



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0106591
(43) 공개일자 2013년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 49/06 (2006.01) *B22F 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0028245
(22) 출원일자 2012년03월20일
심사청구일자 2012년03월20일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
유중성
서울특별시 관악구 신림동 1735 관악산휴먼시아아파트 102-1404
(74) 대리인
특허법인충현

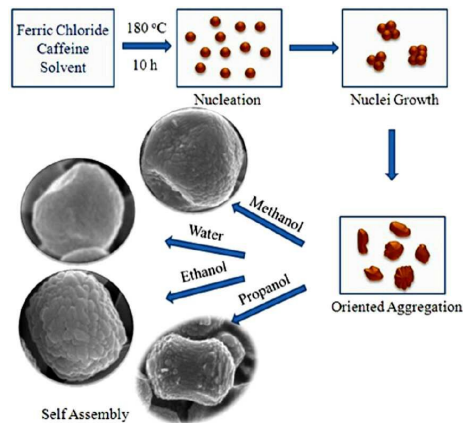
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 다양한 나노 구조를 갖는 헤마타이트 산화철의 제조방법 및 이에 의해 제조된 헤마타이트 산화철

(57) 요약

본 발명은 다양한 나노 구조를 갖는 헤마타이트 산화철의 제조방법에 관한 것으로서, 염화철과 카페인을 용매에 넣고 자기 교반하여 혼합용액을 수득하는 단계 및 상기 혼합용액을 수열 합성하는 단계를 포함하고, 상기 용매는 물, 에탄올, 프로판올 및 메탄올 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따르면 여러 용매 하에서 카페인을 사용하여 포도형, 큐브형, 덩벙형 및 마이크로스피어형을 포함한 다양한 형태의 헤마타이트 산화철($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 슈퍼구조의 합성이 가능하고, 성장 유도제의 사용이나 크기 선별공정 없이 간단한 1단계 합성공정을 통하여 형태를 다양하게 제어할 수 있으며, 제조된 헤마타이트 산화철은 미세 결정입자의 구조와 형태의 비등방성으로 인하여 상온에서 높은 보자력 값을 갖는다. 또한, 본 발명에 따라 제조된 상이한 나노구조를 가지는 헤마타이트 산화철($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 나노입자는 퍼옥시다제 모방활성을 가져서 천연효소를 대체할 수 있는 물질로서 생물학적 또는 생화학적 분야에서 다양하게 활용할 수 있다.

대표도 - 도12



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 염화철 용액에 염산을 가하여 아카가네이트(β -FeOOH, 산화수산화철) 나노막대를 제조하는 단계; 및
- (b) 상기 아카가네이트 나노막대를 전구체로 하여 200-300 °C에서 1-3 시간 동안 수열 합성하는 단계;를 포함하는 나노막대형 헤마타이트 산화철의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 염화철 용액에 가해지는 염산의 농도를 조절하여 상기 나노막대형 헤마타이트 산화철의 길이를 조절하는 것을 특징으로 하는 나노막대형 헤마타이트 산화철의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 염산의 농도는 0.0005-0.2 M인 것을 특징으로 하는 나노막대형 헤마타이트 산화철의 제조방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따라 제조된 나노막대형 헤마타이트 산화철로서, 퍼옥시다제 활성을 가지는 것을 특징으로 하는 나노막대형 헤마타이트 산화철.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 나노막대형 헤마타이트 산화철은 직경 1-20 nm의 공극을 가지고, 나노막대형 헤마타이트 산화철의 직경은 25-35 nm이고, 길이는 250-400 nm이며, BET 표면적은 50-120 m²/g인 것을 특징으로 하는 나노막대형 헤마타이트 산화철.

청구항 6

- (a) 요소를 증류수에 녹여 교반하면서 염화철을 가하여 염화철과 요소의 혼합 수용액을 제조하는 단계; 및
- (b) 상기 혼합 수용액을 80-100 °C에서 8-14 시간 동안 수열 합성하는 단계;를 포함하는 6각 프리즘 형태의 헤마타이트 산화철의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 염화철과 요소의 혼합 몰비는 1 : 5-10인 것을 특징으로 하는 6각 프리즘 형태의 헤마타이트 산화철의 제조방법.

청구항 8

제 6 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따라 제조된 6각 프리즘 형태의 헤마타이트 산화철로서, 퍼옥시다제 활성을 가지는 것을 특징으로 하는 6각 프리즘 형태의 헤마타이트 산화철.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 6각 프리즘 형태의 헤마타이트 산화철의 크기는 90-120 nm이고, BET 표면적은 35-50 m²/g인 것을 특징으로 하는 6각 프리즘 형태의 헤마타이트 산화철.

청구항 10

- (a) 카페인을 증류수에 녹여 교반하면서 염화철을 가하여 염화철과 카페인의 혼합 수용액을 제조하는 단계; 및
- (b) 상기 혼합 수용액을 80-100 °C에서 20-24 시간 동안 수열 합성하는 단계;를 포함하는 큐브 형태의 헤마타이트 산화철의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 염화철과 카페인의 혼합 몰비는 1 : 5-10인 것을 특징으로 하는 큐브 형태의 헤마타이트 산화철의 제조방법.

청구항 12

제 10 항 내지 제 11 항에 따라 제조된 큐브 형태의 헤마타이트 산화철로서, 피옥시다제 활성을 가지는 것을 특징으로 하는 큐브 형태의 헤마타이트 산화철.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 큐브 형태의 헤마타이트 산화철의 크기는 90-110 nm이고, BET 표면적은 40-55 m²/g인 것을 특징으로 하는 큐브 형태의 헤마타이트 산화철.

청구항 14

(a) 염화철과 카페인을 용매에 넣고 자기 교반하여 혼합용액을 수득하는 단계; 및

(b) 상기 혼합용액을 150-200 °C에서 4-12 시간동안 수열 합성하는 단계;를 포함하고,

상기 용매는 물, 에탄올, 프로판올 및 메탄올 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 헤마타이트 산화철의 제조방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 혼합되는 염화철과 카페인의 혼합 몰비를 조절하고, 상기 (a) 단계에서 선택되는 용매를 다르게 하며, 상기 (b) 단계의 수열 합성 시간을 달리하여 헤마타이트 산화철의 형태를 조절하는 것을 특징으로 하는 헤마타이트 산화철의 제조방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 헤마타이트 산화철의 형태는 성게, 6각 프리즘, 방추형, 사방 육면체, 다공성 중공형 구체, 타원형, 포도형, 덤벨형 또는 스피어형인 것을 특징으로 하는 헤마타이트 산화철의 제조방법.

청구항 17

제 14 항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 혼합되는 염화철과 카페인의 혼합 몰비는 10-50 : 1인 것을 특징으로 하는 헤마타이트 산화철의 제조방법.

청구항 18

제 14 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따라 제조된 헤마타이트 산화철로서,

상기 헤마타이트 산화철은 미세 단결정이 배향성을 가지고 응집 및 자기조립하여 다수의 미세 단결정으로 구성된 구조인 것을 특징으로 하는 헤마타이트 산화철.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 미세 단결정의 직경은 30-40 nm이고, 상기 헤마타이트 산화철의 직경은 700-4000 nm이며, 상기 헤마타이트 산화철의 BET 표면적은 10-30 m²/g인 것을 특징으로 하는 헤마타이트 산화철.

청구항 20

제 18 항에 있어서,

상기 헤마타이트 산화철의 보자력은 저온 5 K에서보다 상온 300 K에서의 보자력이 더 크며, 300 K에서의 보자력 값이 0.25-0.75 T인 것을 특징으로 하는 헤마타이트 산화철.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 다양한 나노 구조를 갖는 헤마타이트 산화철의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 퍼옥시다제 효소 모방활성을 가지고, 다양한 형태, 크기 및 구조를 갖는 헤마타이트 산화철의 제조방법과 템플릿을 사용하지 않으면서, 신속하고 환경 친화적인 간단한 1 단계 합성과정으로 다양한 나노구조 형태를 갖는 헤마타이트 산화철을 제조하는 방법 및 이에 따라 제조된 헤마타이트 산화철에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 금속 산화물의 구조를 나노미터 수준에서, 그리고 이들 물질의 고유한 특성을 제어할 수 있다면 기술 분야의 신기원이 될 것이다. 1차원 나노구조를 조립에 의해 2차원(2D) 또는 3차원(3D)의 규칙적인 슈퍼구조로 변환하는 기술이 재료화학 분야에서 큰 관심을 얻고 있다. 구조와 결정형태가 다른 물질들은 일반적으로 다양한 전기적, 광학적 특성을 가지는 것으로 생각되기 때문이다. 따라서, 제어된 구조와 형태를 가지는 금속 산화물 구조의 제조가 절실히 필요한 실정이다.

[0003] 헤마타이트(α -Fe₂O₃)는 밴드갭이 2.1 eV인 n-형 반도체로서, 주위조건에서 가장 안정하고, 무독성이며 내식성을 가지는 자성 산화철이다. 낮은 가격과 우수한 내식성 및 환경친화성으로 인해, 이 금속 산화물은 가스센서, 충전용 리튬전지, 촉매, 생물학 및 의학 분야, 자기 기록, 오염처리, 광학기기 등에 대한 적용을 위하여 활발히 연구되었다. 현재까지 나노로드, 나노튜브, 나노와이어, 나노벨트, 6각 프리즘, 스핀들, 눈송이, 성게, 나노링, 플레이트, 나노결정, 나노큐브 및 메조세공과 같은 다양한 형태의 산화철을 정교하게 제조하기 위하여 많은 노력이 있어 왔다. 그러나, 간단하면서 환경친화적인 헤마타이트 슈퍼구조의 제조방법에 대한 연구는 아직 부족한 실정이다. 특히, 템플릿을 사용하지 않는 간단한 방법을 이용하여 원하는 구조와 형태를 갖는 신규한 헤마타이트를 형성하는 방법은 개발되지 않았다. α -Fe₂O₃ 나노입자를 제조하기 위하여, 졸겔법, 마이크로에멀션법, 자기조립법, 수열법, 화학침전법, 강제가수분해법과 같은 다양한 기법이 개발되었다. 이들 중에서, 나노입자의 크기 및 형태의 제어가 용이하고, 균일성이 우수하며, 생성물의 결정화도가 우수하고, 반응온도가 비교적 낮은 수열법이 널리 이용되어 왔다.

[0004] 그러나, 원하는 형태와 크기를 가지는 나노구조를 배향성 있게 성장시키는 것은 일반적으로 쉽지 않으며 고체 템플릿을 사용해야 한다. 배향성 있는 성장의 제어를 위하여, 다공성 알루미늄, 고분자 라텍스, 실리카 및 탄소, 초분자, 계면활성제, 유기젤 등과 같은 템플릿을 이용한 다양한 합성법이 개발되었다. 그러나, 템플릿을 사용하는 경우 불순물의 유입과 더불어 생산 비용 및 시간이 증가하는 단점이 있으며, 이들 합성법은 템플릿을 완전히 제거하는 것이 쉽지 않을 뿐더러, 템플릿은 종종 환경문제를 일으키고 최종제품의 구조에 나쁜 영향을 미친다. 따라서, 템플릿을 사용하지 않으면서, 신속하고 환경 친화적으로 신규한 산화철 나노구조를 합성하는 방법의 개발이 중요하다 하겠다.

[0005] 또한, 산화철 나노입자가 천연 퍼옥시다제 효소와 유사하게 산화반응을 촉매할 수 있다는 것이 최근 밝혀져, 모방효소 또는 인공효소로서의 가능성을 제공하고 있다. 프로테아제에 의한 변성, 특수한 보관조건, 높은 가격과 같은 천연효소의 단점을 해소할 수 있어서 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0006] 산화철 나노입자의 형태는 나노입자의 특성에 영향을 미치는 중요한 변수로 인식되고 있으며, 특히 나노막대 및 나노와이어와 같은 1차원(1D) 구조는 벌크물질 또는 심지어 0차원 구조(구형 나노결정)와도 상이한 독특한 특성

을 가진다. 최근 개발된 퍼옥시다제 모방 나노입자의 경우에도, 막대형 Fe_3O_4 는 크기가 훨씬 작은 구형 나노입자에 비해 우수한 퍼옥시다제 모방활성을 보인다. 따라서, 형태, 크기, 표면적 및 차원과 같은 물리적 변수들을 달리한 산화철 나노입자의 제조와 이러한 물질적 변수를 달리한 경우 산화철 나노입자의 효소 모방활성에 미치는 영향에 대한 연구가 절실히 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기와 같은 천연효소의 단점을 해소할 수 있고, 퍼옥시다제 효소 모방활성을 가지고, 다양한 형태, 크기 및 구조를 갖는 헤마타이트 산화철의 제조방법 및 이에 따라 제조된 헤마타이트 산화철을 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는 템플릿을 사용하지 않으면서, 신속하고 환경 친화적인 간단한 1 단계 합성과정으로 다양한 나노구조 형태를 갖는 헤마타이트 산화철의 제조방법 및 이에 따라 제조된 헤마타이트 산화철을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [0010] (a) 염화철 용액에 염산을 가하여 아카가네이트($\beta\text{-FeOOH}$, 산화수산화철) 나노막대를 제조하는 단계; 및
- [0011] (b) 상기 아카가네이트 나노막대를 전구체로 하여 200-300 °C에서 1-3 시간 동안 수열 합성하는 단계;를 포함하는 나노막대형 헤마타이트 산화철의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 염화철 용액에 가해지는 염산의 농도를 조절하여 상기 나노막대형 헤마타이트 산화철의 길이를 조절할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 염산의 농도는 0.0005-0.2 M일 수 있다.
- [0014] 그리고, 상기 제조방법에 따라 제조된 나노막대형 헤마타이트 산화철로서, 퍼옥시다제 활성을 가지는 것을 특징으로 하는 나노막대형 헤마타이트 산화철을 제공한다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 나노막대형 헤마타이트 산화철은 직경 1-20 nm의 공극을 가지고, 나노막대형 헤마타이트 산화철의 직경은 25-35 nm이고, 길이는 250-400 nm이며, BET 표면적은 50-120 m^2/g 일 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [0017] (a) 요소를 증류수에 녹여 교반하면서 염화철을 가하여 염화철과 요소의 혼합 수용액을 제조하는 단계; 및
- [0018] (b) 상기 혼합 수용액을 80-100 °C에서 8-14 시간 동안 수열 합성하는 단계;를 포함하는 6각 프리즘 형태의 헤마타이트 산화철의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계에서 염화철과 요소의 혼합 몰비는 1 : 5-10일 수 있다.
- [0020] 그리고, 상기 제조방법에 따라 제조된 6각 프리즘 형태의 헤마타이트 산화철로서, 퍼옥시다제 활성을 가지는 것을 특징으로 하는 6각 프리즘 형태의 헤마타이트 산화철을 제공한다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 6각 프리즘 형태의 헤마타이트 산화철의 크기는 90-120 nm이고, BET 표면적은 35-50 m^2/g 일 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [0023] (a) 카페인을 증류수에 녹여 교반하면서 염화철을 가하여 염화철과 카페인의 혼합 수용액을 제조하는 단계; 및
- [0024] (b) 상기 혼합 수용액을 80-100 °C에서 20-24 시간 동안 수열 합성하는 단계;를 포함하는 큐브 형태의 헤마타이트 산화철의 제조방법을 제공한다.

