

온열치료용 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 나노복합입자의 제조와 특성

유지훈[†] · 이창우* · 이재성* · 좌용호** · H. Hofmann***

한국기계연구원 재료기술연구소 나노분말재료그룹

*한양대학교 재료화학공학과

**한양대학교 신소재공학과

***스위스 연방 로잔 공대 (EPFL)

Synthesis and Characterization of $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Nanocomposite Particles for Hyperthermia

Ji-Hun Yu, Chang-Woo Lee*, Jai-Sung Lee*, Yong-Ho Choa** and Heinrich Hofmann***

Department of Materials Technology, Korea Institute of Machinery and Materials, Korea

*Division of Materials and Chemical Engineering, Hanyang University, Korea

**Department of Advanced Materials Engineering, Hanyang University, Korea

***Swiss Federal Institute of Technology at Lausanne(EPFL), Switzerland

(2003년 8월 6일 받음, 2003년 9월 4일 최종수정본 받음)

Abstract The magnetic heating effect of SiO_2 coated $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposite particle due to magnetic relaxational loss of superparamagnetic regime was investigated by measuring the generated heat from nanocomposite particles in alternative applied magnetic fields. The commercial $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles were coated by SiO_2 in water solution with TEOS and the synthesized nanocomposite powders and its magnetic properties were characterized and compared with the raw $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. The 10~30 nm sized $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles were coated by 5 nm thickness of amorphous SiO_2 film. The nanocomposite particle has very low Mr and Hc value showing superparamagnetic behavior. The magnetic heating effect of nanocomposite particle on surface coating phase of SiO_2 was discussed in terms of superparamagnetic behaviors of each particles, and their potential for hyperthermia application was evaluated.

Key words nanoparticle, hyperthermia, magnetic relaxation loss, superparamagnetism

1. 서 론

최근 융합기술(fusion technology)에 대한 전세계적 관심의 증대와 아울러, 나노기술과 바이오기술을 조합한 나노바이오기술(nanobiotechnology)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 나노기술을 이용한 바이오기술 분야의 응용은 단백질 분리정제와 같은 생물화학 공정뿐만 아니라, 질병 진단 및 치료분야에서도 폭넓게 응용될 수 있다. 그중에서 자성재료를 이용한 온열치료(hyperthermia)는 최근에 크게 관심이 집중되고 있는 분야이다.

온열치료는 신체에 고온의 열을 가하여 질병을 치료하는 기술이다. 신체 조직이 41~45°C 정도의 열에 노출될 경우, 종양과 같이 열에 민감한 조직은 쉽게 손상을 받는다. 종양조직은 가열되면 종양조직의 복잡한 맥관구조 때문에 혈액순환이 저하되어 조직내부가 산성화, 저산소화, 영양부족 상태로 변환된다. 뿐만 아니라 종양조직의 맥관구조는 정상조직보다 구조적으로 열을 적게 발산하므로 온열치료에 의해 더 많은 손상을 입게 된다.

자성체를 이용한 온열치료는 기본적으로 외부 인가자장 하에서 자성물질의 자기손실을 열로 변환하여 그 열을 온열치료에 이용하는 것이다.¹⁾ 자기손실은 크게 강자성(ferromagnetism) 물질의 자기이력손실(magnetic hysteresis loss)^{2,3)}과 초상자성(superparamagnetism) 물질의 완화손실(relaxation loss)^{4,5)}로 구분된다. 일반적으로 강자성 물질은 자기모멘트 재배열(reorientation)에 대한 높은 에너지 벽(energy barrier)을 가지고 있어 상대적으로 높은 인가자장이 요구된다. 그러나 높은 외부 자장은 인체에 매우 유해하므로 실제 온열치료시에는 외부자장의 감소가 요구된다. 외부자장을 감소시키기 위해서는 자기모멘트 재배열에 대한 에너지를 낮추어야 하는데, 이는 자성물질의 입자감소를 통해 얻을 수 있다. 그러나 자성체의 입자가 감소하면 잔류자화와 보자력이 점차 작아져 0이 되는 초상자성을 가지게 된다. 즉 입도가 아주 작은 자성체에서는 자기이력에 의한 손실을 유도할 수 없게 되어 이력손실이 발생하지 않는다. 이 경우에는 초상자성 물질의 완화손실에 의해 열이 발생하는데 이에 대해서는 다음 장에서 기술하도록 하겠다.

