

연구논문

# 목련잎 추출액을 이용한 자성 나노입자의 합성

송재용<sup>1</sup>, 변태강<sup>2</sup>, 김범수<sup>1\*</sup>

## Synthesis of Magnetic Nanoparticles Using *Magnolia kobus* Leaf Extract

Jae Yong Song<sup>1</sup>, Tae Gang Byun<sup>2</sup>, and Beom Soo Kim<sup>1\*</sup>

접수: 2012년 5월 17일 / 게재승인: 2012년 6월 12일  
© 2012 The Korean Society for Biotechnology and Bioengineering

**Abstract:** When iron oxide magnetic nanoparticles were synthesized by co-precipitation method using aqueous ammonia as reducing agent, the synthesized particles were aggregated and thus precipitation occurred. Using *Magnolia kobus* leaf extract as reducing agent, spherical nanoparticles of 50~200 nm were synthesized with low yield. By using both *Magnolia kobus* leaf extract and aqueous ammonia as reducing and stabilizing agents, smaller nanoparticles of 40~120 nm could be synthesized with various shapes. The synthesized magnetic nanoparticles were characterized with field emission transmission electron microscopy (FE-TEM) and scanning electron microscopy (SEM). TEM and SEM images showed that the magnetic nanoparticles are a mixture of triangles, tetragons, rods and spherical structures.

**Keywords:** magnetic nanoparticles, plant extract, *Magnolia kobus*

### 1. 서론

일반적으로 나노입자는 그 크기가 100 nm 이하이며, 덩어리

형태 또는 마이크로 이상의 큰 입자가 나노화되면 나노입자의 크기, 분포, 모양과 같은 특성들이 전혀 다른 새로운 특성을 나타내거나 개량된 성질을 보인다 [1]. 나노입자의 가치는 동일 재질의 벌크 물질에 비해 크게 증가하게 되는데, 이는 나노입자의 독특한 물리적, 기계적, 광학적, 전자기적 성질의 변화에 기인한다. 예를 들면 은의 경우 벌크상태의 \$95/lb에서 나노입자화 되면 \$415/lb로, 금의 경우 벌크상태의 \$6,650/lb에서 나노입자화 되면 \$26,000/lb로 그 가치가 크게 증가한다 [2].

나노입자는 일반적으로 화학적 방법에 의해 합성되며, 현재의 상용화된 나노 콜로이드 용액의 대부분은 여러 화학 물질을 환원제로 사용한다. 기존의 나노입자 합성 공정에서 이들 독성물질의 사용은 피할 수 없으며, 나노입자의 오랜 보존과 뭉침 현상을 막기 위해 여러 종류의 안정화제도 사용되고 있다. 금, 은, 백금 등 금속 나노입자들은 최근 의학, 제약 분야 외에도 샴푸, 비누, 치약 등의 생활용품에 광범위하게 이용되고 있다. 따라서 이들 분야의 응용을 위해서는 나노입자의 합성방법에 있어 무독성의 환원제를 이용한 환경친화적 방법이 필요하며, 최근 생물학적 나노입자의 합성에 있어 미생물을 이용하거나 [3], 효소 [4], 식물 [5], 식물 추출물 [6] 등을 이용한 연구 결과들이 보고되고 있다.

식물 추출물을 환원제로 이용하여 합성된 금속 나노입자는 독성의 용매나 환원제 등을 사용하지 않는 친환경적 방법으로 수 십분 이내에 신속하게 합성될 뿐만 아니라 합성된 나노입자가 식물의 특정성분으로 둘러싸여 있어 수용액 상에서 장기간 (1달 이상) 안정한 콜로이드 상태를 유지하며, 식물 체외로 나노입자가 합성되어 분리정제공정이 간편한 등 여러 가지 장점이 있어 최근 많은 관심을 불러일으키고 있다.