- [0025] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계에서 염화철과 카페인의 혼합 몰비는 1 : 5-10일 수 있다.
- [0026] 그리고, 상기 제조방법에 따라 제조된 큐브 형태의 헤마타이트 산화철로서, 퍼옥시다제 활성을 가지는 것을 특징으로 하는 큐브 형태의 헤마타이트 산화철을 제공한다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 큐브 형태의 헤마타이트 산화철의 크기는 90-110 nm이고, BET 표면적은 40-55 m²/g일 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [0029] (a) 염화철과 카페인을 용매에 넣고 자기 교반하여 혼합용액을 수득하는 단계; 및
- [0030] (b) 상기 혼합용액을 150-200 °C에서 4-12 시간 동안 수열 합성하는 단계;를 포함하고,
- [0031] 상기 용매는 물, 에탄올, 프로판올 및 메탄올 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 헤마타이트 산화철의 제조방법을 제공한다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계에서 혼합되는 염화철과 카페인의 혼합 몰비를 조절하고, 상기 (a) 단계에서 선택되는 용매를 다르게 하며, 상기 (b) 단계의 수열 합성 시간을 달리하여 헤마타이트 산화철의 형태를 조절할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 헤마타이트 산화철의 형태는 정사, 6각 프리즘, 방추형, 사방 육면체, 다공성 중공형 구체, 타원형, 포도형, 덤벨형 또는 스피어형일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계에서 혼합되는 염화철과 카페인의 혼합 몰비는 10-50 : 1일 수 있다.
- [0035] 그리고, 상기 제조방법에 따라 제조된 헤마타이트 산화철로서, 상기 헤마타이트 산화철은 미세 단결정이 배향성을 가지고 응집 및 자기조립하여 다수의 미세 단결정으로 구성된 구조인 것을 특징으로 하는 헤마타이트 산화철을 제공한다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 미세 단결정의 직경은 30-40 nm이고, 상기 헤마타이트 산화철의 직경은 700-4000 nm이며, 상기 헤마타이트 산화철의 BET 표면적은 10-30 m²/g일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 헤마타이트 산화철의 보자력은 저온 5 K에서보다 상온 300 K에서의 보자력이 더 크며, 300 K에서의 보자력 값이 0.25-0.75 T일 수 있다.

발명의 효과

- [0038] 본 발명에 따르면 여러 용매 하에서 카페인을 사용하여 포도형, 큐브형, 덤벨형 및 마이크로스피어형을 포함한 다양한 형태의 헤마타이트 산화철(α -Fe₂O₃) 슈퍼구조의 합성이 가능하고, 성장유도제의 사용 또는 크기 선별공정 없이 간단한 1단계 합성과정을 통하여 형태를 다양하게 제어할 수 있으며, 제조된 헤마타이트 산화철은 미세 결정입자의 구조와 형태의 비등방성으로 인하여 상온에서도 높은 보자력 값을 갖는다. 또한, 본 발명에 따라 제조된 상이한 나노구조를 가지는 헤마타이트 산화철(α -Fe₂O₃) 나노입자는 퍼옥시다제 모방활성을 가져서 천연효소를 대체할 수 있는 물질로서 생물학적 또는 생화학적 분야에서 다양하게 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1a는 본 발명의 합성예 1-(2)에 따라 제조된 6각 프리즘형 α -Fe₂O₃의 N₂ 흡착-탈착 등온곡선이고, 도 1b는 본 발명의 합성예 1-(3)에 따라 제조된 큐브형 α -Fe₂O₃의 N₂ 흡착-탈착 등온곡선이며, 도 1c는 본 발명의 합성예 1-(1)에 따라 제조된 막대형(나노로드형) α -Fe₂O₃의 N₂ 흡착-탈착 등온곡선이다.

도 2a는 본 발명의 합성예 1-(2)에 따라 제조된 6각 프리즘형 α -Fe₂O₃의 XRD 패턴이고, 도 1b는 본 발명의 합성예 1-(3)에 따라 제조된 큐브형 α -Fe₂O₃의 XRD 패턴이며, 도 1c는 본 발명의 합성예 1-(1)에 따라 제조된 막대형(나노로드형) α -Fe₂O₃의 XRD 패턴이다.

도 3a 내지 도 3c는 본 발명의 합성예 1-(1)에서 제조된 R-1, R-2 및 R-3에 대한 길이 분포도를 나타낸 그래프

이다.

도 4는 본 발명의 합성에 1에 따라 제조된 α -Fe₂O₃ 나노입자가 H₂O₂ 존재 하에 퍼옥시다제 기질인 TMB의 반응을 촉매하여 퍼옥시다제 활성을 가짐을 보여주는 이미지이다.

도 5는 본 발명의 합성에 1에 따라 제조된 3 가지 형태의 나노입자의 TEM 이미지와 Lineweaver-Burk 곡선이다.

도 6은 본 발명의 합성에 1에 따라 제조된 6각 프리즘형 및 큐브형 α -Fe₂O₃의 SEM 이미지이다.

도 7은 본 발명의 합성에 1에 따라 제조된 6각 프리즘형, 큐브형 및 나노막대형 α -Fe₂O₃에 대한 K_m 및 V_{max} 값을 표면적의 함수로 도시하여 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 합성에 1-(1)에 따라 제조된 3가지 나노막대형 α -Fe₂O₃ 나노입자가 H₂O₂ 존재 하에 퍼옥시다제 기질인 TMB의 반응을 촉매하여 퍼옥시다제 활성을 가짐을 보여주는 이미지이다.

도 9는 본 발명의 합성에 1-(1)에 따라 제조된 3가지 나노막대형 α -Fe₂O₃ 나노입자의 TEM 이미지와 Lineweaver-Burk 곡선이다.

도 10은 본 발명의 합성에 1-(1)에 따라 제조된 3가지 나노막대형 α -Fe₂O₃ 나노입자에 대한 V_{max} 및 K_m 값과 표면적 사이의 상관관계를 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 합성에 1-(1)에 따라 제조된 3가지 나노막대형 α -Fe₂O₃ 나노입자에 대한 확대 TEM 이미지이다.

도 12는 본 발명의 합성에 2에 따라 여러 용매를 사용하여 다양한 나노 슈퍼 구조의 헤마타이트 산화철의 제조 공정을 나타낸 개념도이다.

도 13은 본 발명의 합성에 2에 따라 여러 용매를 사용하여 합성한 큐브형(SW), 포도형(SE), 덤벨형(SP), 마이크로스피어형(SM) α -Fe₂O₃의 XRD 패턴이다.

도 14는 본 발명의 합성에 2에 따라 합성한 헤마타이트 산화철의 결정화도를 제한시야 전자회절(SAED) 모드에서 TEM으로 확인한 이미지이다.

도 15는 본 발명의 합성에 2에 따라 합성한 헤마타이트 산화철의 라만 스펙트럼이다.

도 16은 본 발명의 합성에 2에 따라 합성한 헤마타이트 산화철의 푸리에변환 IR 스펙트럼이다.

도 17은 본 발명의 합성에 2에 따라 합성한 헤마타이트 산화철에 대한 실온에서의 투과 뢰스바워 스펙트럼이다.

도 18은 180 °C 조건에서 본 발명의 합성에 2에 따라 여러 용매와 카페인을 사용하여 합성한 산화철 구조의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 19는 본 발명의 합성에 2에 따라 에탄올을 용매로 사용하고, 수열 합성 반응 시간을 1, 4, 8 시간 및 10 시간으로 하여 합성한 산화철 구조의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 20은 본 발명의 합성에 2에 따라 물을 용매로 사용하고, 수열 합성 반응 시간을 1, 4, 8 시간 및 10 시간으로 하여 합성한 산화철 구조의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 21은 본 발명의 합성에 2에 따라 프로판올을 용매로 사용하고, 수열 합성 반응 시간을 1, 4, 8 시간 및 10 시간으로 하여 합성한 산화철 구조의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 22는 본 발명의 합성에 2에 따라 메탄올을 용매로 사용하고, 수열 합성 반응 시간을 1, 4, 8 시간 및 10 시간으로 하여 합성한 산화철 구조의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 23은 본 발명의 합성에 2에 따라 물을 용매로 사용하고, 혼합되는 카페인의 물수를 달리하여 합성한 산화철 구조의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 24는 본 발명의 합성에 2에 따라 여러 용매와 카페인을 사용하여 합성한 산화철 구조의 5 K 및 300 K에서의 자기이력곡선이다.

도 25는 본 발명의 합성에 2에 따라 여러 용매와 카페인을 사용하여 합성한 산화철 구조에 대해서, 5-350 K 범

위에서 1000 Oe의 자기장을 가하면서 무자기냉각법(ZFC) 및 자기냉각법(FC)에 의해 자화율을 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0041] 본 발명의 일 측면은 별도의 계면활성제 등을 사용하지 않고 간단한 수열 합성에 의해서 다양한 형태(6각 프리즘형, 구형 및 막대형)의 헤마타이트 산화철(α -Fe₂O₃) 나노입자의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0042] 본 발명의 제조방법은 이러한 친환경적인 합성방법을 통해 독성이 매우 낮고 생체 적합한 산화철을 얻을 수 있으므로, 이들을 생물학적 또는 생화학적 응용에 직접 이용할 수 있다. 특히, 본 발명은 제조되는 헤마타이트 산화철에 대해서 형태, 크기 및 표면적이 다양하게 제어할 수 있고, 이에 의해서 α -Fe₂O₃ 나노입자가 갖는 퍼옥시 다제 모방활성이 다양하게 발현된다.
- [0043] 구체적인 제조방법은 염화철 용액에 염산을 가하여 아카가네이트(β -FeOOH, 산화수산화철) 나노막대를 제조하고, 상기 아카가네이트 나노막대를 전구체로 하여 수열 합성하는 것이고, 상기 염산의 농도를 조절하여 합성되는 나노막대형 헤마타이트 산화철의 길이를 조절하는 것을 특징으로 한다.
- [0044] 또한, 요소를 증류수에 녹여 교반하면서 염화철을 가하여 염화철과 요소의 혼합 수용액을 제조하고, 상기 혼합 수용액을 수열 합성하여 6각 프리즘 형태의 헤마타이트 산화철을 제조하는 것이다.
- [0045] 그리고, 상기 염산이나 요소 대신에 환원제로서 카페인을 증류수에 녹여 교반하면서 염화철을 가하여 염화철과 카페인의 혼합 수용액을 제조한 후에, 상기 혼합 수용액을 수열 합성하여 큐브 형태의 헤마타이트 산화철을 제조하는 것이다.
- [0046] 이하의 실시예에서는 다양한 형태의 헤마타이트 산화철에서, 그 표면적이 효소 모방 활성화에 미치는 영향과, 특히 막대 구조에서는 표면적 이외의 공극율 및 공극의 모양 등이 효소 모방활성에 미치는 영향에 대해서 상술한다.
- [0047] 본 발명의 다른 측면은 여러 용매의 존재 하에서 카페인을 이용하여 환경적으로 무해한 1 단계 수열 합성법을 통해, 포도형, 큐브형, 덩벙형, 마이크로스피어형을 포함한 다양한 형태의 헤마타이트 산화철(α -Fe₂O₃) 슈퍼구조의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0048] 상기 제조방법에 의하면, 헤마타이트 슈퍼구조는 수 나노미터 크기의 작은 입자들의 자기조립에 의해 형성되고, 카페인의 물비, 용매, 농도, 반응시간 등의 합성 조건을 제어함으로써 최종적으로 형성되는 산화철 나노구조의 구조적, 자기적 특성을 효과적으로 변화시킬 수 있다.
- [0049] 특히, 다양한 극성 조건 하에서 산화물 입자의 전체적인 구조를 결정하는 데 있어서 용매가 중요한 역할을 하고, 자기이력의 측정 결과로부터, 본 발명에 따라 제조된 α -Fe₂O₃ 슈퍼구조는 저온에 비해 실온에서 훨씬 높은 보자력 값을 가진다.
- [0050] 구체적인 제조방법은 염화철과 카페인을 용매에 넣고 자기 교반하여 혼합용액을 수득하고, 상기 혼합용액을 수열 합성하여 제조하는 것이고, 용매는 물, 에탄올, 프로판올 및 메탄올 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하며, 상기 염화철과 카페인의 혼합 물비, 상기 선택되는 용매, 상기 수열 합성 시간을 조절하여 다양한 형태의 헤마타이트 산화철을 제조할 수 있는 것을 특징으로 한다.
- [0051] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0052] <실시예>

- [0053] 염화철 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR등급, 순도 $\geq 98\%$), 요소($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), 카페인, 시트르산, 인산수소나트륨(Na_2HPO_4), DMSO (디메틸설폭사이드) 등은 시그마-알드리치사에서 구입하였으며 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 안정한 발색성, 비발암성 호스래디쉬 퍼옥시다제(HRP) 기질인 TMB(3,30,5,50-테트라메틸벤지덴) 역시 시그마-알드리치사에서 구입하였으며, 과산화수소(H_2O_2)는 삼전화학(한국)에서 구입하여 사용하였다.
- [0054] 합성에 1. 나노구조의 헤마타이트 산화철($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)의 합성
- [0055] 상이한 구조(6각 프리즘형, 큐브형 및 막대형)를 가지는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노입자를 수열 합성법에 의해서 염화철($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 가수분해하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노막대를 합성하였다.
- [0056] (1) 나노막대형의 헤마타이트 산화철($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)의 합성
- [0057] 90 °C로 가열한 탈이온수를 이용하여 0.02 M 염화철 용액을 제조하였다. 일정 시간이 경과한 후, 다양한 농도의 염산(HCl)을 가하여 다양한 크기의 $\beta\text{-FeOOH}$ 나노막대를 형성하였다. 각 플라스크를 90 °C에서 24 시간 동안 자석 교반기로 교반하여 노란색의 혼합물을 얻었다. $\beta\text{-FeOOH}$ 나노막대가 형성된 노란색 혼합물을 실온으로 냉각하고 원심분리한 후, 탈이온수와 에탄올로 반복 세척하고 80 °C의 오븐에서 밤새 건조하였다. 합성된 $\beta\text{-FeOOH}$ 나노막대를 여러 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노막대의 합성을 위한 전구체로 사용하였다.
- [0058] $\beta\text{-FeOOH}$ 나노막대를 2 °C/분의 속도로 250 °C로 서서히 가열하고 정적인 조건에서 2 시간 동안 유지하였다. 이러한 과정을 걸쳐 전구체가 갈색의 헤마타이트 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노막대로 변환되었다. $\beta\text{-FeOOH}$ 의 형태와 크기는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노막대로 변환된 후에도 그대로 유지되었다. 합성과정에서 사용된 HCl의 농도에 따라 길이가 다른 나노막대가 얻어졌으며, 이들을 길이를 기준으로 R-1, R-2 및 R-3로 표시하였다.
- [0059] (2) 6각 프리즘 형태의 헤마타이트 산화철($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)의 합성
- [0060] 요소를 환원제로 사용하여 6각 프리즘 형태의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 합성하였다. 일정량의 요소를 90 °C로 가열한 탈이온수에 격렬히 교반하면서 녹이고 염화철을 가하였다. 염화철과 요소의 몰비는 1.0 : 7.5로 하였다. 염화철을 가하자, 용액의 색이 갈색으로 변하였다. 용액을 같은 온도에서 12 시간 동안 교반하고 얻어진 나노 구조체를 원심 분리하여 분리한 뒤 반복 세척하였다.
- [0061] (3) 큐브형의 헤마타이트 산화철($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)의 합성
- [0062] 큐브형 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노입자는 0.06 mol의 염화철($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)과, 염산 또는 요소 대신 0.03 mol의 카페인을 사용하여 수용액 내에서 합성하였다. 플라스크를 90 °C에서 24 시간 동안 자석 교반기로 교반하였다. 혼합물을 실온으로 자연 냉각시키고, 헤마타이트가 포함된 갈색 생성물을 원심분리하여 분리한 뒤, 탈이온수와 에탄올로 반복 세척하고 80 °C에서 밤새 건조하였다.
- [0063] 합성에 2. 나노구조의 헤마타이트 산화철($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)의 합성
- [0064] 카페인을 캡핑제로 사용하고, 수열 합성법에 의해 헤마타이트 산화철($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)을 합성하였다.
- [0065] (1) 큐브형 형태의 헤마타이트 산화철($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)의 합성
- [0066] 10 mmol의 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 0.5 mmol의 카페인을 100 ml의 탈이온수에 넣고 실온에서 자기 교반하여 용해시켰다. 얻어진 노란색의 맑은 용액을 테플론으로 라이닝한 350 ml 스테인리스강 오토클레이브에 넣었다. 오토클레이브

를 밀봉한 후 3.5 °C/분의 속도로 180 °C까지 가열하고 이 온도에서 10 시간 동안 유지하였다. 실온으로 냉각한 후, 얻어진 적갈색 생성물을 원심분리하여 분리하고 탈이온수와 무수 에탄올로 여러 번 반복 세척하여 남아있는 불순물을 제거하였다. 마지막으로, 생성물을 80 °C의 공기 중에서 밤새 건조하여 큐브형 형태의 헤마타이트 산화철(α -Fe₂O₃)을 제조하였다.(이하, 큐브형, SW 등으로 칭하기도 한다.)

