

화장품 응용을 위한 금속산화물 나노 입자의 제조

안현호, 김동준, 서연우, 박준이, 김성백
건양대학교 의료신소재학과
e-mail:physics@konyang.ac.kr

Preparation of metal oxide nanoparticles for cosmetic applications

Hyun-Ho Ahn, Dong-Jun Kim, Yeon-Woo Seo, Joon-I Park, Sung Beak Kim
Department of Biomedical Materials, Konyang University,

최근 화장품에 적용되는 물질의 피부 흡수율을 높이기 위해 효능을 가지는 물질을 나노 사이즈로 제조하는 연구가 활발해지고 있다. 금속 산화물은 화장품 분야 안료나 자외선 차단 등 폭넓게 사용되고 있으며, 본 연구에서는 스피넬 구조를 갖는 $MeFe_2O_4$ ($Me=Mn, Fe, Co$) 나노 입자를 시작으로 다양한 금속 산화물의 제조 방법에 대해 제시하고자 하였다. 고온 열분해법(High-temperature thermal decomposition, HTTD)과 졸-겔(Sol-gel)법을 이용하여 제조하고, XRD, Mössbauer spectroscopy를 이용하여 그 물성을, LDH assay를 시행하여 제조한 나노 입자의 생체 적합성을 확인하였다. 제조된 나노 입자는 원래의 성질은 유지하는 것을 확인하였으며, $CoFe_2O_4$ 와 Fe_3O_4 나노 입자는 세포독성이 없음을 확인하였고, $MnFe_2O_4$ 나노 입자는 세포 독성을 보이는 것을 확인하였다.

1. 서론

과거의 화장품 성분들이 피부 보호를 목적으로 피부 각질 층과 같은 피부장벽 기능을 위해 개발되고 또 적용되었다면, 오늘날의 화장품 성분들은 피부재생, 미백, 주름 개선 등을 목적으로 개발되고 있어 그 기능과 종류가 다양해지고 있다[1]. 이러한 물질들은 성분 자체는 우수한 효능을 가지고 있으나, 외부 환경에 민감하거나, 물질이 가진 복잡한 분자 구조로 인하여 화장품에 사용되었을 경우에 용해성이 떨어지는 등, 목표로 하는 효능을 이끌어내는데 있어 여러 어려운 점들을 가지고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해, 최근에는 피부에 물질을 전달할 때의 효율을 높이기 위해 에멀전, 미셀, 리포솜 등 전달체에 효능 물질을 봉입시키거나, 나노 입자를 제조하여 특정 물질을 담지하는 등의 화장품용 신소재의 개발을 위해 수많은 연구들이 진행되고 있다. 따라서 고분자량을 가지는 단백질, 펩타이드, 핵산 치료제 등을 포함하는 바이오 물질의 나노화 기술의 중요성이 부각되고 있다[2].

화장품 원료로서의 금속산화물은 화장품의 안료나, 자외선 차단 등의 용도로 사용되고 있으며, 나노 사이즈로 제조되었을 때에 발생하는 bulk 상태와 다른 특성으로 인해 많은 관심

을 받고 있다.

본 연구에서는 화장품 등에 적용 가능한 금속산화물 나노 입자를 고온 열분해법(High temperature thermal decomposition, HTTD)과 졸-겔(Sol-gel)법으로 제조하고, 그 결정학적 및 자기적, 생체적합성 특성에 관하여 연구하고자 하였다.

2. 연구 방법

고온 열분해법[3]과 졸-겔법[4]을 이용하여 $MeFe_2O_4$ ($Me=Mn, Fe, Co$) 나노 입자를 제조하였다. 제조한 나노 입자는 $CuK\alpha$ 단일 선원을 사용하는 X-Ray 회절기를 사용하여 결정학적 구조를, ^{57}Co 감마선원을 사용하는 Mössbauer 분광기를 이용하여 초미세 매개변수를 분석하였다. 생체적합성 검사로는 NIH-3T3 세포를 대상으로 금속 나노입자를 24시간 동안 접촉시킨 뒤 LDH-assay를 시행하였다.