액체자석으로 알려진 자성나노입자는 강자성을 띠는 입자로서 그 종류로는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등이 있다. 현재 자성 나노입자는 MRI contrast agent 및 암세포의

<sup>1</sup>충북대학교 공과대학 화학공학과  
<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea  
Tel: +82-43-261-2372, Fax: +82-43-269-2370  
e-mail: bskim@chungbuk.ac.kr

<sup>2</sup>건양대학교 제약생명공학과  
<sup>2</sup>Department of Pharmaceutics and Biotechnology, Konyang University, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea

온열치료 등 [7]의 의학분야에 진단, 치료제로 많이 이용되므로 환경친화적인 합성방법의 필요성이 증가하고 있다. 또한 자성 나노입자는 굴절율이 높기 때문에 광학적인 응용도 시도되고 있다.

본 연구진은 최근 감잎, 목련잎 등 스크리닝된 식물 잎의 추출액을 이용하여 금, 은, 백금 나노입자 및 합금 나노입자의 신속한 합성 및 반응 조건에 따른 입자 크기/모양 제어 등에 관해 보고하였다 [8-11]. 본 연구에서는 가장 빠른 나노입자 합성 속도를 보인 목련잎 추출액을 이용하여  $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ 로부터 산화철 자성 나노입자를 합성하고 field emission transmission electron microscopy (FE-TEM), scanning electron microscopy (SEM) 등의 분석을 통하여 생성된 자성 나노입자를 특성화하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 자성 나노입자의 합성

충북대학교 내 자생하는 목련 나무의 잎을 채집하여 수돗물을 이용 깨끗이 세척한 후 작두를 이용,  $2 \text{ cm}^2$  이하 크기로 자르고 상온에서 2일간 건조시켰다. 건조된 목련 나뭇잎 5 g을 300 mL의 3구 둥근 플라스크에 넣고 멸균 증류수 100 mL를 첨가 후 끓는 상태로 5분간 재순환 관을 이용하여 목련 나뭇잎 추출물을 용출시켰다. 용출된 목련잎 추출액은 진공 펌프를 이용, ADVANTEC사의 110 mm종이 필터로 거른 후  $4^\circ\text{C}$  냉장 보관하여 1주일 내에 사용하였다. 1 M  $\text{FeCl}_2$ 와 2 M  $\text{FeCl}_3$  혼합용액에 50 mL의 목련잎 추출액을 첨가하여 최종부피를 150 mL로 만든 후 200 rpm에서 10분 동안 교반하였다. 여기에 28% 암모니아수 용액 50 mL를 30분 동안 한 방울씩 떨어뜨렸다. 목련잎 추출액만을 이용한 자성 나노입자 합성의 경우 1 M  $\text{FeCl}_2$ 와 2 M  $\text{FeCl}_3$  100 mL에 목련잎 추출액 50 mL를 첨가 후 상온에서 2시간 동안 교반하였다.

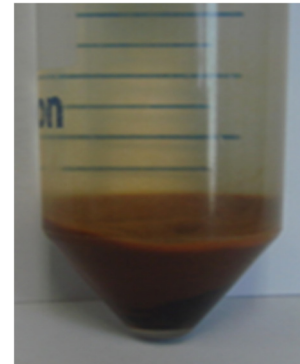
### 2.2. 자성 나노입자의 특성 분석

자성 나노입자의 분말을 얻기 위해 위 과정을 거쳐 합성된 용액을 원심분리기를 이용하여 28,000 g에서 30분간 분리한 후 상등액을 버리고 다시 증류수를 첨가하여 재분산시킨 후 원심분리 과정을 두 번 반복하여 미반응 이온 또는 식물 추출성분을 제거하였다. 분리된 나노입자는 진공 동결 건조기를 이용하여 분말형태로 정제하였다. 나노입자의 크기와 형태 및 정성 분석은 FE-TEM (FEL, Netherlands)을 이용, 자성 나노 콜로이드 용액을 200 mesh 구리 카본 그레이드에 떨어뜨린 후 건조하여 관찰하였다. 분말형태로 정제된 자성 나노입자는 SEM (S-2500C, Hitachi)을 이용하여 나노입자의 크기 및 형태를 관찰하였다.