[0067] (2) 포도형 형태의 헤마타이트 산화철(α -Fe₂O₃)의 합성

[0068] 물 대신 에탄올을 용매로 사용하여 상기 합성에 1-(1)과 동일한 과정을 반복하여 포도형 형태의 헤마타이트 산화철(α -Fe₂O₃)의 제조하였다.(이하, 포도형, SE 등으로 칭하기도 한다.)

[0069] (3) 덩벨형 형태의 헤마타이트 산화철(α -Fe₂O₃)의 합성

[0070] 물 대신 프로판올을 사용하고, 20 mmol의 염화철을 사용한 것을 제외하고는 상기 합성에 1-(1)과 동일한 과정을 반복하여 덩벨형 형태의 헤마타이트 산화철(α -Fe₂O₃)을 제조하였다.(이하, 덩벨형, SP 등으로 칭하기도 한다.)

[0071] (4) 마이크로스피어형 형태의 헤마타이트 산화철(α -Fe₂O₃)의 합성

[0072] 물 대신 메탄올을 사용하고, 20 mmol의 염화철을 사용한 것을 제외하고는 상기 합성에 1-(1)과 동일한 과정을 반복하여 마이크로스피어형 형태의 헤마타이트 산화철(α -Fe₂O₃)을 제조하였다.(이하, 마이크로스피어형, SM 등으로 칭하기도 한다.)

[0073] 상기 합성에 2-(1) 내지 2-(4)에 대한 합성 조건은 하기 [표 1]에 나타내었다.

표 1

구분	용매	반응물(mmol)		형태
		FeCl ₃ · 6H ₂ O	카페인	
합성에 2-(1)	물	10	0.5	큐브
합성에 2-(2)	에탄올	10	0.5	포도
합성에 2-(3)	프로판올	20	0.5	덩벨
합성에 2-(4)	메탄올	20	0.5	마이크로스피어

[0075] 실험예 1. 상기 합성에 1에 의해서 제조된 헤마타이트 산화철 나노구조의 특성 분석

[0076] (1) 합성된 α -Fe₂O₃ 나노 구조체에 대한 미시적 특징은 투과전자 현미경(TEM, EM 912 Omega, 작동전압 120 kV)과 주사전자 현미경(SEM, LEO 1455VP, Hitachi S-4700, 가속전압 25 kV)을 사용하여 확인하였다.

[0077] X선 회절(XRD) 패턴은 Rigaku 1200 회절계와 CuK α , Ni β 필터를 사용하여, 4° /분의 스캔속도로 얻었다. X선은 40 kV, 30 mA에서 발생시켰다.

[0078] 산화철 나노입자의 생축매 활성과 효소모방 활성은 대체로 표면특성과 관련된 것으로 알려져 있다. 따라서, 생축매 나노물질의 효소 모방활성을 분석하는 데 있어 표면적은 중요한 의미를 갖는다. 시험물질을 423 K, 20 mTorr에서 12 시간 동안 가스 제거한 후 KICT SPA-3000 기체흡착 분석기를 이용하여 77 K에서 등온 N₂ 흡착-탈착 시험을 수행하였다. 0.05-0.2의 상대압력 범위에서, 질소 등온곡선으로부터 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 방정식을 이용하여 각 시험물질의 표면적을 계산하였다. 상대압력이 0.99일 때 흡착된 기체의 양으로부터 총 공극부피를 계산하였다.

[0079] (2) α -Fe₂O₃ 나노구조의 퍼옥시다제 모방활성

[0080] 가. 최적농도의 결정

- [0081] 퍼옥시다제 효소모방 활성이 최대가 되는 최저 α -Fe₂O₃ 나노입자 농도를 구하였다. 퍼옥시다제 기질인 TMB의 시트르산 완충액(pH 4) 내의 농도를 증가시켜 가면서 다양한 농도의 α -Fe₂O₃를 시험한 결과, 6각 프리즘형, 구형 및 막대형 나노입자의 퍼옥시다제 모방활성이 최대로 되는 α -Fe₂O₃의 최적농도는 3.0 mM로 결정되었다.
- [0082] 나. α -Fe₂O₃ 나노입자의 반응속도 분석
- [0083] HRP가 기질의 산화를 촉매하여 반응액의 색을 변화시킨다는 것이 잘 알려져 있다. 이러한 반응은 일반적으로 황산을 가하여 억제할 수 있으며, 이로써 흡광도의 측정 및 추가분석이 가능해진다. 정상상태 반응속도 분석을 통해 6각 프리즘형, 구형 및 막대형 나노입자의 퍼옥시다제 모방활성을 측정하였다. TMB를 기질로 사용하였다. TMB 분말을 DMSO에 녹여 맑고 투명한 저장용액을 얻었다. 이어, pH 4의 시트르산 완충액으로 얻어진 저장용액을 단계적으로 희석하여 여러 농도의 TMB 용액을 얻었다. 실험 과정에서 모든 완충액은 새로 제조하여 사용하였다. 반응은 모두 호박색의 1.5 ml 바이얼 내에서, 37 °C에서 30 분 동안 진행하였다. 정상상태 반응속도 분석을 위하여, 각 α -Fe₂O₃ 나노입자 100 ml를 다양한 농도의 TMB가 용해된 동량의 시트르산 완충액에 가하고, 30% H₂O₂를 가하여 반응을 개시하였다. 전체 용액을 각 바이얼에서 혼합한 후 인큐베이션하였다. 인큐베이션이 완료된 후 곧바로 2.0 M 황산을 가하여 반응을 정지시켰다. 반응 바이얼을 30 초 동안 원심분리하고 상등액 100 ml를 96웰 플레이트로 옮긴 후, 마이크로티터 플레이트리더(Molecular Devices Emax USA)를 사용하여 450 nm에서 흡광도를 기록하였다. 재현성 있는 결과를 얻기 위해 각 나노입자에 대한 실험을 3차례씩 반복하였다.
- [0084] 하기 Michaelis-Menten 식을 이용하여 반응속도 관련 변수들을 결정하였다.
- [0085] $v = V_{\max}[S]/(K_m + [S])$
- [0086] v : 초기 반응속도, $V_{\max}$: 최대 반응속도, $[S]$: 기질 농도, K_m : Michaelis-Menten상수
- [0087] (3) α -Fe₂O₃ 나노입자의 구조 분석
- [0088] 가. 6각 프리즘 형태의 경우, 변과 대각선의 평균 길이는 각각 80-90 nm와 60-70 nm이고, 폭과 두께는 각각 105-110 nm와 85-95 nm이었다. 구형의 나노입자인 경우, 평균 크기는 100 nm이었으며, 막대형 입자의 경우, 길이는 250-400 nm, 직경은 30-35 nm이었다.
- [0089] 나. 6각 프리즘형, 구형 및 막대형 각각에 대한 α -Fe₂O₃의 N₂ 흡착-탈착 등온곡선은 하기 도 1a 내지 도 1c와 같고, 표면적과 관련된 데이터는 하기 [표 2]에 나타난 바와 같다. 또한, 이에 대한 XRD 패턴은 하기 도 2a 내지 도 2c에 나타내었다.
- [0090] 상기 합성에 1-(1) 내지 (3)에 따라 제조한 헤마타이트 산화철의 구조 형태가 다름에도 불구하고, 모든 α -Fe₂O₃ 나노 구조체의 XRD 패턴은 유사하였으며, 이로써 합성된 산화철 나노구조는 모두 격자상수가 $a = 5.037 \text{ \AA}$ 및 $c = 13.75 \text{ \AA}$ 인 헤마타이트 α -Fe₂O₃ 결정상에 해당함을 알 수 있다. 그리고, 반사 피크는 모두 첨예하게 나타났으며 순수한 사방 6면체 α -Fe₂O₃ 피크로 확인되어, 생성된 입자가 고결정성임을 알 수 있으며, 불순물에 해당하는 피크가 관찰되지 않아 순수한 상태임을 알 수 있다.
- [0091] 다. TEM 이미지에서 무작위하게 선택된 영역으로부터 입자의 길이를 측정하여 길이분포를 추정하였으며, 상기 합성에 1-(1)에서 제조된 R-1, R-2 및 R-3의 분포도를 하기 도 3a 내지 도 3c에 나타내었다. 또한, 상기 합성에 1-(1) 내지 (3)에 따라 제조한 헤마타이트 산화철에 대한 평균 길이를 하기 [표 2]에 나타내었다.

표 2

구분	형태	크기(nm)	표면적(m ² /g)
합성에 1-(2)	6각 프리즘형	110±10	43±4
합성에 1-(3)	큐브형	100±7	47±5
합성에 1-(1) R-1	막대형	31±5	55±5
		380±20	
합성에 1-(1) R-2	막대형	30±3	82±8
		330±20	

합성예 1-(1) R-3	막대형	30±3 278±20	111±10
---------------	-----	----------------	--------

- [0093] (4) α -Fe₂O₃ 나노입자의 정상상태 반응속도 분석을 통한 퍼옥시다제 모방활성의 분석
- [0094] 형태, 크기 및 표면적과 같은 여러 물리적 변수들의 상관관계와 이들이 α -Fe₂O₃ 나노입자의 퍼옥시다제 모방 활성에 미치는 영향을 평가하였다.
- [0095] α -Fe₂O₃의 효소 모방 활성은 나노입자의 표면에 존재하는 제1철 이온에 기인한다. 제1철 이온은 과산화물의 존재 하에 기질과 상호작용하여 유색 반응생성물을 형성한다. 반응 메커니즘은 다음과 같은 Fenton 반응을 따른다.
- [0096]
$$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^\cdot + \text{OH}^- \quad (1)$$
- [0097]
$$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OOH}^\cdot + \text{H}^+ \quad (2)$$
- [0098] (1) 단계에서 형성된 하이드록실 라디칼(OH[·])은 TMB 기질의 산화를 촉매하여 유색의 생성물을 형성한다. 3가지 형태의 α -Fe₂O₃ 나노입자 모두 H₂O₂ 존재 하에 퍼옥시다제 기질인 TMB의 반응을 촉매하여 652 nm에서 최대 흡광도를 가지는 청색의 생성물을 형성하는 것을 확인하였다(하기 도 4a).
- [0099] 2.0 M 황산을 가하여 반응을 정지시키자, 청색의 생성물은 즉시 노란색으로 변하였다(하기 도 4b). 얻어진 노란색 생성물을 최대 흡광도 450 nm에서 마이크로티터 플레이트리더로 측정하였다. 각 나노입자의 흡광도를 측정한 후, Sigma Plots 10.0 소프트웨어를 이용하여 V_{max} 및 K_m 값을 결정하였다. 각 나노물질의 Michaelis-Menten 곡선과 Lineweaver-Burk 곡선을 작성하였으며, 촉매상수 K_{cat}는 하기 식 (3)을 이용하여 계산하였다.
- [0100]
$$K_{\text{cat}} = V_{\text{max}}/[\text{E}] \quad (3)$$
- [0101] [E] : 나노입자의 농도
- [0102] 3 가지 형태의 나노입자의 TEM 이미지와 Lineweaver-Burk 곡선을 하기 도 5에 나타내었다. 또한, 6각 프리즘형 및 큐브형 α -Fe₂O₃의 SEM 이미지를 하기 도 6에 나타내었다. V_{max} 값은 6각 프리즘형(5.0±0.44 nM/s, 하기 도 5a)에서 구형(6.3±0.35 nM/s, 하기 도 5b), 막대형(R-1, 하기 도 5c) 순으로 증가하여 최대 반응속도(16.5±2.1 nM/s)를 나타내었다. 한편, K_m의 최소값은 막대형(0.257±0.089 mM), 6각 프리즘형(0.768±0.091 mM) 및 구형(0.957±0.085 mM)의 순이었다.
- [0103] 천연효소의 경우, V_{max} 및 K_m 값으로부터 최대 반응속도(효소가 기질에 의해 포화될 때의 반응속도)와 친화도(기질과 결합하는 능력, K_m값이 작을수록 친화도가 큼)를 알 수 있다.
- [0104] 3 가지 형태의 α -Fe₂O₃ 나노입자에 대하여 효소활성과 관련된 이러한 2 가지 변수를 계산한 결과, V_{max}는 표면적이 증가할수록 증가함을 알 수 있었다. 표면적은 6각 프리즘형, 구형, 막대형의 순으로 증가하므로, V_{max} 값 역시 이 순서로 증가하여 막대형이 가장 크고 6각 프리즘형이 가장 작은 값을 보였다. 즉, 최대 반응속도와 표면적 사이에는 분명한 상관관계가 확인할 수 있었으며, K_m값은 표면적과 역의 상관관계를 보였다. 반면에, 활성 면에서는 구형 나노입자가 약간 더 높았다. 이러한 결과로부터, 3 가지 α -Fe₂O₃ 나노입자의 퍼옥시다제 모방활성은 주로 표면적에 의해 영향을 받음을 알 수 있다.
- [0105] 하기 도 7에 K_m 및 V_{max} 값을 표면적의 함수로서 도시하여 나타내었다. 각 나노입자의 V_{max}, K_m 및 K_{cat} 값은 하기 [표 3]에 나타내었다. 형태, 크기, 표면적과, 효소 모방활성을 나타내는 반응속도 변수 사이의 상관관계를 확인할 수 있다.