2.1 고온 열분해법을 이용한 금속산화물 나노입자의 제조

$Fe(III)$ acac, $Mn(II)$, acac $Co(II)$ acac을 시작 물질로, Benzyl ether를 용매로, Oleic acid, Oleylamine을 계면활성제로 사용하여 $MeFe_2O_4$ ($Me=Mn, Fe, Co$) 나노 입자를 제

조하였다[6]. 그림 1에 MeFe_2O_4 나노 입자 제조 과정을 나타내었다. Fe(III) acac , Co(II) acac , Mn(II) acac 을 당량비에 맞게 투입하고, Oleic acid, Benzyl ether를 첨가한 반응 용액을 자성 회전체로 회전시켜 섞이도록 하였다. 온도 조절기를 이용하여 $2.0\text{ }^\circ\text{C/min}$ 의 온도 증가율로 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 증가시켰으며, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 유지하였다. 그 후, 다시 $2.0\text{ }^\circ\text{C/min}$ 의 온도 증가율로 $298\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 증가시켰으며, $298\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 30분간 유지하였다. 용액을 상온까지 식힌 뒤, 에탄올을 첨가하여 15분간 교반한 뒤, 원심 분리(7500 rpm , 20 min)하여 나노 입자를 분리하였다. 분리된 나노 입자는 에탄올과 헥세인에 분산시킨 뒤, 원심 분리하는 과정을 3회 반복하여 잔여 물질을 분리 및 제거한 뒤, 진공에서 건조하여 MeFe_2O_4 ($\text{Me}=\text{Mn, Fe, Co}$) 나노 입자들을 얻었다.

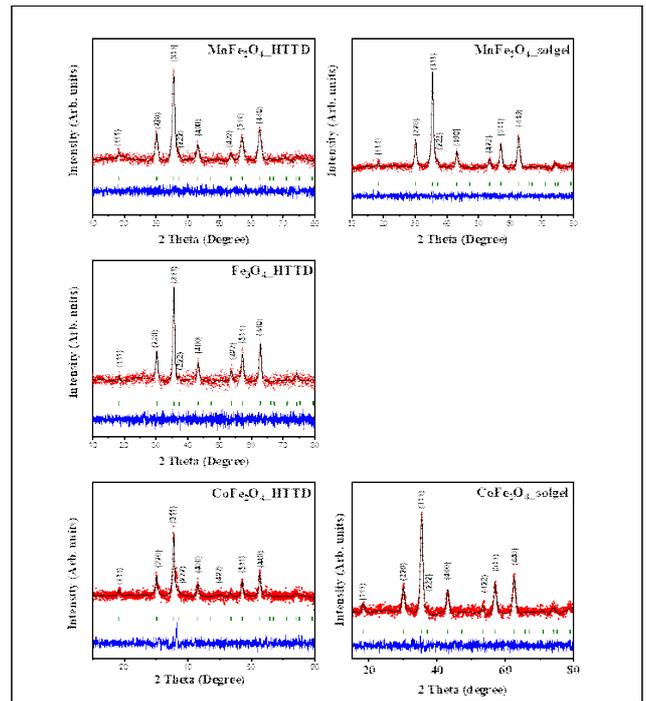
2.2 졸-겔법을 이용한 금속산화물 나노 입자의 제조

$\text{Fe(III) nitrate nonahydrate}$, $\text{Co(II) nitrate nonahydrate hexahydrate}$ 을 시작 물질로, Distilled water(DW)와 Trichloroethylene(TCE)를 용매로 하여 MeFe_2O_4 ($\text{A}=\text{Mn, Co}$) 나노 입자를 제조하였다[6]. $\text{Fe(III) nitrate nonahydrate}$, $\text{Co(II) nitrate nonahydrate hexahydrate}$ 을 당량비에 맞게 투입하고, metal nitrate와 citric acid를 DW와 TCE에 용해시킨 용액을 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도로 가열하였으며, 용액의 수분이 증발함에 따라 갈색의 gel이 형성되었으며, 이를 분쇄한 뒤 furnace에서 소결하여 MeFe_2O_4 ($\text{Me}=\text{Fe, Co}$) 나노 입자들을 얻을 수 있었다.