본 연구에서는 초상자성 특성을 갖는 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노분

[†]E-Mail : jhyu01@kmail.kimm.re.kr

말입자를 이용한 온열치료 효과에 대해 조사하였다. 특히 인체적합성을 위해 SiO_2 가 코팅된 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노분말을 제조하고 이를 이용하여 인가자장 하에서의 발열특성을 분석함으로써 제조된 분말의 온열치료 응용가능성에 대해 논하고자 한다.

2. 자기손실을 이용한 온열치료

최근 초상자성체에서도 충분한 자기손실에 의한 자기 발열이 관찰되고 있다.^{6,7)} 외부자장 내에서 초상자성 물질의 자기발열은 두 가지 손실과정에 의해 일어난다. 첫째는 자화 재배열에 의한 손실⁴⁾이고 둘째는 낮은 점도를 갖는 기지상 내에서의 자성입자의 회전에 의한 마찰 손실⁵⁾이 그것이다. 외부의 자장은 재료내에 에너지를 공급하여 자화 모멘트가 자기배열의 에너지 벽을 극복하여 재배열한다. 이 공급된 에너지는 자성입자 모멘트가 평형 배열로 완화된 때 다시 열로 방출된다. 이러한 기구에 의해 일어나는 손실을 Néel 완화손실이라 하며, 완화된 때까지 걸리는 시간인 완화시간, τ_N 은 다음과 같이 표현된다.⁴⁾

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{CV}{k_B T}\right) \quad (1)$$

여기서 C 는 자기이방성 상수, V 는 입자부피, k_B 는 Boltzmann 상수 그리고 T 는 절대온도이다. 입자의 크기가 작아질수록 τ_N 은 짧아지며, 이 경우 자성입자는 초상자성 거동을 나타낸다. 또한 τ_N 은 자성입자의 초상자성 완화손실에 따른 발열효과를 나타내는 power loss(P)에 아래와 같이 반비례 관계를 갖는다. 즉 입자가 작아져 τ_N 이 감소하면 완화손실이 커져 발열효과가 증대한다.^{8,9)}

$$P = \frac{(mH\omega\tau)^2}{[2\tau kTV(1 + \omega^2\tau^2)]} \quad (2)$$

여기서 m 은 자기모멘트, H 는 인가 자기장의 세기, ω 는 인가 주파수이다. 식에서와 같이 P 는 입자가 작을수록, 완화시간이 짧을수록 그리고 인가주파수가 커질수록 증가한다.

또한 자성유체와 같이 낮은 점도를 갖는 기지상 내에서 자성입자의 Brownian 회전움직임에 의해 손실이 발생하기도 한다. 이 경우 자성입자 재배열에 대한 에너지 벽은 유체 내에서의 회전 마찰에 의해 결정되며, 이 기구에 의한 손실을 Brown 손실이라 하고, 다음과 같이 표현된다.⁵⁾

$$\tau_B = 8\pi\eta r_h^3/k_B T \quad (3)$$

여기서 η 는 기지상의 점성도, r 은 입자 반경이다. 이 식에서도 기지상의 점성도가 낮고 입자크기가 작을수록 완화시간 τ_B 가 감소하여 초상자성 거동을 나타낸다. 일

반적으로 초상자성의 완화손실은 상기 두 기구에 의해 발생하며, 두 기구 중에서 짧은 완화시간을 갖는 기구에 주도적으로 영향을 받는다. 그러나 두 기구에 의한 P 를 직접적으로 측정하는 것은 불가능하다. 따라서 실험적으로 측정 가능한 발열온도를 측정 후 이를 P 로 환산하여 자성입자의 손실효과를 간접적으로 예측할 수 있다. 이는 결과 및 고찰 부분에서 다시 언급되어질 것이다.

3. 실험 방법

3.1 SiO_2 코팅된 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노분말의 제조

본 연구에 사용된 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노분말은 Nanophase Technologies사 제품(NanoTek Iron Oxide)으로, 입도는 19~38 nm이며, 19~60 m^2/g 의 비표면적을 가진다. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노분말 1 g을 400 ml 증류수에 넣고 30분간 분산시킨 후, tetraethylorthosilicate (TEOS, Sigma-Aldrich Co., 99.9%) 40 ml를 마이크로 펌프를 이용해 분당 0.4 ml의 속도로 주입속도로 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노분말이 분산된 증류수 혼합액에 주입하였다. 혼합액은 상온에서 1주일 간 시효 처리한 후, 100 mesh 체를 이용하여 체질함으로써 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말 표면에 SiO_2 가 코팅된 복합분말을 제조하였다.