표 3

구분	형태	K_m (mM)	V_{max} (nM/s)	K_{cat} (s ⁻¹)
합성예 1-(2)	6각 프리즘형	0.768 ± 0.091	5 ± 0.44	1.66
합성예 1-(3)	큐브형	0.957 ± 0.085	6.3 ± 0.35	2.2
합성예 1-(1) R-1	막대형	0.257 ± 0.089	16.5 ± 2.1	5.5
합성예 1-(1) R-2	막대형	0.317 ± 0.071	15.3 ± 1.81	5.1
합성예 1-(1) R-3	막대형	0.518 ± 0.047	10.60 ± 1.38	3.53

[0107] (5) α -Fe₂O₃ 나노입자의 퍼옥시다제 모방활성의 분석

[0108] 상기에서 효소 모방활성과 나노입자의 표면적 사이에 상당한 상관관계가 있음을 확인하였다. 그러나, 막대형, 6각 프리즘형, 구형 나노입자의 표면적의 차이만으로 막대형 나노입자가 구형 및 6각 프리즘형에 비해 2-3 배나 되는 큰 활성을 가지는 것을 설명하기에는 불충분하므로, 표면적 외에 다른 요인에 의한 영향을 확인하였다.

[0109] R-1 외에, 표면적이 다르고 길이도 약간씩 다른 2 가지 막대형(R-2 및 R-3) 나노입자에 대한 분석을 실시하였다. 이들 3 가지 막대형 나노입자의 크기는 길이 250-400 nm, 직경 30-35 nm 범위였다. 표면적은 R-1(55±5 m²/g) < R-2(82±8 m²/g) < R-3(111±10 m²/g)순으로 증가하여 R-3의 표면적이 가장 크고 R-1의 표면적이 가장 작았다. 퍼옥시다제 기질인 TMB에 대한 R-2 및 R-3의 촉매활성을 측정하기 위하여, R-1의 경우와 유사하게 실험을 실시하였다.

[0110] 3 가지 막대형 나노입자의 퍼옥시다제 모방활성을 나타내는 이미지를 하기 도 8에 나타내었다. TEM 이미지와 Lineweaver-Burk 곡선은 도 9에 기재하였다. R-1, R-2 및 R-3의 V_{max} 값은 R-1 > R-2 > R-3 순이었으며, K_m 값은 이의 역순 즉, R-1 < R-2 < R-3 순으로, R-1의 효소 모방활성이 가장 높고 R-2, R-3 순이었다. 즉, 막대형 나노입자의 V_{max} 및 K_{cat} 값이 K_m 값과 표면적이 감소함에 따라 증가한다는 결과이다. V_{max} 및 K_m 값과 표면적 사이의 상관관계를 하기 도 10에 나타내었다. 이는 퍼옥시다제 모방활성이 나노입자의 표면적에 의해 주로 결정된다는 상기의 결과에서 벗어남을 알 수 있다. 막대형 나노입자의 경우, 표면적이 작은 나노입자(R-1 및 R-2)가 표면적이 큰 나노입자(R-3)보다 우수한 퍼옥시다제 모방활성을 보였는데, 이러한 결과는 공극물이나 공극의 모양과 같이 고려하지 않았던 물리적 특징이 어느 정도 영향을 미치는 것임을 알 수 있다.

[0111] 하기 도 11은 막대형 나노입자의 TEM 이미지를 확대한 것으로서, R-2 및 R-3의 경우 주로 슬릿 형태의 공극을 가지며 표면적이 큰 반면, R-1은 크기가 더 큰(4-20 nm) 원형의 공극을 가지고 비표면적이 작음을 확인할 수 있다. 즉, 표면적이 작은 R-1의 활성이 더 높은 이유는 공극의 모양이 원형인 것과 관련이 있을 수 있다. 즉, 원형의 공극이 제1철 이온과 기질 사이의 상호작용을 위한 공간을 제공하여 슬릿 형태의 공극을 가지는 나노막대에 비해 촉매활성이 훨씬 높아진다. R-2와 R-3를 비교하면, 둘의 길이는 큰 차이가 없지만 표면적과 촉매활성은 큰 차이를 보인다. 그 이유는 R-2와 R-3의 확대 이미지(하기 도 11)에서 보는 바와 같이, 두 나노막대는 주로 슬릿 형태의 공극을 가진다. R-3가 공극 수는 R-2에 비해 많으나, 공극의 크기(1 nm 미만)는 기질과 제1철 이온 사이의 상호작용을 촉진할 수 있을 만큼 충분히 크지 못하다. R-2는 공극 수는 적지만, 촉매활성이 높은 것에 비추어 R-3에 비해 기질과 제1철 이온 사이의 상호작용을 촉진할 수 있을 정도로 공극의 크기가 충분히 큼을 알 수 있다. 따라서, 공극의 모양과 구조 또한 막대형 나노물질의 퍼옥시다제 모방활성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

[0112] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 제조한 6각 프리즘형, 구형 및 막대형의 상이한 나노구조를 가지는 α -Fe₂O₃ 나노입자가 퍼옥시다제 모방활성을 갖는다는 사실을 처음으로 확인하였으며, α -Fe₂O₃ 나노물질의 V_{max} , K_m 및 K_{cat} 값을 분석한 결과, 퍼옥시다제 모방활성은 나노물질의 표면적과 구조 및 공극의 모양에 의해 결정된다는 것을 확인하였다. 1차원 구조를 갖는 헤마타이트 α -Fe₂O₃ 나노입자가 0차원 또는 다차원 나노입자에 비해 더 우수한 효소 모방활성을 보였다.

[0113] 실험예 2. 상기 합성예 2에 의해서 제조된 헤마타이트 산화철 나노구조의 특성 분석

- [0114] (1) CuK α 와 Ni β 필터가 구비된 Rigaku 1200 회절계를 사용하여, 4° /분의 스캔속도로 샘플들의 X-선 회절(XRD) 패턴을 측정하였다. X-선 광원은 40 kV, 30 mA에서 작동하였다. 라만 스펙트럼(Renishaw)은 Ar 이온 레이저($\lambda = 514.5$ nm)를 사용하여 측정하였다. α -Fe₂O₃ 분말의 평균 결정크기를 XRD Scherrer 식(평균 결정크기 = $0.9\lambda / (B \cos \Theta)$, $\lambda = 1.540562$ Å B=반높이 폭(WHPH)의 증가를 라디안 단위로 나타낸 값, Θ = Bragg 각)에 의해 결정하였다. 각 샘플의 (104) 피크에 대하여 이를 적용하였다.
- [0115] 합성된 샘플의 표면구조를 주사전자현미경(SEM, LEO 1455VP, Hitachi S-4700)을 이용하여 25 kV의 가속전압에서 조사하였다. 푸리에변환 적외선 스펙트럼(FTIR)은 Perkin Elmer Spectrum One 기기를 사용, KBr 펠릿기법을 이용하여 4,000-400 cm⁻¹ 범위에서 기록하였다. 자기특성은 초전도 양자간섭소자(SQUID) 자력계(MPMS-7XL, Quantum DesignTM)를 사용하여 측정하였다. 자기이력은 5 K 및 300 K에서, 5 T 내지 -5 T 범위에서 측정하였다. 자화율의 온도 의존성은 1000 Oe의 자기장을 가한 후 300 K 내지 5 K에서 무자기냉각법 및 자기냉각법에 의해 측정하였다.
- [0116] (2) 하기 도 13은 여러 용매를 사용하여 합성한 큐브형(SW), 포도형(SE), 덤벨형(SP), 마이크로스피어형(SM) α -Fe₂O₃의 XRD 패턴이다. 모든 헤마타이트 산화철 구조의 회절선이 정확하게 일치하였는데, 이는 서로 다른 용매를 사용하여 생성된 각 구조가 형태의 차이에도 불구하고 동일한 결정상(사방육면체)을 가짐을 알 수 있다. 또한, 다른 피크나 다른 상이 관찰되지 않은 것에 비추어 상기 합성에 2에 따라 얻어진 산화철은 매우 순수한 것임을 알 수 있다. Scherrer 식에 의해 계산한 결정의 평균직경은 SW, SE, SP 및 SM에 대하여 각각 31, 33, 28 및 35 nm로서, 결정크기는 용매의 성질과 무관하게 비슷함을 알 수 있다.
- [0117] (3) 산화철의 결정화도를 확인하기 위하여, 제한시야 전자회절(SAED) 모드에서 TEM으로 확인하였다.(하기 도 14). 회절 패턴은 다결정의 고리 형태도, 단결정의 점 형태도 아닌 길게 퍼진 형태로서, 불연속적인 고리를 갖는 불규칙한 점의 형태이며, 이는 입자들이 같은 방향으로 배향되어 서로 부착된 다수의 작은 결정으로 구성됨을 보여준다. 이러한 관찰 결과로부터 α -Fe₂O₃ 구조가 다수의 미소결정이 자기조립에 의해 결합되어 큰 결정을 형성하는 과정을 통해서 형성되는 것임을 알 수 있고, 이러한 작은 결정의 배향 패턴의 차이로 인해 불균일한 또는 불연속적인 SAED 패턴이 관찰되는 것이다.
- [0118] (3) 라만 분광학을 통하여 표면조건과 균일성을 포함하는, 결정형 또는 무정형 물질의 특성을 비파괴 방식으로 확인하였다. 하기 도 15의 Fe₂O₃ 나노구조의 라만 스펙트럼을 보면, 200-800 cm⁻¹ 범위에서, 222, 288, 402, 493 및 602 cm⁻¹ 부근에 강한 공진피크가 관찰된다. 이들 피크의 위치와 강도는 α -Fe₂O₃의 것과 잘 일치하며, 따라서 제조된 산화철이 우수한 결정도와 순도를 가짐을 알 수 있다. 하기 도 15(B)의, 630 cm⁻¹와 720 cm⁻¹에서 관찰되는 약한 피크는 불순물에 의한 것으로서, γ -Fe₂O₃의 존재에 의한 것이다. XRD 패턴과 라만 스펙트럼으로부터 순수한 α -Fe₂O₃ 나노구조가 형성된 것을 확인할 수 있다. 하기 도 16의 푸리에변환 IR 스펙트럼에서 α -Fe₂O₃ 상의 형성을 다시 확인할 수 있는데, 4가지 α -Fe₂O₃ 모두 ~465 cm⁻¹ 및 ~560 cm⁻¹에서 두 개의 흡수피크를 보이는데, 이들 피크는 α -Fe₂O₃의 Fe-O 신축진동에 의한 것이다.
- [0119] (4) 하기 도 17은 다른 용매를 사용하여 얻은 각 샘플의 실온에서의 투과 포스바위 스펙트럼이다. 포스바위 스펙트럼은 Rh 매트릭스 내에서 ⁵⁷Co 소스(50 mCi)를 사용하여, 등가속 모드에서 측정하였다. 4 가지 샘플의 스펙트럼은 모두 유사하게 나타났으며 6 개의 좁은 피크를 보였다. 6 개의 피크가 나타나는 것은 헤마타이트 나노입자의 강자성 특성 때문이다. 최소자승법을 이용하여 로렌츠 유형의 피크에 맞도록 스펙트럼을 포스바위 변수의 예측값에 대하여 피팅하였다. 컴퓨터를 이용한 분석을 통해 결정된 Fe 금속에 대한 이성질체 이동 $d = 0.255$ - 0.259 mm/s는 산화물 물질 내 철의 산화상태(Fe³⁺)와 일치하였다. 이성질체 이동은 예측한 값에 비해 매우 작았으며, 합성방법에 의해 영향을 받으며, 특히 오토클레이브를 사용하는 고온 수열법의 경우, 이성질체 이동이 작게 나타났다. 또한, 전기 4중극자 이동값은 $\epsilon = -0.105$ 내지 -0.107 mm/s이었다. 나노구조의 초미세 자기장은

51.48-51.52 T이었다. 여섯 피크의 패턴으로부터 얻어진 이성질체 이동, 4중 극자 이동 및 초미세 자기장 값은 α -Fe₂O₃의 전형적인 값에 근접하였다. 따라서, 이상의 결과를 종합할 때, 합성된 샘플들은 α -Fe₂O₃ 결정상만으로 구성된 것을 알 수 있다.

[0120] (5) 하기 도 18은 180 °C에서 여러 용매와 카페인을 사용하여 합성한 산화철 구조의 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 각 산화철은 템플릿 또는 성장유도제를 사용하지 않고 합성하였다.

[0121] 도 18(A)에서 보듯이, 물을 용매로 사용한 경우 균일한 큐브형의 산화철 나노구조가 고수율로 형성되었다. 나노구조 물질의 형태, 크기 및 구조와 같은 물리적 특성은 사용된 용매에 크게 의존하고, 특히 산화철의 구조는 반응물의 농도와 알코올의 종류에 매우 민감한 것으로 나타났다. 용매와 반응물의 농도를 포함한 세부적인 실험조건은 상기 [표 1]에 기재하였다.

[0122] 에탄올을 용매로 사용한 경우, 하기 도 18(B)에서 보는 바와 같이 산화철의 형태와 크기의 균일성이 좋지 못하며 입자가 심하게 응집되는 것을 알 수 있으며, 다량의 작은 나노클러스터가 응집되어 불규칙한 포도 모양의 마이크로구조를 형성한다. 프로판올을 사용한 경우, 균일한 덩벨 모양의 산화철 구조가 형성되었다(하기 도 18(C)). 하기 도 18(D)는 메탄올을 사용하여 합성한 나노구조의 SEM 이미지이다. 이상의 결과로부터, 용매가 α -Fe₂O₃ 구조의 형성에 있어 매우 중요한 역할을 함을 알 수 있다.

[0123] SEM 이미지를 이용하여 측정된 SW, SE, SP 및 SM의 입자크기는 각각 약 700 ± 10 nm, 1300 ± 50 nm, 4000 ± 100 nm 및 2800 ± 80 nm이었다. SEM 이미지를 이용하여 측정된 각 샘플의 입자크기는 XRD로부터 계산한 평균 결정크기보다 훨씬 컸으며, 따라서 각 입자가 슈퍼구조(단결정성 메조결정)의 특성을 가지며 수십 나노미터 크기의, 다수의 작은 단결정 미립자로 구성된 것임을 알 수 있다. 이러한 결과는 하기 도 14의 SAED 패턴과도 일치한다.

[0124] 질소 흡착/탈착 등온곡선으로부터 측정된 SW, SE, SP 및 SM의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 표면적은 각각 22.6 m²/g, 28.7 m²/g, 12.8 m²/g 및 10.4 m²/g이었다([표 4]). 표면적이 이처럼 작다는 것은 본 발명에 따른 α -Fe₂O₃의 구조가 치밀하며 비다공성 특성을 가진다는 것을 의미한다.

표 4

구분	입자 직경(nm)	미세 단결정 평균 직경 (nm)	표면적(m ² /g)	보자력(Oe)	
				5 K	300 K
합성예 2-(1)	700 ± 10	31	22.6	1450	7375
합성예 2-(2)	1300 ± 50	33	28.7	1730	6250
합성예 2-(3)	4000 ± 100	28	12.8	870	6000
합성예 2-(4)	2800 ± 80	35	10.4	410	2510

[0126] 6) 헤마타이트 슈퍼구조의 성장과정을 조사하기 위하여, 경시적 실험을 수행하였다. 180 °C의 온도에서, 서로 다른 용매 내에서 1 시간, 4 시간, 8 시간 및 10 시간 동안 수열반응을 진행하였다.

[0127] 하기 도 19에서 보는 바와 같이, 에탄올을 용매로 사용하여 1 시간 동안 수열 처리한 경우 불균일한 입자가 얻어졌고, 반응시간이 4 시간, 8 시간 및 10 시간으로 증가함에 따라, 입자들이 응집되어 불규칙한 포도형 마이크로구조를 형성하였다. 이는 Ostwald 숙성에 의한 랜덤한 나노결정의 응집에 의해 균일한 마이크로구조가 아닌, 불규칙한 슈퍼구조가 형성된 것이다.