3. 연구 결과

그림 1에 여러 가지 방법으로 제조된 MeFe_2O_4 ($\text{A}=\text{Mn, Fe, Co}$)나노 입자의 XRD 패턴을 나타내었다. 결정 구조는 얻어진 X-ray spectra를 Rietveld refinement으로 분석하였으며 모두 $Fd\bar{3}m$ 공간군의 cubic spinel 구조의 single-phase로 합성되었음을 알 수 있었다. 격자상수와 결정립의 크기는 졸-겔법으로 제조한 시료가 고온 열분해법으로 제조한 시료보다 큰 것으로 측정되었다. 결정 내 원자 간 초미세 상호작용 특성을 분석하기 위해 Mössbauer 분광 실험을 수행하였고, 그림 2에 상온에서 측정된 MeFe_2O_4 ($\text{Me}=\text{Fe, Co}$) 나노 입자의 Mössbauer 분광 스펙트럼을 나타내었다. Mössbauer 분광 스펙트럼은 MnFe_2O_4 와 CoFe_2O_4 시료는 Lorentzian 2 Set으로, Fe_3O_4 시료는 Lorentzian 2 Set으로, 분석되었다. $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 와 MnFe_2O_4 시료는 상온에서부터 초상자성 특성을 보인다. Isomer shift 값으로부터, 스핀넬 구조의 A-site와 B-site를 점유하고 있는 Fe 이온은 MnFe_2O_4 와

CoFe_2O_4 시료에서 +3가 이온으로, Fe_3O_4 시료에서는 A-site에는 +3가 이온으로 B-site에는 +2가 이온과 +3가 이온이 혼재되어 있는 것으로 분석되었다.



[그림 1] 고온 열분해법과 졸-겔법으로 제조한 MeFe_2O_4 ($\text{A}=\text{Mn, Fe, Co}$)나노 입자의 XRD spectra

[표 1] 고온 열분해법과 졸-겔법으로 제조한 MeFe_2O_4 ($\text{A}=\text{Mn, Fe, Co}$)나노 입자의 격자 상수와 결정립 크기

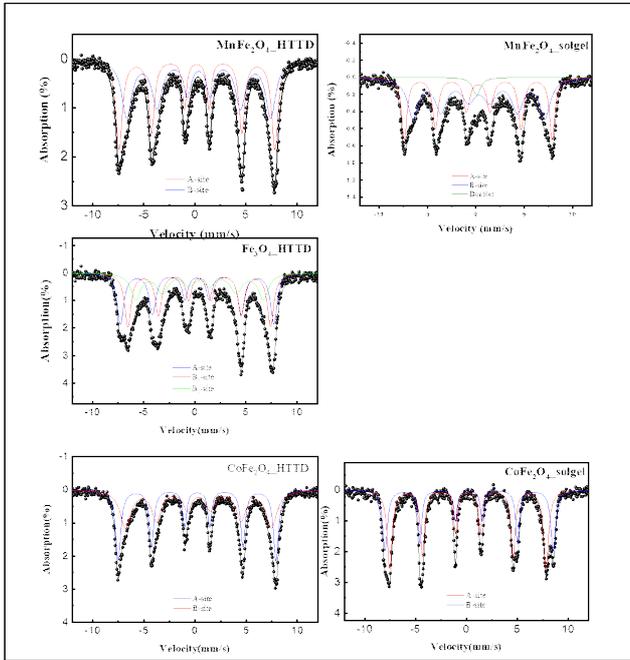
		HTTD	sol-gel
MnFe_2O_4	Lattice parameter	8.36444	8.39128
	crystalline size (nm)	18.20522	22.01857
Fe_3O_4	Lattice parameter	8.35444	
	crystalline size (nm)	22.56254	
CoFe_2O_4	Lattice parameter	8.387189	8.396467
	crystalline size (nm)	21.09708	23.10794

제조된 MeFe_2O_4 ($\text{A}=\text{Mn, Fe, Co}$) 나노 입자의 생체 적합성을 연구하기 위해 NIH-3T3 세포주를 이용하여 LDH assay를 시행하였다.