제조된 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 나노복합분말은 XRD (Philips Co, PW1730, 1.5406 Å Cu target)를 이용하여 상분석과 평균결정입도를 분석하였으며, 미세구조는 TEM (JEOL, JEM-2010)을 이용하여 관찰하였다. 또한 SiO_2 와 Fe_2O_3 의 성분비는 TEM-EDS를 이용하여 분석하였다. 또한 VSM (Lakeshore Co., 7300 series)을 이용하여 상온(300 K)에서 자성특성을 분석하였다.

3.2. $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노복합분말의 자기발열 특성 분석

제조된 $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노복합분말의 자기발열 특성분석은 다음과 같이 수행되었다. Fig. 1에 본 연구에 사용된 자성나노입자의 발열측정 장치를 나타내었다. 장치는 교류전기를 공급하는 전원공급부, 20~180 kHz의 사인파형 전기신호를 발생시키는 합수발생부, 자기손실을 발생시키는 유도자기 발생 코일부, 시편의 온도를 측정하는 온도측정장치로 구성되어 있으며, 측정된 자료는 PC에 기

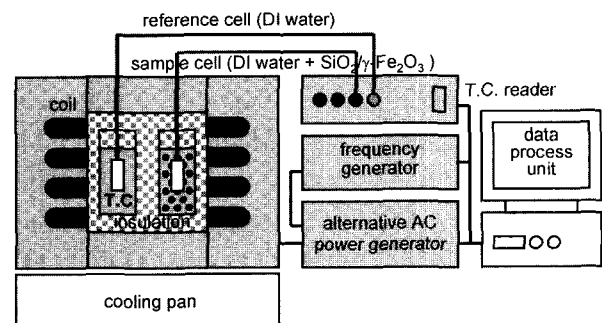


Fig. 1. Schematic diagram for the measurement system of generated heat from magnetic nanoparticles.

록 및 저장된다. 본 연구에서는 인가자장을 6 mT로 고정하였으며, 인가주파수는 40, 60, 80, 100, 120 그리고 140 kHz로 변화시켰다. 계량된 일정 양의 SiO₂/Fe₂O₃ 나노복합분말 0.457 g을 직경 1 cm의 실린더형 유리병에 넣고 증류수를 채운 후, 단일재로 채워진 코일 내부에 위치시켰다. 기준시편에는 동일한 양의 증류수만을 채운 후 함께 코일 내부에 위치시켰고, 두 유리병 시편내부에 열전대를 삽입하여 각 시편의 발열온도를 측정하였다. 발열온도는 자성분말을 포함한 시편과 기준시편과의 온도차(ΔT)로 측정하였다. 또한 비교를 위해 0.014, 0.05 그리고 0.1 g으로 계량된 순수한 γ-Fe₂O₃ 나노분말에 대해서도 동일한 방법으로 발열온도를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말의 특성

제조된 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노분말에 대해 XRD로 측정된 X-선 회절패턴(Fig. 2(a))을 γ-Fe₂O₃ 원료분말(Fig. 2(b))과 비교하여 나타내었다. Fig. 2의 (a)에서 제조된 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말은 결정질 γ-Fe₂O₃ 상과 함께 비정질 SiO₂ 상이 함께 관찰되고 있다. γ-Fe₂O₃ 상의 주피크에 대해 Scherrer 공식을 이용하여 계산한 평균결정크기는 약 20 nm인 것으로 나타났다. 즉 평균 20 nm 크기를 갖는 γ-Fe₂O₃ 나노입자는 비정질 SiO₂와 함께 복합되어 존재하고 있음을 알 수 있다. 반면 원료분말인 순수한 γ-Fe₂O₃ 나노입자 회절패턴(Fig. 2(b))에서는 결정질 γ-Fe₂O₃ 상만이 관찰되고 있다.