[0128] 나. 하기 도 20은 물을 용매로 사용하여 합성한 헤마타이트의 SEM 이미지로서, 180 °C에서 1 시간 동안 반응을 진행한 경우, 로드 형태의 입자가 형성되었고, 반응시간을 4 시간으로 늘리자, 로드 형태의 입자들이 자기조직화하여 불규칙한 큐브형 입자를 형성하였다. 8 시간 동안 반응을 수행한 경우, 더 균일한 입자가 관찰되었다. 10 시간 동안 반응을 수행한 경우, 대부분의 입자가 큐브형이었다. 이로부터, 이웃한 로드 형태의 입자들이 배향성 있게 응집하여 균일한 큐브형 나노구조로 변화할 수 있음을 알 수 있다.

[0129] 다. 프로판올의 경우, 하기 도 21에서 보는 바와 같이, 핵형성에 의해 짧은 시간 내에 작은 산화철 나노결정이 형성되어 성장하였고, 반응시간을 늘리자, 나노결정들이 응집하여 더 큰 나노구조를 형성하였으며 확산되어 덩

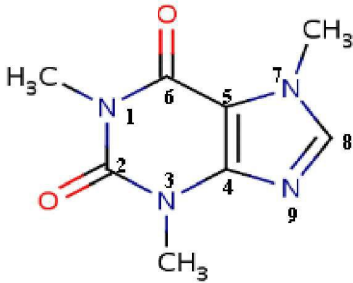
벨 형태의 산화철을 형성하였다.

[0130] 라. 메탄올을 용매로 사용한 경우, 하기 도 22에서 보는 바와 같이, 반응 초기단계에서 구형 마이크로구조가 형성되었으며 반응시간을 늘린 경우에도 별다른 차이가 발견되지 않았다. 이상의 결과는 작은 나노결정 또는 입자들이 자기조립하여 더 큰 α -Fe₂O₃ 슈퍼구조를 형성한다는 것을 보여주는 것이다.

[0131] 마. 그러나, 입자크기는 모두 반응시간이 증가함에 따라 감소한 것을 알 수 있다.

[0132] (7) 카페인([화학식 1])을 이용한 α -Fe₂O₃ 슈퍼구조의 형성은 다음과 같은 3 단계로 진행된다.

[0133] [화학식 1]



[0134] 1) 핵형성, 2) 배향성 있는 응집, 3) 하기 도 12에 기술된 자기조립 결정화.

[0135] 카페인과 금속 철은 카페인의 산소 및 질소 원자를 통해 상호작용한다. 카페인은 C(2)와 C(6)의 산소를 통해 금속 철과 결합하는 것으로 알려져 있다. 마이크로 크기의 헤마타이트 산화철은 간단한 자기조립 과정을 통해 형성되며, 이러한 과정은 고온(180 °C, 수열반응)에서의 카페인과의 금속염 형성 및 철 전구체의 환원을 포함하는, 고온의 용해열 조건 하에서의 핵형성, 배향성 있는 응집 및 자기조립 결정화에 의해 진행된다.

[0137] 핵형성 단계는 핵의 성장을 포함하는 1차 나노결정의 형성에 해당한다. 배향성 있는 응집은 Ostwald 숙성에 의한 자기조립 과정으로서, 1차 입자의 배향성 있는 응집을 통한, 작고 불규칙적인 나노구조 입자 및 결정이 형성된다. 최종 단계인 자기조립 결정화 단계에서 다수의 단일영역들이 융합되어 다중영역을 형성하며 전체적으로 규칙적인 형태가 갖추어진다.

[0138] 물을 용매로 사용한 반응 혼합물 내의 철 전구체와 카페인의 함량비를 변화시키면서 카페인의 역할을 조사하였다. 반응 혼합물 내에 카페인이 없는 경우(블랭크), 하기 도 23(A)에서 보는 바와 같이, 이 응집된 산화철 플레이크가 관찰되었다. 반응 혼합물 내의 카페인 함량이 감소(0.25 mmol) 또는 증가(0.5 mmol)함에 따라 마이크로 구조의 불규칙성이 증가하였다. 즉, 카페인 함량을 증가 또는 감소시켜서 얻어진 산화철은 형태와 크기에 있어 거의 유사한 불규칙성을 보였다.

[0139] (8) 헤마타이트 슈퍼구조의 형성에 있어서, 적절한 용매의 선택이 매우 중요한 역할을 한다. 물을 용매로 사용한 경우, 로드 형태의 산화철의 배향성 있는 응집 및 재결정화 과정이 지배적으로 진행되어 잘 분산된, 균일한 큐브형 산화철 나노구조가 형성되었다. 용매를 물에서 에탄올로 바꾸자, 나노미터 크기의 새로운 산화철 입자가 형성되었다. 에탄올은 약한 환원제로 사용될 수 있으며 나노구조의 형성에 있어 중요한 역할을 한다. 에탄올을 용매로 사용하는 경우 환경 변화로 인해 카페인과 금속 철이온(Fe⁺³)의 착화합물 형성도가 크게 변화하는 것으로 생각된다. 즉, 산화철 핵의 성장이 크게 감소하였으며, 작은 나노클러스터가 형성된 후 자기조립하여 작은 나노입자로 구성된 산화철 마이크로구조를 형성하였다. 또한, 용매를 프로판올 또는 메탄올로 바꾼 경우에도, 유사한 핵형성, 응집 및 재결정화 과정을 거쳐 상이한 산화철 나노구조들이 형성되었다.

[0140] 또한, α -Fe₂O₃ 결정의 형성과정은 용매의 조성에 따라 달라지며, 결과적으로 다양한 형태의 슈퍼구조가 형성되며, 용매의 극성이 형성되는 산화철 나노입자의 형태 및 구조에 큰 영향을 준다.

[0141] 사용된 4 가지 용매의 극성을 비교하면 물 > 메탄올 > 에탄올 > 프로판올로서, 물이 가장 전기 음성적이고 프로판올의 극성이 가장 낮다. 입자의 크기는 극성이 감소함에 따라 증가하는 경향을 보이므로, 입자크기와 용매의

극성 사이의 상관관계를 가늠할 수 있다. 전기음성도가 가장 큰 물의 경우 입자크기가 가장 작고, 극성이 낮은 알코올의 경우 각 알코올의 극성에 따라 입자 크기의 증가를 보인다. 물(극성도 = 10.2)을 사용하여 얻은 산화철 입자는 균일한 큐브 형태였다. 알코올(메탄올, 에탄올 및 프로판올의 극성도 = 각각 5.1, 4.3 및 4.0)을 사용하여 얻은 산화철 구조는 마이크로스피어, 포도 및 덤벨 형태였다. 알코올을 사용하여 얻은 나노구조의 경우 작은 입자들이 모여 응집체를 형성하는 과정에서 형태가 달라지므로 응집경향이 특히 중요하다. 극성이 큰 용매의 경우 입자크기가 작은 이유는 용해도가 크고 전구체의 핵성장이 빠르게 진행되어 다수의 균일한 작은 입자가 형성되기 때문이다. 덤벨형 및 포도형 마이크로구조와 같은 헤마타이트 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 형태는 마이크로 수준에서 이전

[0142] (9) 초전도 양자간섭소자(SQUID)를 사용하여 본 발명의 합성에 2에 따라 제조된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 슈퍼구조의 자기이력을 측정하였다.

[0143] 가. 하기 도 24는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 샘플의 5 K 및 300 K에서의 자기이력곡선으로서, 실온에서의 보자력 값(0.25 T, 0.60 T, 0.63 T 및 0.74 T)은 모든 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 샘플에서 5 K에서 측정한 값(0.04 T, 0.09 T, 0.17 T 및 0.15 T)에 비해 훨씬 높았다. 이는 Morin 전이(MT) 특성을 가지는 헤마타이트 구조에 기인하는 것이고, 이로 인하여 온도 MT 이하에서 반강자성 전이에 의해 순 자기 모멘트가 0으로 됨에 따라 순수한 반강자성에서 약한 강자성으로의 변화가 일어난다.

[0144] 나. 자기특성의 온도 의존성을 조사하기 위하여, 5-350 K 범위에서 1000 Oe의 자기장을 가하면서 무자기냉각법(ZFC) 및 자기냉각법(FC)에 의해 자화율을 측정하였다(하기 도 25). 고온(~260 K)에서의 자기냉각곡선과 무자기냉각곡선을 비교해 보면 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노구조의 MT를 알 수 있다. ~260 K에서 자화율이 급격히 감소하는데, 따라서 모든 샘플에서 이러한 전이를 통해 보자력이 변화하는 것을 알 수 있다.

[0145] 하기 [표 5]는 여러 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노구조의 보자력을 비교한 데이터로서, 본 발명에 따라 합성한 큐브형 Fe_2O_3 나노입자가 다른 비교 논문에 보고된 헤마타이트 구조와 비교할 때 실온에서 매우 큰 보자력 값을 갖는다.

[0146] 비교논문은 다음과 같다.

[0147] 25 (N. K. Chaudhari, H. C. Kim, D. Son and J.-S. Yu, CrystEng Comm., 2009, 11, 2264-2267)

[0148] 44 ((a) J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim and W. Zheng, ACSNano, 2009, 3, 3749-3761; (b)Z.An, J.Zhang, S.PanandF.Yu, J.Phys.Chem.C, 2009, 113, 8092-8096)

[0149] 46 (L. P. Zhu, H. M. Xiao, X. M. Liu and S. Y. Fu, J.Mater.Chem., 2006, 16, 1794-1797.)

[0150] 47 ((a) S. Mitra, S. Das, K. Mandal and S. Chanduari, Nanotechnology, 2007, 18, 275608(1-9); (b)S.Mitra, S.Das, S.Basu, P.SahuandK.Mandal, J.Magn.Magn.Mater., 2009, 321, 2925-2931.

표 5

형태	Coercive field (Oe)	비교논문
성게 형태(Urchin)	93	46
6각 프리즘 형태	200	25
방추형	315	47b
큐브형	1080	44a
사방 육면체(Rhombohedral)	1255	47a
다공성 중공형 구체 형태	2239	44a
방추형	3248	44b
구체 형태	4225	44b
타원형(Elliptic)	4539	44b
큐브형	7375	-

[0152] 일반적으로 표면적은 입자크기가 감소함에 따라 증가하는 경향을 보이고, 보자력 역시 입자크기가 감소함에 따라 증가한다. 그러나, 프로판올을 용매로 사용하여 제조된 덤벨형 입자의 경우 이러한 경향을 따르지 않는다. 이들 입자는 입자크기와 표면적이 크에도 불구하고 높은 보자력 값을 가지는데, 그 이유는 입자의 크기가 마이

크로 크기(4000 nm)이기 때문이다.

[0153] 본 발명에 따라 합성된 헤마타이트 α - Fe_2O_3 는 작은 표면적과 700-4000 nm 범위의 큰 입자크기를 가지면서도 높은 보자력을 가지는데, 이는 작은 나노클러스터 또는 나노입자의 자기조립 응집 및 재결정화를 통해 제조된 α - Fe_2O_3 슈퍼구조가 다중영역 특성을 가지기 때문이다. 또한, 또 다른 이유는 형태의 비등방성으로 인해 자기스핀의 역전이 어렵고 나노결정이 자기축 외의 다른 방향으로으로 자화되기 어렵기 때문이다.

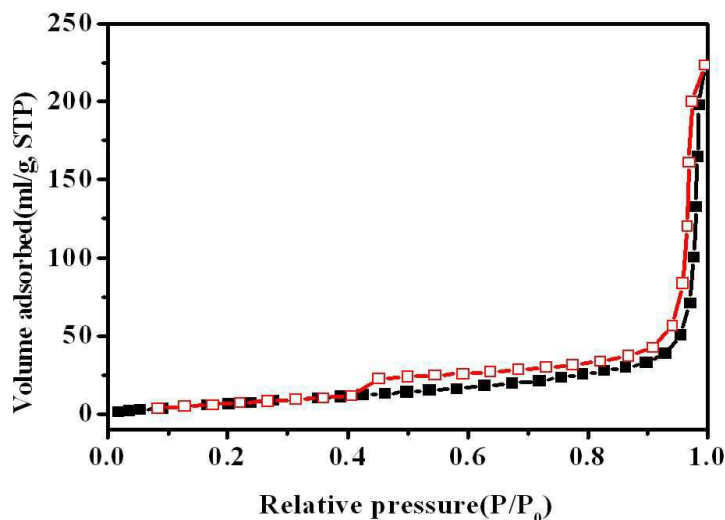
[0154] 따라서, α - Fe_2O_3 나노구조의 보자력이 높은 것은 형태에 따른 고유한 특성이다. 일반적으로, 구형 형태는 대칭성이 작은 다른 형태에 비해 비등방성이 낮는데, 구형 SM 나노구조의 보자력이 상대적으로 낮은 것과 잘 일치한다. 산화철 나노구조의 보자력은 실온에서 $\text{SW} > \text{SE} > \text{SP} > \text{SM}$ 순으로, 5 K에서는 $\text{SE} > \text{SW} > \text{SP} > \text{SM}$ 순으로 증가한다. 또한, 앞서 언급한 바와 같이, 작은 α - Fe_2O_3 나노구조가 응집함에 따라 단일영역 결정이 다중영역 슈퍼구조로 변화되며, 이로 인하여 α - Fe_2O_3 슈퍼구조의 형태적 비등방성이 증가하게 된다.

[0155] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따르면 상이한 여러 용매의 존재 하에서 카페인을 사용하여 포도형, 큐브형, 덤벨형 및 마이크로스피어형을 포함한 다양한 형태의 α - Fe_2O_3 슈퍼구조의 합성이 가능하다. 성장유도제의 사용 또는 크기 선별과정이 별도로 없는 바 환경 친화적인 방법이며, 간단한 1단계 합성과정을 통하여 형태를 다양하게 제어할 수 있다. 반응시간, 카페인과 용매의 농도, 용매의 종류와 같은 다양한 조건이 산화철의 구조에 중요한 영향을 미침을 알 수 있다. 특히, 용매의 극성이 산화철 나노입자의 형태와 크기에 중요한 영향을 미치며, 덤벨형 또는 포도형과 같은 형태적 구조는 헤마타이트의 경우 마이크로 수준에서 전혀 보고된 적이 없다.

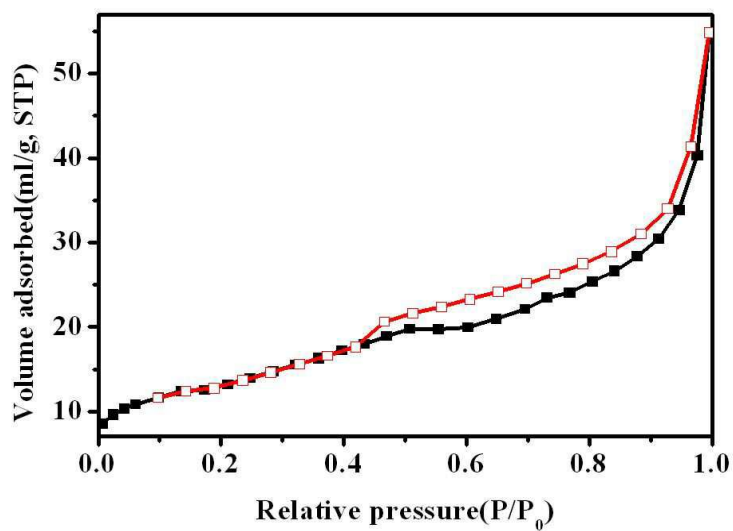
[0156] 특히, 다양한 극성 환경에서 본 발명에 따라 제조된 α - Fe_2O_3 의 보자력 값은 저온에서보다 실온에서 훨씬 높았다. 큐브형 Fe_2O_3 나노구조의 실온에서의 보자력 값은 이전에 보고된 그 어떤 값보다 높았다. 보자력 값이 이처럼 높은 이유는 α - Fe_2O_3 내에서 형성되는 작은 다중영역 마이크로구조와 입자 크기와 형태의 비등방성으로부터 기인하는 것이다.