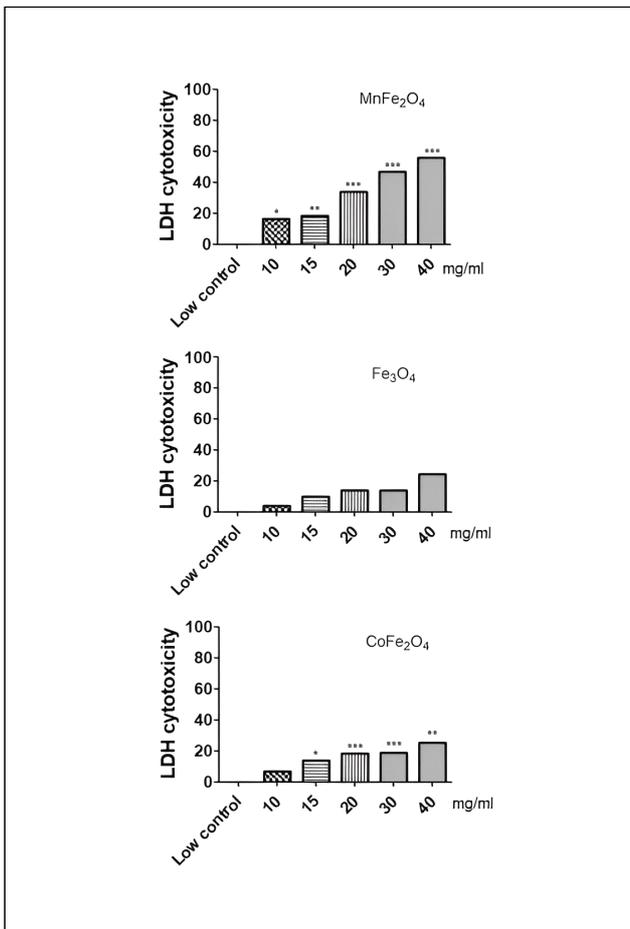
LDH assay 결과를 그림 3에 제시하였으며, Fe_3O_4 와 CoFe_2O_4 나노 입자는 세포독성이 없는 것으로 판단되나, MnFe_2O_4 나노 입자는 비교적 고농도에서 세포독성을 보이는 것으로 판단되었다.

참고문헌

- [1] 정은주. "일반화장품과 금속 나노입자 함유화장품이 사용자의 화장품과 피부오염 및 혈액성상의 변화에 미치는 영향." 국내박사학위논문 서경대학교, 2011. 서울
- [2] 김문일. "바이오인터페이스 기술의 현재와 미래" 제 5권 1호, pp. 18-22, 2018년.
- [3] Iqbal, B., Laybourn, A., ul-Hamid, A., & Zaheer, M. (2021). Size-controlled synthesis of spinel nickel ferrite nanorods by thermal decomposition of a bimetallic Fe/Ni-MOF. *Ceramics International*, 47(9), 12433 - 12441.
- [4] Shirsath, S. E., Wang, D., Jadhav, S. S., Mane, M. L., & Li, S. (2017). Ferrites Obtained by Sol - Gel Method. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, 1 - 41.



[그림 2] 고온 열분해법과 졸-겔법으로 제조한 $MeFe_2O_4$ (A=Mn, Fe, Co)나노 입자의 Mössbauer spectra



[그림 3] $MeFe_2O_4$ (A=Mn, Fe, Co)나노 입자의 LDH assay 결과