제조된 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말에 대해 TEM으로 관찰한 미세구조를 Fig. 3에 나타내었다. SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말의 미세구조는 내부의 γ-Fe₂O₃ 나노분말입자를 비정질 SiO₂가 감싸고 있는 core/shell 복합구조를 가지고 있는 것으로 나타났다. 내부의 γ-Fe₂O₃ 입자는 약 10~30 nm 크기를 가지고 있으며, 그 표면을 5 nm 두께의 SiO₂가 덮고 있는, 이른바 SiO₂ 코팅된 γ-Fe₂O₃ 나노복합 형태인 것을 고배율 TEM 관찰 결과에서 알 수 있다. SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말에서 각 상의 양을 조

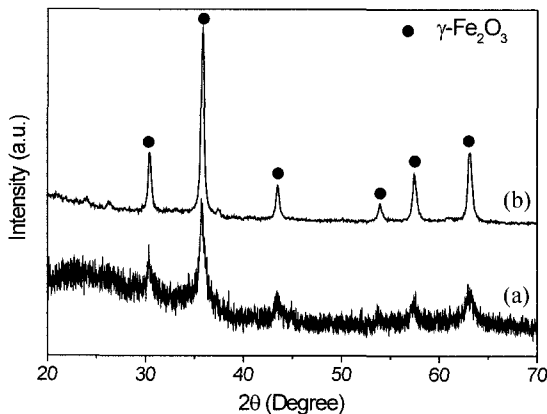


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for (a) SiO₂/γ-Fe₂O₃ nanocomposite particle and (b) γ-Fe₂O₃ nanoparticles.

사하기 위해 TEM-EDS로 성분 분석한 결과, Fe와 Si의 성분비는 원자비율로 21:79인 것으로 나타났다. 이 성분비율을 이용하여 계산된 γ-Fe₂O₃와 SiO₂ 각 상의 질량분율은 10 wt%의 Fe₂O₃와 90 wt%의 SiO₂로 이루어져 있는 것으로 분석되었다.

Fig. 4는 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말에 대해 VSM을 이용하여 측정한 자기이력곡선(Fig. 4(a))을 원료분말인 γ-Fe₂O₃ 나노분말(Fig. 4(b))과 비교하여 나타내었고, 각 자성 특성값을 Table 1에 요약하여 나타내었다. SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말의 포화자화(Ms) 값은 3.6 emu/g으로 비교시편인 γ-Fe₂O₃의 Ms인 32.1 emu/g에 비해 약 10분의 1 정도의 값을 갖는 것으로 나타났다. 이는 SiO₂/γ-

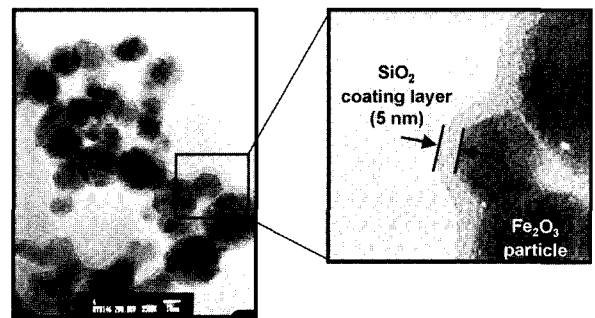


Fig. 3. TEM micrographs of SiO₂/γ-Fe₂O₃ nanocomposite particle.

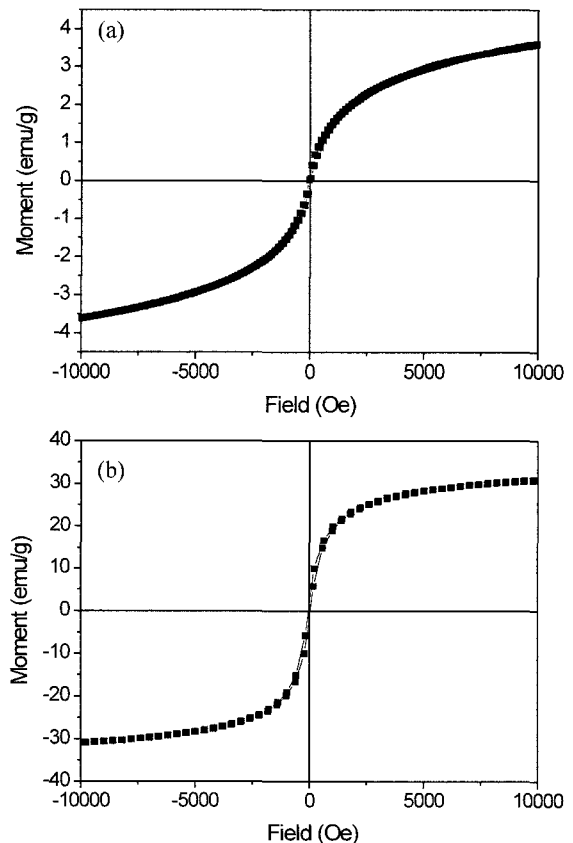


Fig. 4. Magnetic hysteresis loops for (a) SiO₂/γ-Fe₂O₃ nanocomposite particle and (b) γ-Fe₂O₃ nanoparticles.