도면

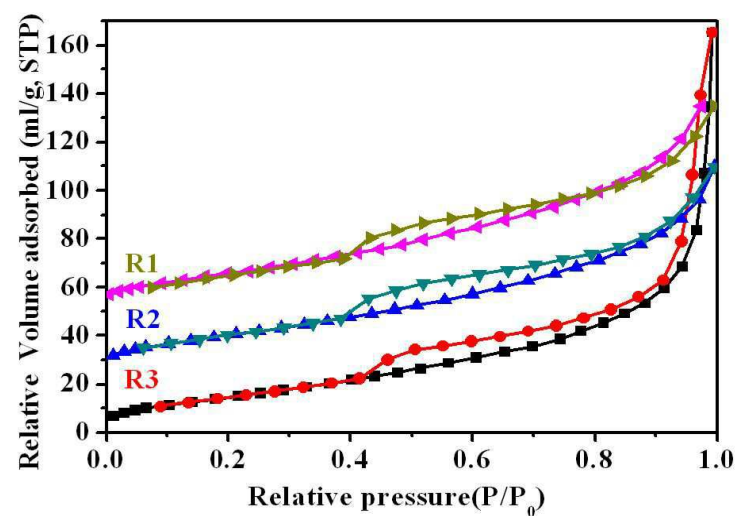
도면1a



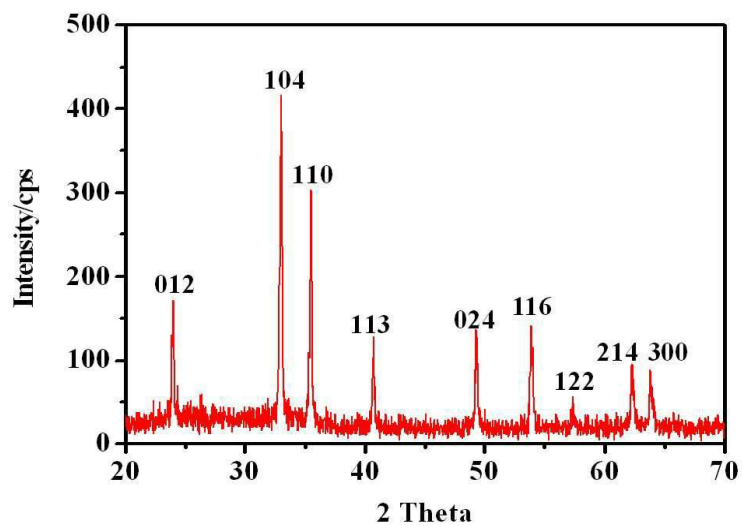
도면1b



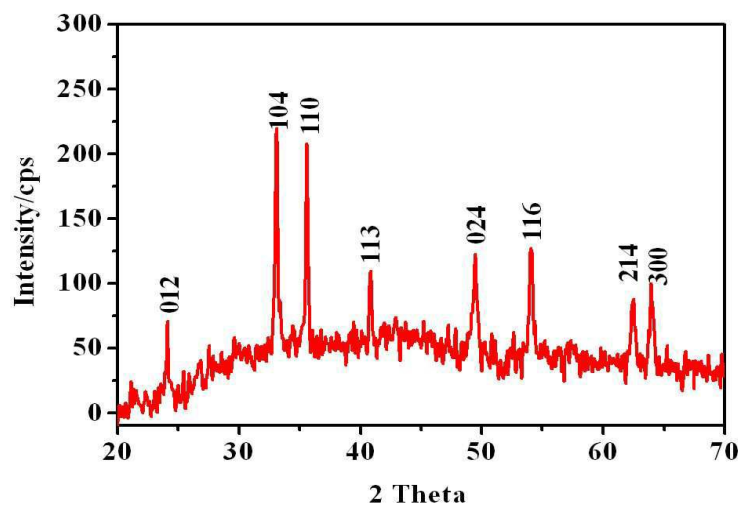
도면1c



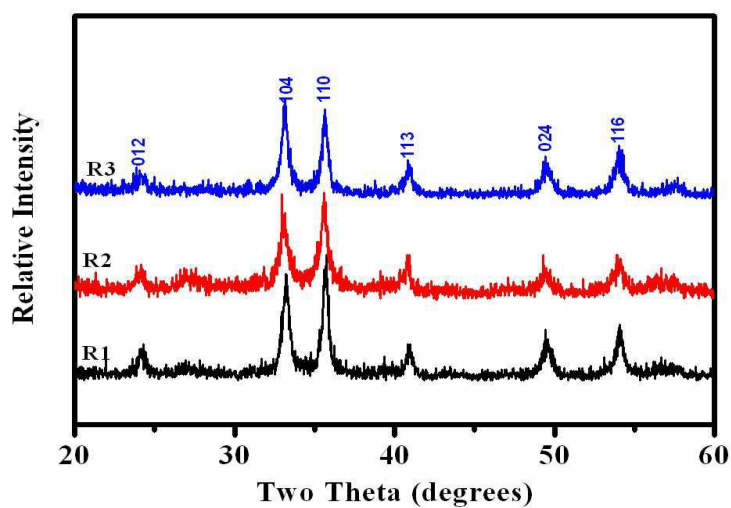
도면2a



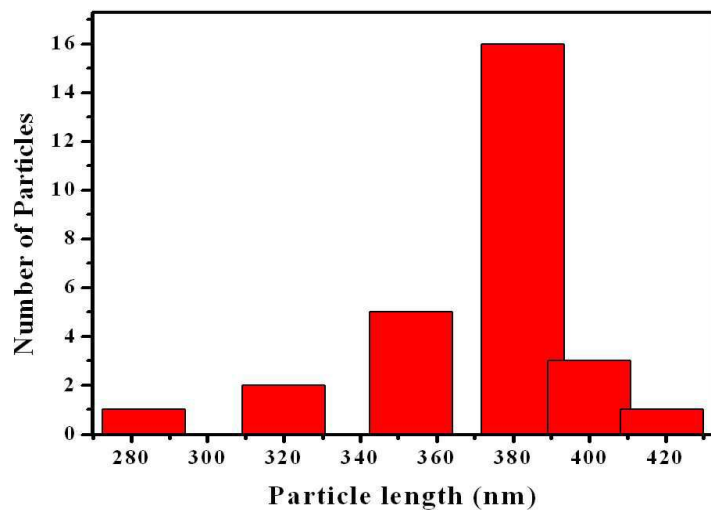
도면2b



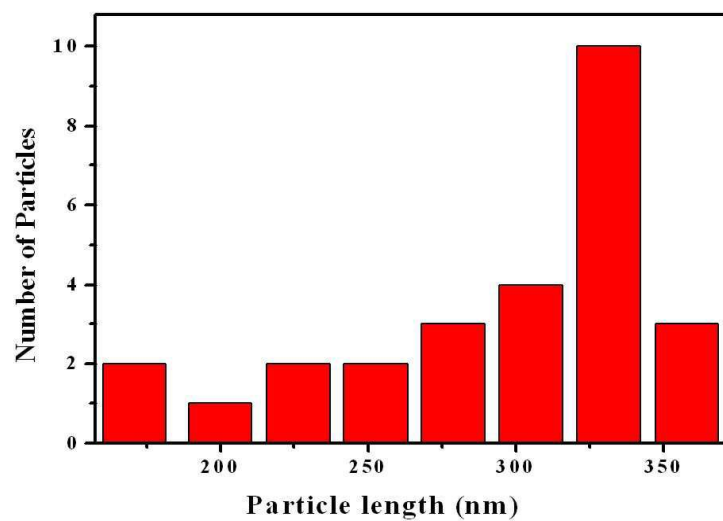
도면2c



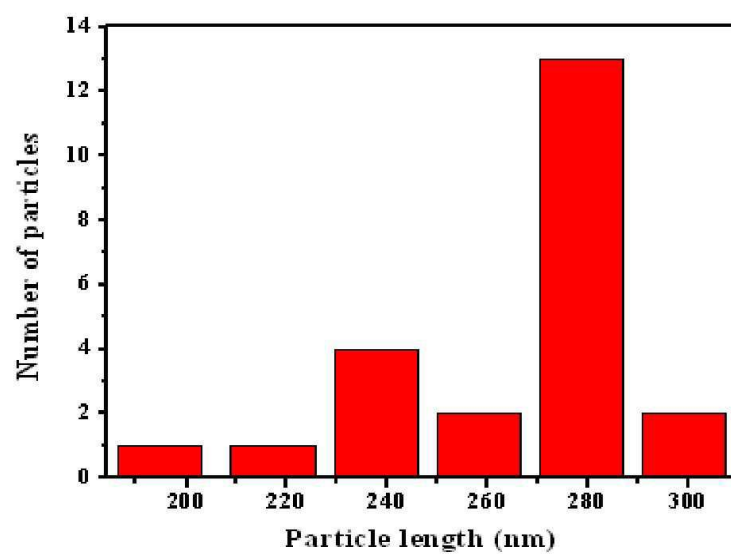
도면3a



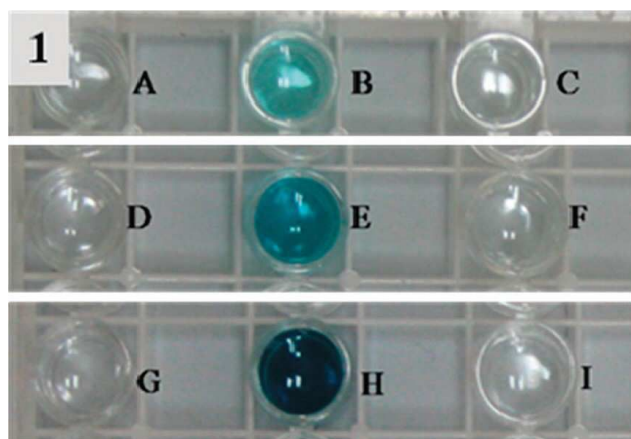
도면3b



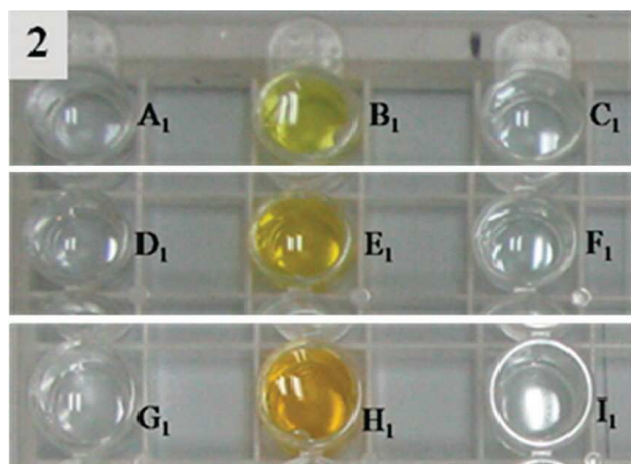
도면3c



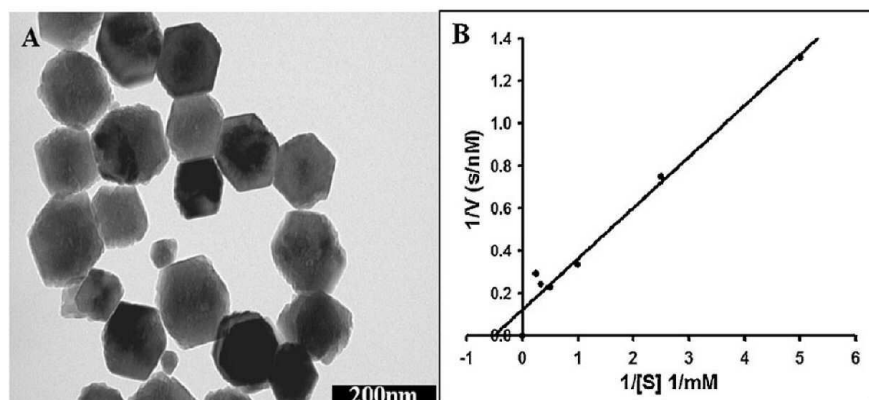
도면4a



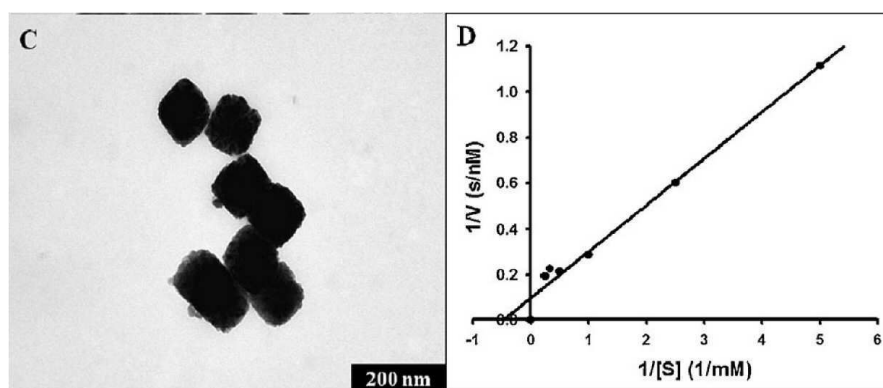
도면4b



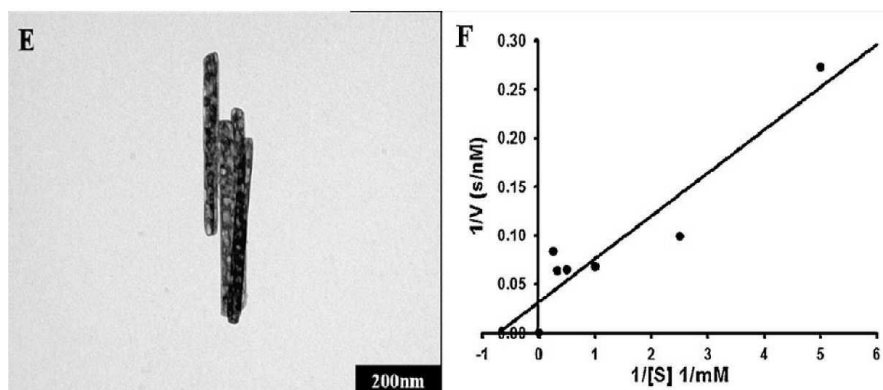