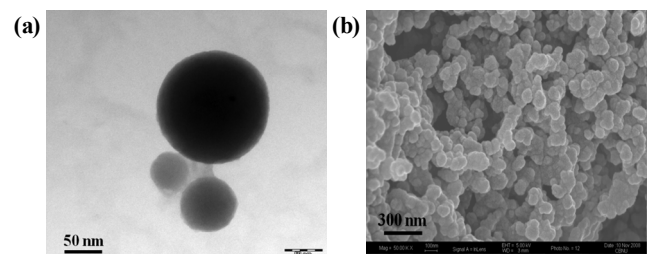
## 3. 결과 및 고찰

자성 나노입자는 일반적으로 공침법에 의하여 암모니아수

를 환원제로 이용하여 쉽게 얻을 수 있으나 [12], 나노입자의 크기 제어가 어려우며 합성 후 쉽게 서로 뭉침 현상이 발생하여 마이크로 미터 이상의 크기로 커져 침전하는 현상이 발생하였다 (Fig. 1). Fig. 2는 목련잎 추출액 50 mL를 환원제로 사용하여 1 M  $\text{FeCl}_2$ 와 2 M  $\text{FeCl}_3$ 에 반응시켜 합성한 자성 나노입자의 FE-TEM과 SEM 이미지를 보여준다. 합성된 나노입자의 크기는 50~200 nm의 분포를 가지며 구형의 형태를 이루고 있다. 식물 추출물은 환원제로 이용될 뿐만 아니라 나노입자를 둘러싸 나노입자 간의 뭉침 현상을 막아주는 안정화제 역할을 한다 [6, 8-11]. 목련잎 추출액을 환원제로 이용한 자성 나노입자 합성에서 염화철 이온으로부터 자성 나노입자로의 전환율은 상당히 낮은 것으로 판단되었다. 그 이유로 자성 나노 콜로이드의 용액을 육안으로 관찰할 경우 투명한 편이었으며, 원심분리를 통하여 얻어진 나노입자의 양은 넣어준 염화철 염의 양에 비하여 극히 적은 양이 정제되었다.



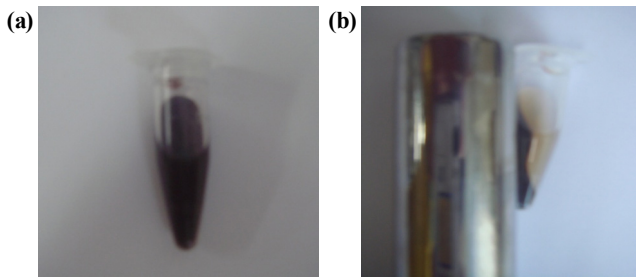
**Fig. 1.** Photograph of magnetic nanoparticles in aqueous state formed by co-precipitation method. A 100 mL mixture of  $\text{FeCl}_2$  and  $\text{FeCl}_3$  (1:2 molar ratio) was reacted with 50 mL aqueous ammonia (28%) as reducing agent at room temperature.



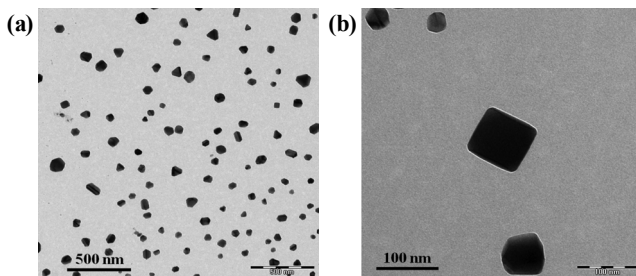
**Fig. 2.** TEM and SEM images of magnetic nanoparticles formed by the reaction of a 100 mL mixture of  $\text{FeCl}_2$  and  $\text{FeCl}_3$  (1:2 molar ratio) with 50 mL of *Magnolia kobus* leaf broth as reducing agent at room temperature.