Table 1. Magnetic properties of SiO₂/γ-Fe₂O₃ nanocomposite and γ-Fe₂O₃ nanosized particles.

	Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Mr (emu/g)	Contents of γ-Fe ₂ O ₃ (wt.%)
SiO ₂ /γ-Fe ₂ O ₃	3.6	34.6	0.118	10
γ-Fe ₂ O ₃	32.1	37.9	1.51	100

Fe₂O₃ 나노복합분말에 다량의 SiO₂가 공존하고 있기 때문이다. 이러한 결과는 앞서 TEM-EDS로 측정된 각 상분을 결과에서 γ-Fe₂O₃의 질량분율이 10% 정도로 나타난 결과와 비교적 잘 일치한다.

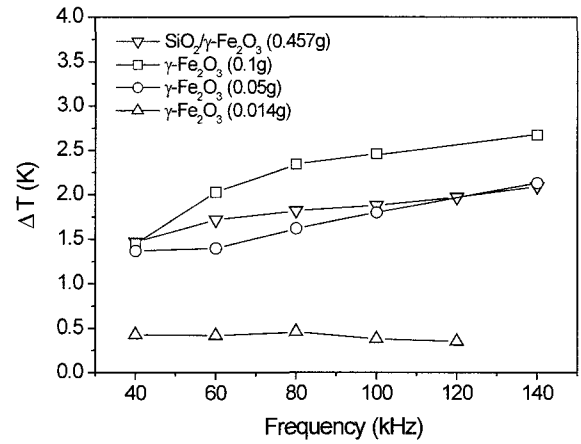
SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말의 보자력(Hc)은 34.6 Oe로써 순수한 γ-Fe₂O₃ 나노분말의 Hc (37.9 Oe)와 비슷한 값을 갖는 것으로 나타났다. 이 값들은 γ-Fe₂O₃ 벌크의 Hc인 250~300 Oe에 비해 매우 낮은 값이다. 이는 γ-Fe₂O₃ 나노분말이 등축의 미세한 크기를 갖기 때문인 것으로, 입자의 형상이방성(anisotropy of the particle shape)과 결정축의 불규칙(disorder of the crystallographic axis)에 의한 결과로 판단된다.¹⁰⁾

또한 자성특성 결과에서 재미있는 결과는, SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말이 제로자장에서 갖는 자화값인 잔류자화(Mr)는 0.118 emu/g으로서 매우 낮은 값을 갖는다는 것이며, 이는 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노분말이 상온에서 거의 초상자성 거동을 보이고 있음을 의미한다. 이러한 결과는 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말에서 γ-Fe₂O₃ 나노분말이 매우 미세한 크기로 이루어져 있음과 동시에, SiO₂에 의해 고르게 코팅됨으로서 γ-Fe₂O₃ 나노분말끼리 자기적 상호작용이 없도록 균질 분산되어 있기 때문이다.

상기한 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말의 낮은 보자력과 잔류자화 결과는 우수한 초상자성 특성을 가지는 것으로 나타났다. 이는 γ-Fe₂O₃ 나노분말의 완화손실에 의한 자기발열 특성에도 크게 영향을 미칠 것으로 판단된다.

4.2. SiO₂/γ-Fe₂O₃의 자기발열특성

Fig. 5의 발열 측정장치를 이용하여 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말 시편과 비교시편과의 발열온도차(ΔT)를 측정된 결과이다. 그림에서와 같이 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말과 순수한 γ-Fe₂O₃ 나노분말 시편에서는 분말의 양과 인가 주파수가 증가할수록 ΔT가 증가하는 것으로 나타났다. 단 순수한 γ-Fe₂O₃ 나노분말의 경우, 분말 양이 극히 적은 0.014 g 시편에서는 인가주파수에 따른 ΔT의 변화가 관찰되지 않았다. 이는 측정시편에서의 γ-Fe₂O₃ 나노분말의 상대적 농도가 매우 낮아 발열 양이 전체 계의 온도증가에 크게 영향을 줄 수 없기 때문이다. 따라서 실제 온열치료에서는 발열특성을 나타내는 최소한의 γ-Fe₂O₃ 나노분말의 양보다 많은 양이 필요함을 알 수 있다. 0.1g의 순수한 γ-Fe₂O₃ 시편이 0.05g의 시편보다 높은 ΔT를 나타내는 것으로 나타났다. 이는 γ-Fe₂O₃ 양이 증가할수록 발열에 기여하는 γ-Fe₂O₃의 농도가 증가하기 때문이다. 반면 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 분말시편의 경우 0.05g의 γ-Fe₂O₃ 시편과 비슷한 ΔT 값을 나타내는 것으로 나타났다. 상기 TEM-EDS 결과에서 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복

**Fig. 5.** Generated heats (ΔT) from magnetic nanoparticles as a function of alternative frequency under 6 mT of applied magnetic field.