도면5a



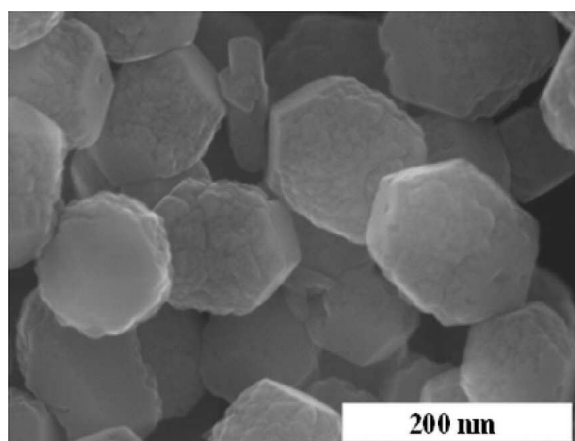
도면5b



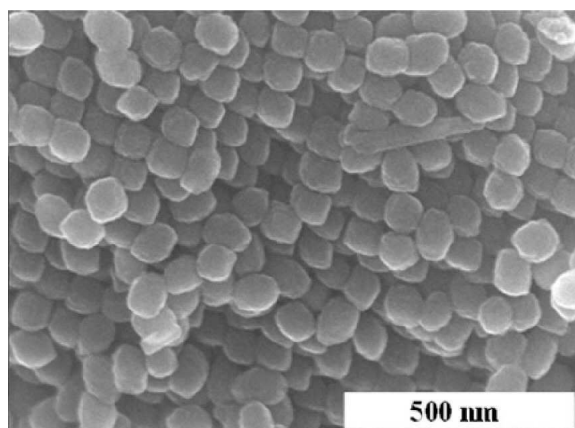
도면5c



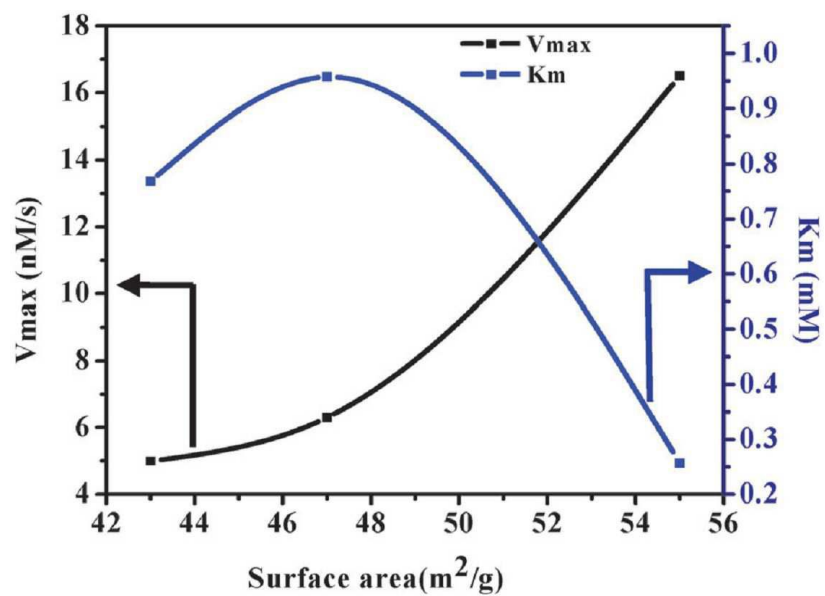
도면6a



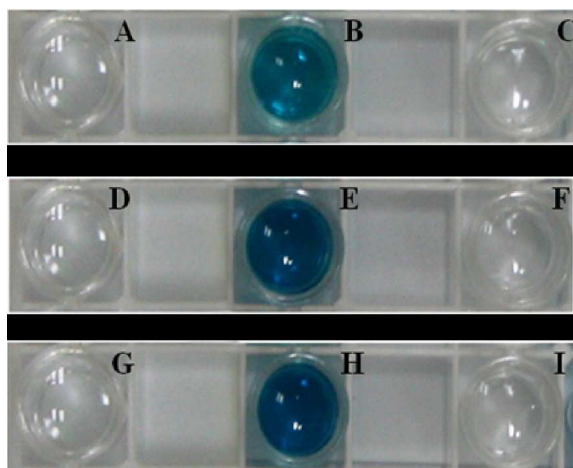
도면6b



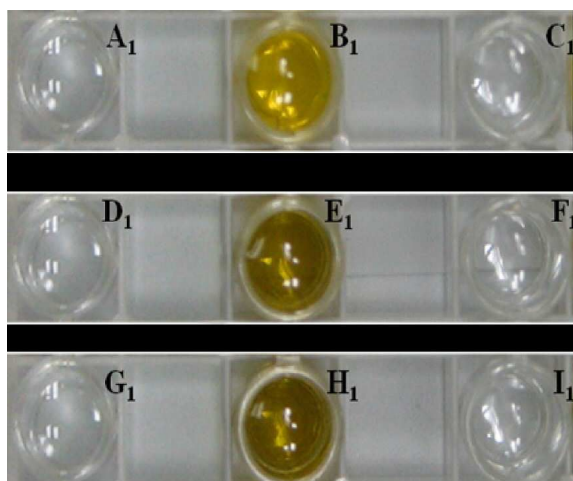
도면7



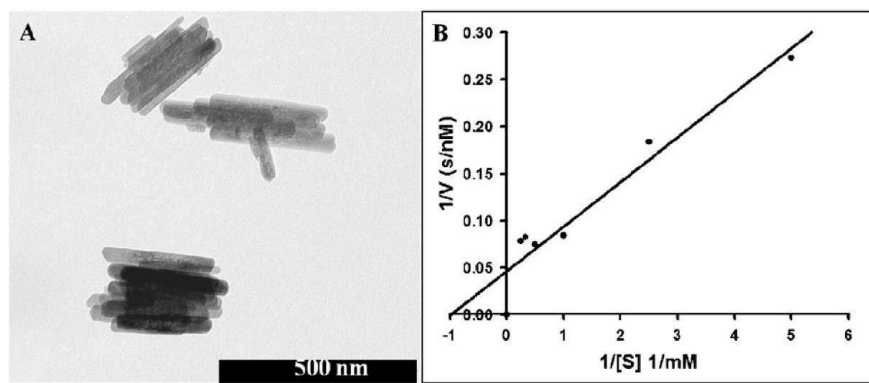
도면8a



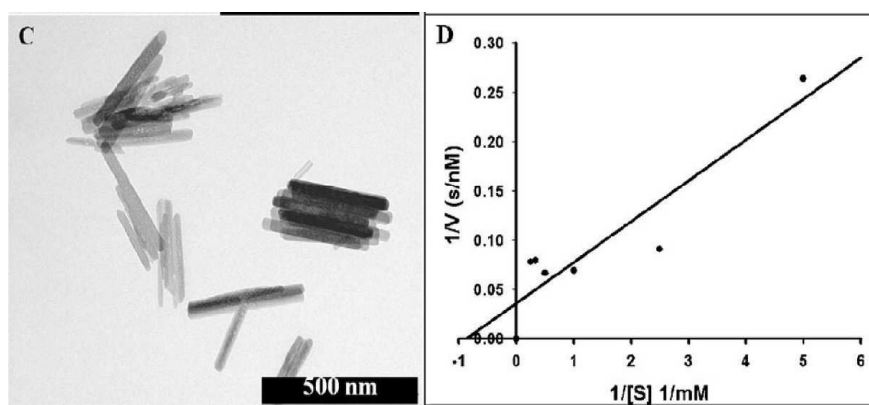
도면8b



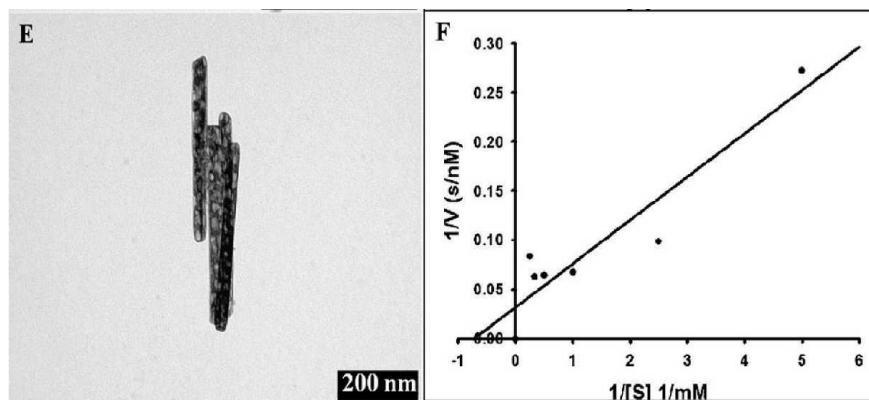
도면9a



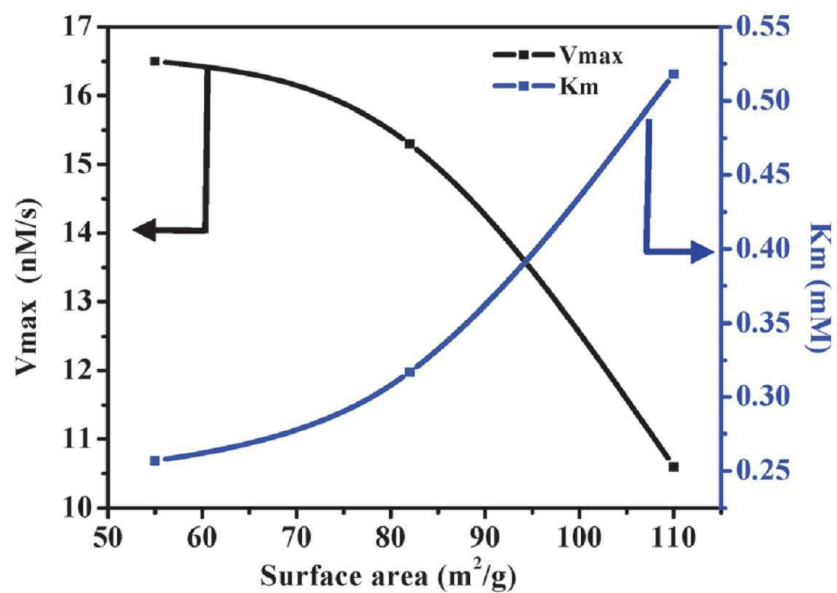
도면9b



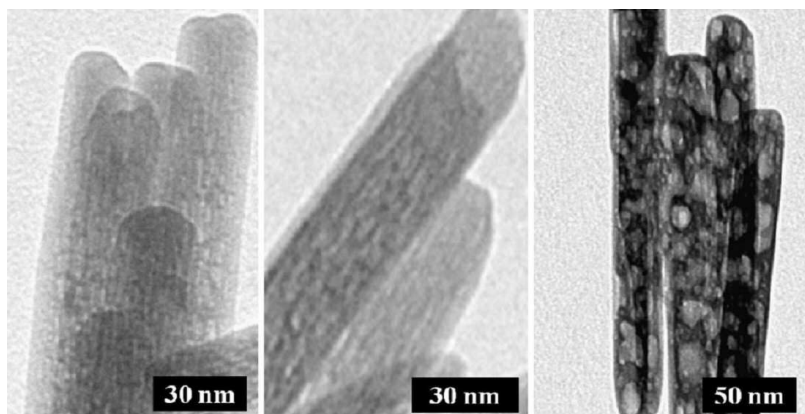
도면9c



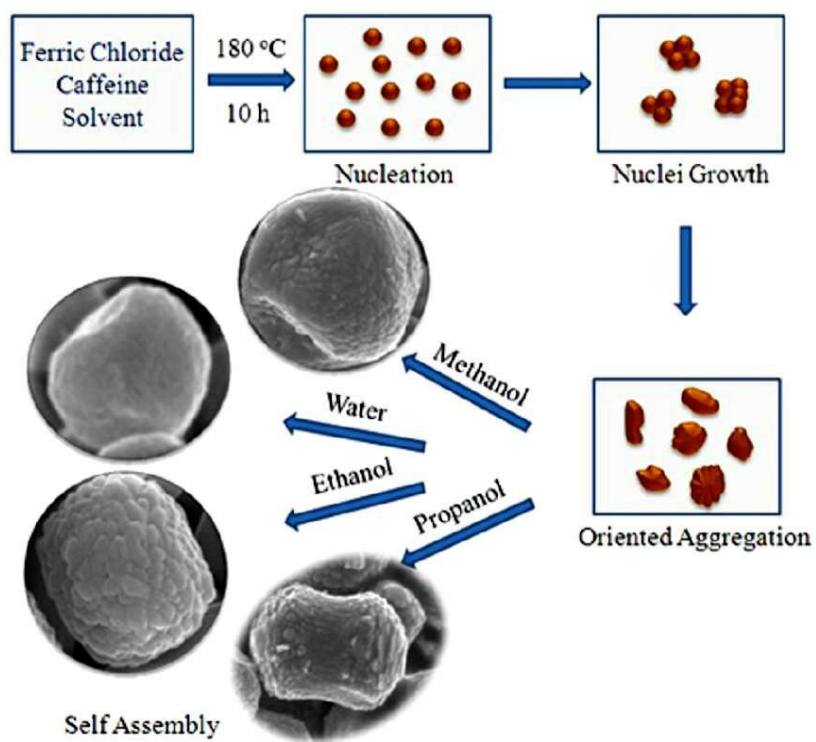
도면10



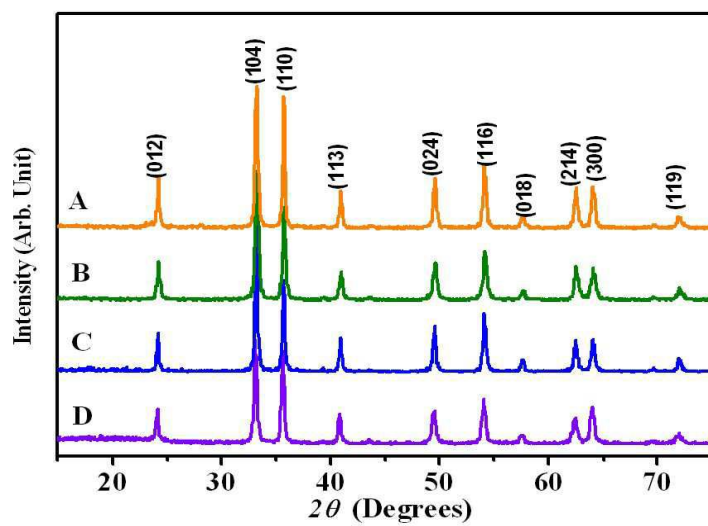