보다 높은 수율의 자성 나노입자를 합성하기 위해 목련잎 추출액과 암모니아수를 함께 환원제 및 안정제로 이용하는 방법을 시도하였다. Fig. 3은 목련잎 추출액 50 mL를 1 M  $\text{FeCl}_2$ 와 2 M  $\text{FeCl}_3$ 에 10분간 반응시킨 후 암모니아수 용액 50 mL를 30분 동안 한 방울씩 떨어뜨려 합성한 자성 나노입자의 수용액 상태와 자석 표면에서의 이동 모습을 나타낸다. 합성된 자성 나노콜로이드 수용액은 짙은 색을 나

타냈으며 뭉침 현상이 나타나지 않았다 (Fig. 3(a)). 자성 나노 콜로이드 용액을 자석에 가까이 가져갈 경우 자성 나노입자들은 용액과 분리되어 자석 표면 쪽으로 모두 이동하는 것을 관찰할 수 있었다 (Fig. 3(b)). FE-TEM 분석을 통하여 합성된 자성 나노입자의 크기 및 형태를 관찰하였다 (Fig. 4). 자성 나노입자의 크기는 40~120 nm 크기를 보이고 있으며 주로 구 형태를 띠고 있으나 일부 삼각형, 사각형 및 끝이 잘려진 삼각형 형태의 자성 나노입자가 합성되었다. Fig. 5는 합성된 자성 나노입자의 FE-TEM을 이용한 원소 분석 결과를 나타낸다. 자성 나노입자는 철, 산소 및 탄소 원자로 구성된 것을 알 수 있으며, 특히 탄소 peak의 확인으로부터 식물 추출물 내의 유기 성분들이 나노입자의 형성과 동시에 나노입자를 둘러싸으로써 보호제 및 안정화제 역할까지 함을 나타낸다 [8-11]. 위의 결과로부터 목련잎 추출액만을 환원제로 이용할 경우 자성 나노입자의 합성이 충분하지 않으며, 암모니아수와 목련잎 추출액을 함께 이용할 경우 암모니아수가 주로 환원제의 역할을 하고 목련잎 추출액이 주로 안정화제의 역할을 하여 암모니아수를 환원제로 이용한 경우보다 더 작고 잘 분산된 자성 나노입자가 합성됨을 알 수 있다.



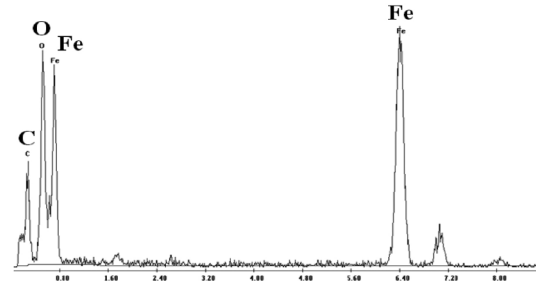
**Fig. 3.** Photographs of magnetic nanoparticles in aqueous state (a) and on the surface of magnet (b) formed by the reaction of a 100 mL mixture of FeCl<sub>2</sub> and FeCl<sub>3</sub> (1 : 2 molar ratio) with 50 mL *Magnolia kobus* leaf broth and 50 mL aqueous ammonia (28%) together as reducing and stabilizing agent at room temperature.



**Fig. 4.** TEM images of magnetic nanoparticles formed by the method of Fig. 3.

생물학적 금속 나노입자 생성 메커니즘은 아직까지 완전히 이해되고 있지는 않으나, 곰팡이 *Fusarium oxysporum*의 경우에는 NADPH-dependent reductase가 체외로 분비되어 환원을 일으킨다고 알려져 있으며 [13], 식물 *Neem*의 경우에는 잎에 존재하는 terpenoid가 환원당과 함께 나노입자를 안정화시키고 환원반응을 촉진하는 것으로 보고되고 있다 [6]. Bharde 등은 곰팡이 *Fusarium oxysporum* 및 *Verticillium*

에 의한 자성 나노입자 합성시 이들이 체외로 분비한 양이온성 단백질이 음이온성 철 복합체를 가수분해하여 결정성 자성 나노입자가 합성됨을 제안하였으나 [14], 자성 나노입자의 생성 메커니즘에 대해서는 보다 자세한 연구가 필요한 실정이다.



**Fig. 5.** Atomic analysis of magnetic nanoparticles using FE-TEM formed by the method of Fig. 3.

이상과 같이 목련잎 추출액과 암모니아수를 안정화제 및 환원제로 함께 사용하여 크기가 40~120 nm이며, 삼각형, 사각형, 구, 막대 등의 다양한 모양을 가진 자성나노입자를 합성할 수 있었다. 합성된 자성 나노입자의 원소 분석 결과, 자성 나노입자는 철, 산소 및 탄소 원자로 구성되었으며, 이로부터 식물 추출물 내의 유기 성분들이 나노입자를 둘러싸으로써 안정한 나노입자가 합성됨을 알 수 있었다.