합분말에서 γ-Fe₂O₃ 나노분말의 분율이 약 10%였던 점을 감안하면, 자기발열특성을 나타내는 γ-Fe₂O₃ 나노분말의 양은 약 0.0457 g으로 0.05 g γ-Fe₂O₃ 시편과 비슷한 질량의 γ-Fe₂O₃ 나노분말이 포함되어 있다. 따라서 γ-Fe₂O₃ 나노분말의 양에 의존하는 ΔT는 거의 비슷한 값을 가지는 것으로 판단된다. 또한 각 시편에서 ΔT는 인가주파수의 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 이는 식 (2)에서 자성입자의 power loss(P)가 인가 주파수(ω)에 비례하여 증가하기 때문이다.^{8,9)} 즉 주파수가 증가할수록 power loss가 증가하므로 자기손실에 따른 발열량이 증가하므로 최종적인 ΔT가 증가한 것이다.

한편 상기의 방법으로 측정된 ΔT는 측정 시편의 전체 계의 발열에 대한 외형적 평가에 불과하다. 즉 측정된 ΔT는 자성분말의 양과 미세구조에 따른 자기적 특성 그리고 각 성분의 열전도율에 대한 구체적인 정보를 주지 못한다. 따라서 자성분말의 완화손실에 따른 발열특성을 살펴보기 위해서 ΔT는 재평가되어야 할 필요가 있다. 완화손실에 따른 발열특성을 의미하는 P_i는 다음과 같이 ΔT의 함수로 나타낼 수 있다. 이는 측정된 ΔT에 대해 각 성분의 열전도율과 측정용 시편 전체 계의 치수를 고려한 값으로 순수한 분말의 양과 미세구조에 따른 자기적 특성을 포함시키는 물리적 의미를 가지고 있으며, 앞서 이론적 배경에서 기술한 P에 가장 근접한 수치이다.

$$P_i = \frac{8 \cdot \lambda_{\text{eff}} \cdot \Delta T_{\text{max}} \cdot V_V}{r^2} \quad (4)$$

여기서 V_V는 측정시편 유리병의 전체용적을 나타내며, r은 유리병의 내부 반경이다. λ_{eff}는 측정하는 시편 전체

의 유효 열전도도로서 각 성분의 열전도도의 합을 각 성분의 분율로 나눈 값이다. 식 (4)는 Fig. 1의 측정장치의 시편 계에 대해 발생한 열의 전달속도식으로부터 유도되었으며, 계산을 위해 정상상태 원통 흐름조건(steady state radial flow) 하에서 해를 구하였다.

또한 P_i는 복합분말 전체에 대한 손실 값이므로 순수한 γ-Fe₂O₃ 나노분말에 대한 손실 값을 구하기 위해서는 복합분말의 전체 P_i에서 γ-Fe₂O₃ 나노분말의 질량분율만큼에 해당하는 손실 값으로 환산하여야 한다. 이른바 specific adsorption rate (이하 SAR)라는 이 수치는 복합분말에서 순수한 γ-Fe₂O₃ 나노분말 자체의 완화손실에 따른 발열특성을 의미하는 물리적이 수치로서 재료공학적인 관점에서 초점을 두고 재료설계를 하여야 할 중요한 인자이다. 순수한 γ-Fe₂O₃ 나노분말의 양, 미세구조 그리고 각 성분의 열전도도에 따른 완화손실을 나타내는 SAR 값은 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$SAR = \frac{P_i}{m_{Fe_2O_3}} = \frac{dQ/dt}{m_{Fe_2O_3}} = \frac{\sum c_{p_i} m_i dT/dt_{t=0}}{m_{Fe_2O_3}} (W/g_{Fe_2O_3}) \quad (5)$$