도면11



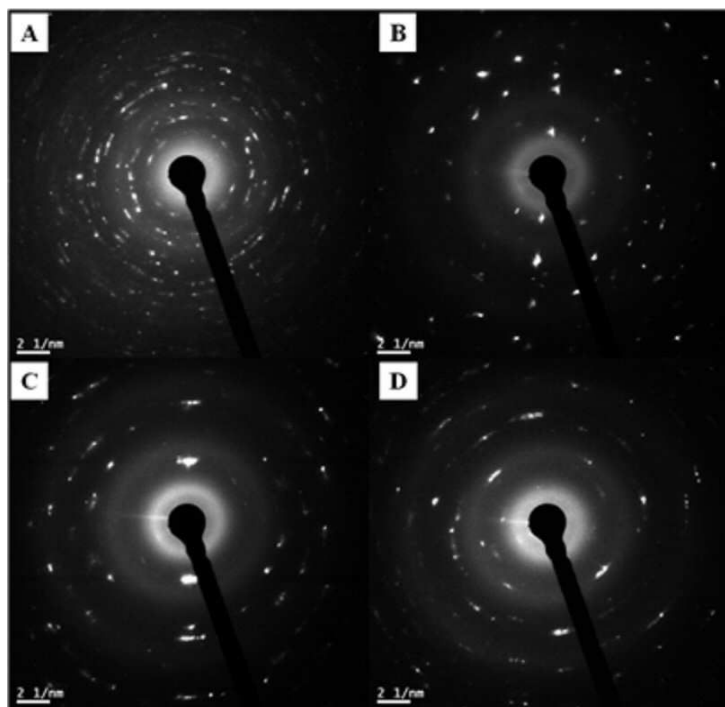
도면12



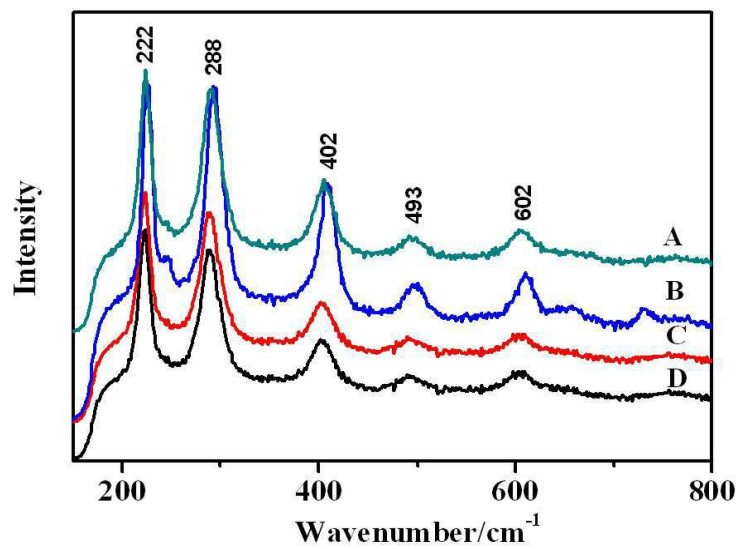
도면13



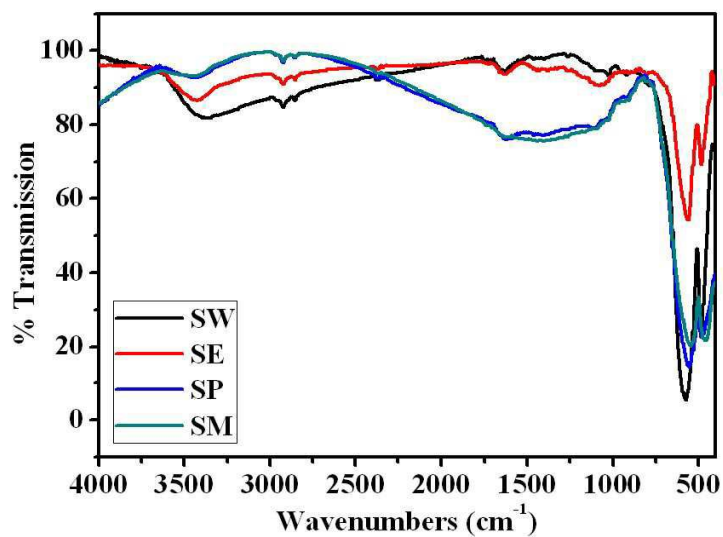
도면14



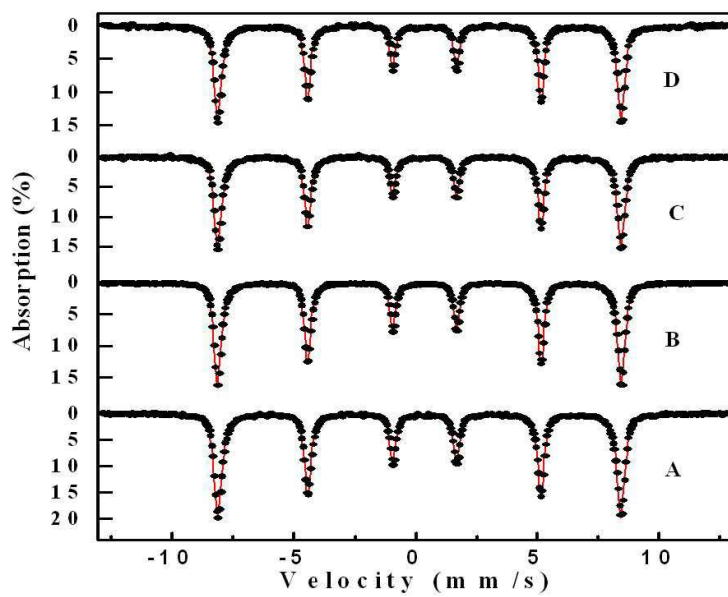
도면15



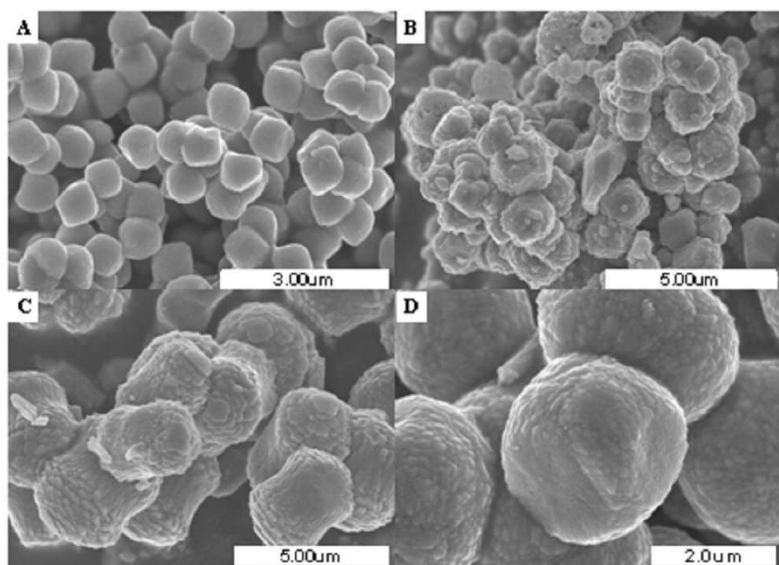
도면16



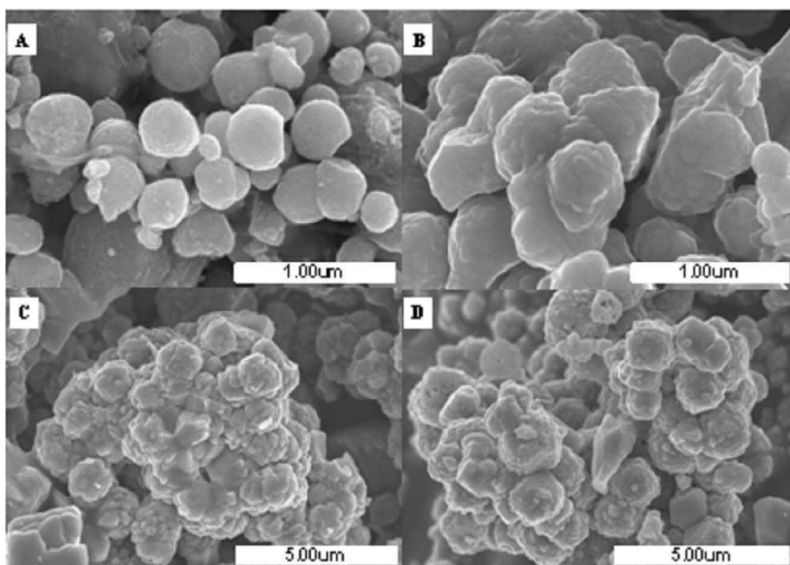
도면17



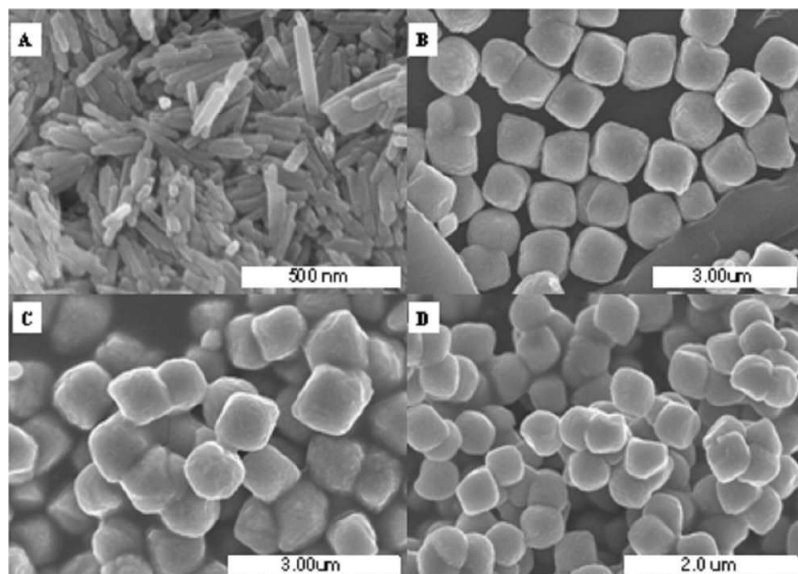
도면18



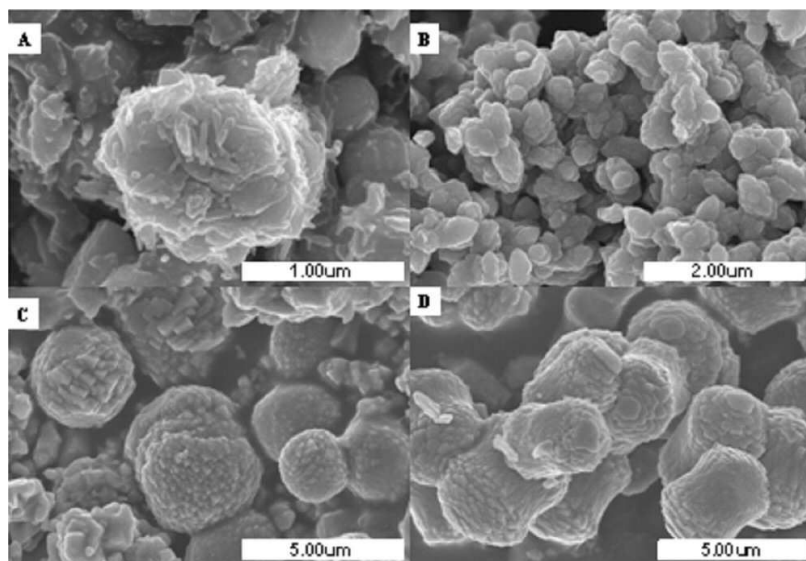
도면19



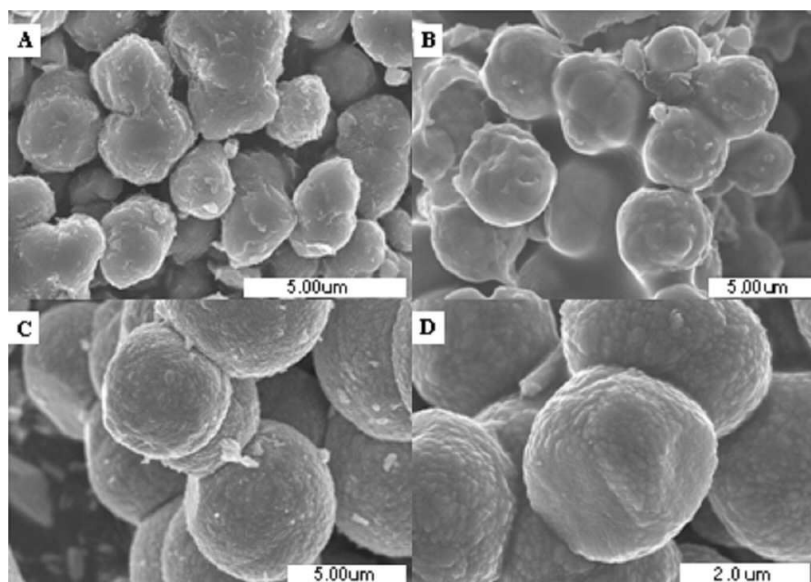
도면20



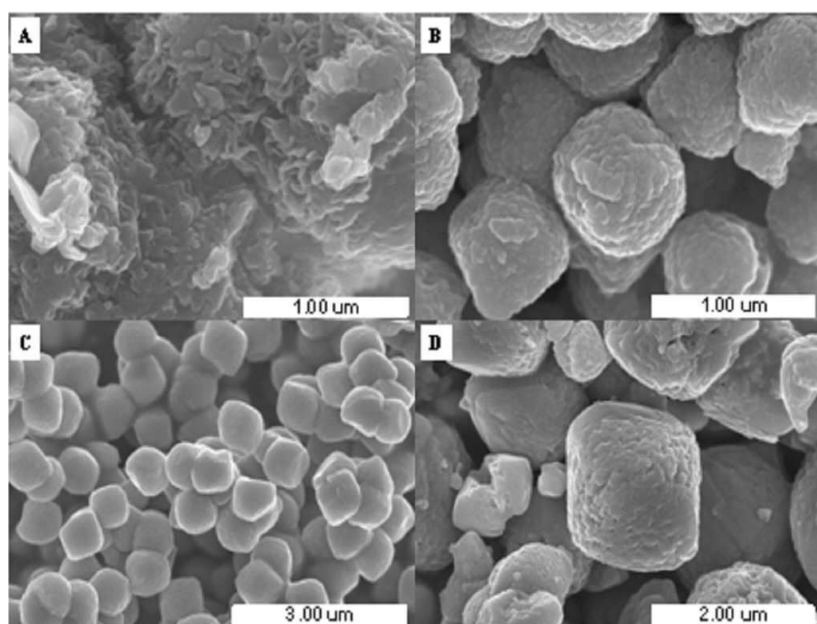
도면21



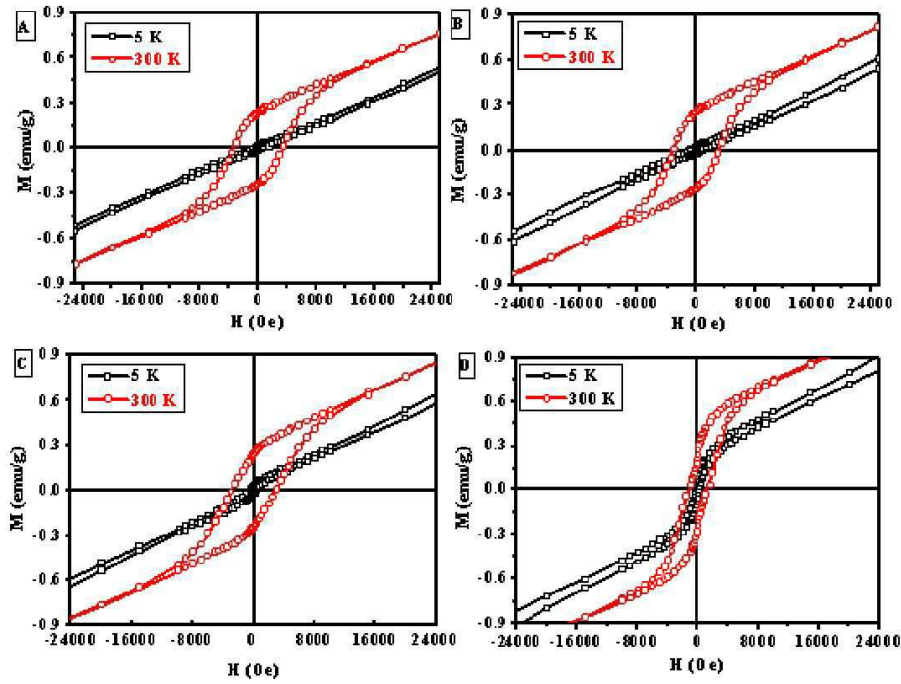
도면22



도면23



도면24



도면25