**4. 결론**

암모니아수를 환원제로 이용한 공침법으로 산화철 자성 나노입자를 합성한 결과, 합성된 입자가 서로 뭉쳐 침전하는 현상이 발생하였다. 목련잎 추출액을 환원제로 이용하여 50~200 nm 크기의 구형 입자가 합성되었으나 낮은 수율을 보였다. 목련잎 추출액과 암모니아수를 환원제 및 안정화제로 함께 이용하여 보다 작은 40~120 nm 크기의 다양한 모양의 나노입자를 합성할 수 있었다. 합성된 자성 나노입자를 field emission transmission electron microscopy (FE-TEM), scanning electron microscopy (SEM) 등으로 특성화하였다. TEM과 SEM image로부터 관찰된 자성 나노입자는 삼각형, 사각형, 막대형, 구형 등의 다양한 형태를 보였다.

**감사**

본 연구는 2011 학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

**References**

1. Juan, P., L. Bax, and C. Escalano (2005) *Roadmap Report on Nanoparticles*. W&W Espana s.l., Barcelona, Spain.

2. Yoo, J. N. (2006) Chemical industry and nanotechnology. Proceedings of KlchE Meeting. October 27-28. Seoul, Korea.
3. Konishi, Y., K. Ohno, N. Saitoh, T. Nomura, S. Nagamine, H. Hishida, Y. Takahashi, and T. Uruga (2007) Bioreductive deposition of platinum nanoparticles on the bacterium *Shewanella algae*. *J. Biotechnol.* 128: 648-653.
4. Willner, I., R. Baron, and B. Willner (2006) Growing metal nanoparticles by enzymes. *Adv. Mater.* 18: 1109-1120.
5. Gardea-Torresdey, J. L., J. G. Parsons, E. Gomez, J. Peralta-idea, H. E. Troiani, P. Santiago, and M. Jose-Yacaman (2002) Formation and growth of Au nanoparticles inside live alfalfa plants. *Nano Lett.* 2: 397-401.
6. Shankar, S. S., A. Rai, A. Ahmad, and M. Sastry (2004) Rapid synthesis of Au, Ag and bimetallic Au core-Ag shell nanoparticles using neem (*Azadirachta indica*) leaf broth. *J. Colloid Interf. Sci.* 275: 496-502.
7. Scarberry, K. E., E. B. Dickerson, J. F. McDonald, and Z. J. Zhang (2008). Magnetic nanoparticle-peptide conjugates for *in vitro* and *in vivo* targeting and extraction of cancer cells. *J. Am. Chem. Soc.* 130: 10258-10262.
8. Song, J. Y. and B. S. Kim (2009) Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 32: 79-84.
9. Song, J. Y., H.-K. Jang, and B. S. Kim (2009) Biological synthesis of gold nanoparticles using *Magnolia kobus* and *Diopyros kaki* leaf extracts, *Process Biochem.* 44: 1133-1138.
10. Song, J. Y., E.-Y. Kwon, and B. S. Kim (2010) Biological synthesis of platinum nanoparticles using *Diopyros kaki* leaf extract. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 33: 159-164.
11. Song, J. Y. and B. S. Kim (2008) Biological synthesis of bimetallic Au/Ag nanoparticles using persimmon (*Diopyros kaki*) leaf extract. *Korean J. Chem. Eng.* 25: 808-811.
12. Lu, A.-H., E. L. Salabas, and F. Schüth (2007) Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46: 1222-1244.
13. Mukherjee, P., S. Senapati, D. Mandal, A. Ahmad, M. I. Khan, R. Kumar, and M. Sastri (2002) Extracellular synthesis of gold nanoparticles by the fungus *Fusarium oxysporum*. *ChemBiochem.* 5: 461-463.
14. Bharde, A., D. Rautaray, V. Bansal, A. Ahmad, I. Sarkar, S. M. Yusuf, M. Sanyal, and M. Sastry (2006) Extracellular biosynthesis of magnetite using fungi. *Small* 2: 135-141.