Fig. 5에서 측정된 ΔT 값으로부터 식 (4)를 이용하여 계산한 P_i 값을 Fig. 6에 인가주파수의 함수로 나타내었다. 그림에서와 같이 P_i는 측정된 γ-Fe₂O₃ 나노분말의 양과 인가주파수가 증가할수록 점진적으로 증가하는 것으로 나타났다. 특이한 점은 Fig. 5의 결과에서 γ-Fe₂O₃ 양이 비슷한 0.05 g의 γ-Fe₂O₃ 나노분말 시편과 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말 시편의 경우 유사한 ΔT 값을 가지는 반면, Fig. 6에서는 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말의 P_i 값이 0.05 g γ-Fe₂O₃ 시편보다 높은 것으로 나타났다. 이는 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말에는 열전도도가 상대적으로 낮은 SiO₂가 다량 포함되어 있기 때문이다 (λ_{SiO₂} = 1.4 W/m·K, λ_{Fe₂O₃} = 6.3 W/m·K). 다시말해, 순수한 γ-Fe₂O₃ 나노분말에서 발생한 손실 열은 γ-Fe₂O₃ 분말 표면에서 기지용액인 물로 직접 전달되는 반면, SiO₂/γ-

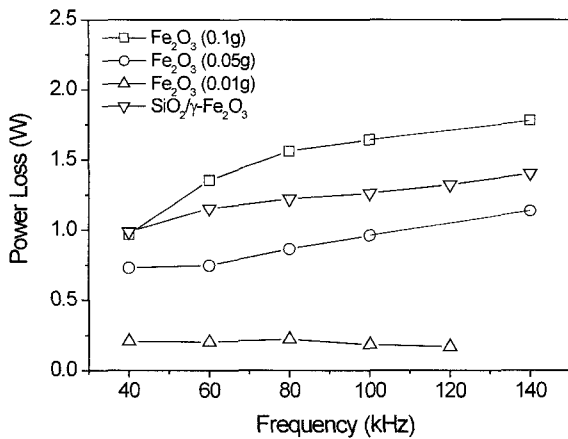


Fig. 6. Power losses for magnetic nanoparticles calculated from equation (4), as a function of alternative frequency under 6 mT of applied magnetic field.

Fe₂O₃ 나노복합분말에서는 자성분말에서 발생한 손실 열이 기지용액으로 직접 전달되지 않고 낮은 열전도도를 갖는 SiO₂ 코팅층을 통해 전달되기 때문에 발생한 열 중에서 일부만 기지용액 내로 전달된다. 그럼에도 불구하고 두 시편의 ΔT가 유사한 값을 가진다는 것은 실제로 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말에서 γ-Fe₂O₃ 자성분말의 완화손실에 의한 발열특성이 더 높은 것으로 이해될 수 있으며, 이러한 영향으로 인해 Fig. 6의 결과에서 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말의 P_i 값이 더 큰 값을 갖는 것으로 판단된다.

Fig. 7에는 식 (5)를 이용하여 계산된 SAR 값을 인가주파수에 대해 나타내었다. 순수한 γ-Fe₂O₃ 나노분말의 완화손실에 의한 발열특성을 나타내는 SAR 값은 0.1 g과 0.05 g γ-Fe₂O₃ 나노분말 두 시편에서 분말 양과 상관없이 동일한 값을 가지는 것으로 나타난 반면, SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말 시편의 SAR 값은 두 시편보다 약 1.5배에서 2배 가량 높은 것으로 나타났다. 이는 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말 시편에서 SiO₂ 코팅에 의한 γ-Fe₂O₃ 나노분말의 초상자성 완화손실이 더 크음을 의미한다. 즉 두 γ-Fe₂O₃ 나노분말 시편에서는 인가 자장하에서 γ-Fe₂O₃ 나노분말끼리의 자기적 상호작용에 의해 초상자성에서 나타나는 Néel 완화손실 및 Brownian 완화손실의 효과가 감소되는 반면, SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말 시편에서는 SiO₂ 코팅층에 의해 충분히 멀리 떨어져 있어 γ-Fe₂O₃ 나노분말들끼리의 자기적 상호작용이 무시되므로 초상자성 완화손실의 효과가 더 커지게 된다.¹⁰⁾ 따라서 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 나노복합분말 시편의 SAR 값이 다른 시편에 비해 높은 값을 가지는 것으로 판단된다.

