모양을 나타낸다는 점이 확인되었고, 게다가 자기 이력 곡선의 측정 결과로부터 마그네타이트 최대 자화 값은 67~76 emu/g으로 노즐 통과 횟수에 따라 조절될 수 있다는 점도 알 수 있었다. 특히, 1,500 bar의 압력 조건에서 노즐을 1~3회 통과시킴으로써 합성된 마그네타이트 나노입자가 상온에서 초상자성 특성을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 결과적으로, 초고압 균질화 공정을 거쳐 합성된 마그네타이트 나노입자는 균일한 입자 크기 및 입자 분포와 초상자성을 나타내기에 MRI 조영제나 자성 유체, 약물 전달 시스템 등의 산업 분야에 적절히 적용할 수 있을 것으로 판단된다. 덧붙여, 초고압 균질화 공정의 빠른 절차 덕분에 공정의 대규모화를 통한 마그네타이트 나노입자의 대량 생산도 가능할 것이다.

References

[1] A. Ito, M. Shinkai, H. Honda, and T. Kobayashi, *J. Biosci. Bioeng.* **100**, 1 (2005).
 [2] F. Dang, N. Enomoto, J. Hojo, and K. Enpuku, *Ultrason.*

- Sonochem. **16**, 649 (2009).
- [3] J. H. Cho, S. G. Ko, Y. K. Ahn, K. C. Song, and E. J. Choi, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9**, 779 (2009).
- [4] T. Kinoshita, S. Seino, H. Maruyama, Y. Otome, K. Okitsu, T. Nakayama, K. Niihara, T. Nakagawa, and T. A. Yamamoto, *J. Alloys Compd.* **365**, 281 (2004).
- [5] E. J. Choi, Y. K. Ahn, and E. J. Hahn, *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 2090 (2008).
- [6] Y. J. Suh, D. S. Kil, K. S. Chung, H. S. Lee, and H. Shao, *J. Magn.* **13**, 106 (2008).
- [7] J. Park, K. An, Y. Hwang, J. E. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, and T. Hyeon, *Nat. Mater.* **3**, 891 (2004).
- [8] C. R. Lin, Y. M. Chu, and S. C. Wang, *Mater. Lett.* **60**, 447 (2006).
- [9] H. Yan, J. Zhang, C. You, Z. Song, B. Yu, and Y. Shen, *Mater. Chem. Phys.* **113**, 46 (2009).
- [10] S. D. Shenoy, P. A. Joy, and M. R. Anantharaman, *J. Magn. Mater.* **269**, 217 (2004).
- [11] K. Burapapadh, H. Takeuchi, and P. Sriamornsak, *Adv. Mater. Res.* **506**, 286 (2012).
- [12] A. A. Nagi, A. Rasedee, I. Siddig, and B. Ahmad, *Am. J. Pharm. Toxicol.* **3**, 219 (2008).
- [13] J. H. Cho, T. Y. Kim, H. Y. Yun, and H. H. Kim, *Am. J. Res. Comm.* **4**, 168 (2014).
- [14] S. H. Ji, H. H. Kim, and H. Kim, *J. Korean Magn. Soc.* **26**, 190 (2016).
- [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] J. Chen, F. Wang, K. Huang, Y. Liu, and S. Liu, *J. Alloys Compd.* **475**, 898 (2009).
- [19] M. C. Mascolo, Y. Pei, and T. A. Ring, *Materials* **6**, 5549 (2013).
- [20] Z. Tang and L. Shi, *Eclet. Quím.* **33**, 15 (2008).
- [21] S. W. Lee, J.-G. Lee, K. P. Chae, and S. Y. An, *J. Korean Magn. Soc.* **20**, 196 (2010).
- [22] X. Wen, J. Yang, B. He, and Z. Gu, *Curr. Appl. Phys.* **8**, 535 (2008).
- [23] Y. K. Ahn, E. J. Choi, S. Kim, and H. N. Ok, *Mater. Lett.* **50**, 47 (2001).
- [24] A. H. Morrish and S. P. Yu, *J. Appl. Phys.* **26**, 1049 (1955).