이상의 결과를 종합하면 SiO₂가 코팅된 γ-Fe₂O₃ 나노복합분말은 순수한 γ-Fe₂O₃ 나노분말에 비해 온열치료용 자성재료로서 훨씬 우수한 특성을 가지며, 온열치료용 자성분말의 재료설계시 코팅과 같은 복합화를 통해 고성능화를 꾀할 수 있는 것으로 나타났다. 또한 코팅된 SiO₂ 표면개질을 통하여 다양한 단백질을 쉽게 고정화시킬 수

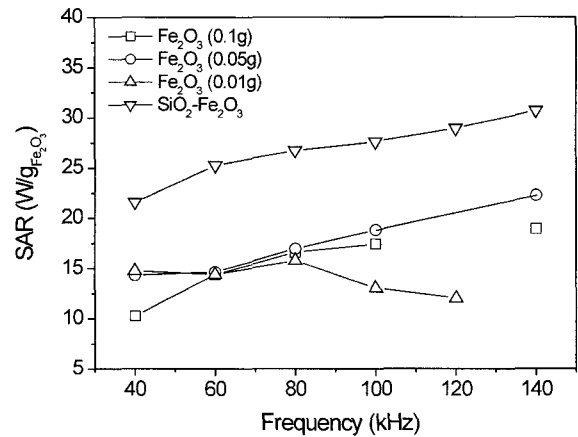


Fig. 7. Specific adsorption rate for magnetic nanoparticles calculated from equation (5), as a function of alternative frequency under 6 mT of applied magnetic field.

있으므로 실제 온열치료에서 다양한 시술의 접근방안을 동시에 도모할 수 있다는 장점이 있어 향후 해당 기술 분야에서 폭넓게 응용될 수 있으리라 기대된다.

5. 결 론

SiO₂가 코팅된 γ -Fe₂O₃ 나노복합분말을 제조하고 이를 이용한 온열치료시 자기발열 효과를 조사하였다. TEOS를 이용한 수용액 석출법으로 제조된 SiO₂/ γ -Fe₂O₃ 나노복합분말은 10~30 nm 크기를 갖는 결정질 γ -Fe₂O₃ 나노분말의 표면에 약 5 nm 두께의 비정질 SiO₂가 균일하게 코팅되어 있었으며, 복합분말 내부에는 약 10 wt%의 Fe₂O₃가 존재하였다. 나노복합분말의 자성특성을 살펴본 결과 매우 낮은 Hc와 Mr 값을 가지고 있어 초상자성 거동이 예측되었다. SiO₂/ γ -Fe₂O₃ 나노복합분말의 자기발열 특성을 조사한 결과, 나노복합분말은 순수한 γ -Fe₂O₃ 나노분말에 비해 높은 SAR 값을 가지는 것으로 나타났다. 이는 미세한 γ -Fe₂O₃ 나노분말이 코팅된 SiO₂에 의해 균질하게 분산됨으로서 γ -Fe₂O₃ 나노분말끼리의 자기적인 상호작용이 무시되었기 때문이며, 이로 인해 더욱 우수한 초상자성 특성을 가지기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 결과는 미세구조적으로 제어된 SiO₂/ γ -Fe₂O₃ 나노복합분말이 온열치료용 자성물질로 유용함을 의미하며, 다른 바이오 기술분야에서도 폭넓게 응용될 수 있으리라 기대된다.

감사의 글

이 논문은 한국과학재단의 해외 Post-doc. 연수지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. K. Gilchrist, R. Medal and W. D. Shorey, R. C. Hanselman, J. C. Parrot and C. B. Taylor, *Ann. Surgery*, **146**, 596 (1957).
2. E. Keller, Theory of the magnetization curve of small crystals, in *Encyclopedia of Physics*, XVIII/2, Ferromagnetism, H. P. J. Wijn Ed. New York: Springer-Verlag, 438 (1966).
3. S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*, Philadelphia, PA: Lippincott, 1964.
4. L. Neel, *C. R. Acad. Sci.*, **228**, 664 (1949).
5. M. I. Shliomis, *Sov. Phys.-Usp.*, **17**, 153 (1963).
6. D. C. F. Chan, D. B. Kirpotin and P. A. Bunn Jr., *J. Magnetism Magn. Mater.*, **122**, 374 (1993).
7. A. Jordan, P. Wust, H. Fahling, W. John, A. Hinz and R. Felix, *Intern. J. Hyperthermia*, **9**, 51 (1993).
8. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, London, U. K., Pergamon, (1960).
9. R. Hergt, W. Andra, C. G. d'Ambly, I. Hilger, W. A. Kaiser, U. Richter, and H.-G. Schmidt, *IEEE Trans. on Magnetics*, **34**(5), 3745 (1998).
10. B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, U.S.A., (1972)