



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0029162
(43) 공개일자 2018년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01F 1/06 (2006.01) H01F 1/44 (2006.01)

H01F 41/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01F 1/06 (2013.01)

H01F 1/44 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0116662

(22) 출원일자 2016년09월09일

심사청구일자 2016년09월09일

(71) 출원인

한국과학기술연구원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

강릉원주대학교산학협력단

강원도 강릉시 죽헌길 7(지변동)

(뒷면에 계속)

(72) 발명자

김세훈

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

이상엽

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

손민

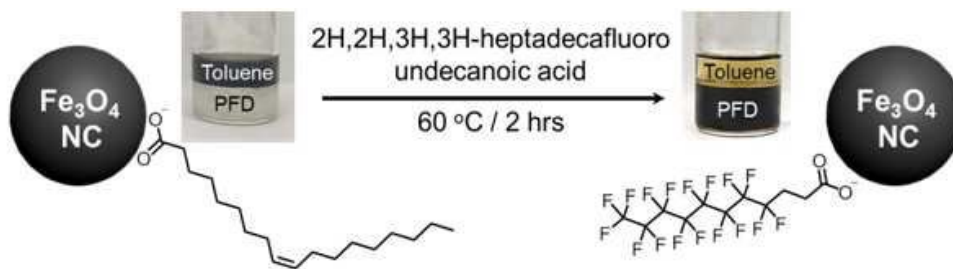
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 불소계 용매에 대한 분산성이 향상된 자성 나노입자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 불소계 용매에 대한 분산성이 향상된 자성 나노입자, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 나노콜로이드 시스템에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01F 41/02 (2013.01)

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

경북대학교 산학협력단

대구광역시 북구 대학로 80 (산격동, 경북대학교)

(72) 발명자

신현준

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

김영선

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

이세희

대구광역시 북구 대학로 80 IT대학 전기공학과
IT3-402호 (산격동, 경북대학교)

박종후

대구 동구 국채보상로 829 102동 1704호

이중철

경기도 수원시 장안구 화산로 85 119동 1804호 (천
천동, 천천푸르지오아파트)

이재선

전라북도 전주시 완산구 감나무4길 9

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415142811

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지수요관리핵심기술개발(예특)

연구과제명 저온 폐열을 이용한 유기-자성나노유체 발전 사이클 원천기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 경북대학교 산학협력단

연구기간 2015.10.01 ~ 2016.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

자성 나노결정 코어 및 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_x-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ 의 화학식으로 표시되는 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산을 포함하는 리간드 셸을 포함하는, 불소계 용매 가용성 자성 나노입자로서,
상기 x 는 0 내지 10의 정수이고, y 는 0 내지 4의 정수이며,
 $x \geq y$ 인 것인 자성 나노입자.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 자성 나노입자는 철, 니켈, 및 코발트로 구성된 군으로부터 선택되는 자성 원소 또는 상기 자성 원소를 포함하는 화합물로 된 강자성(ferromagnetic) 입자인 것인 자성 나노입자.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산은 2H, 2H, 3H, 3H-헵타데카플루오로운데칸산 또는 헵타데카플루오로노난산인 것인 자성 나노입자.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 불소계 용매는 불소 함유 방향족계 용매, 불소 함유 환형 카보네이트계 용매, 불소 함유 선형 카보네이트계 용매, 불소 함유 에스테르계 용매, 불소 함유 에테르계 용매, 불소 함유 니트릴계 용매, 불소 함유 설퍼(sulfur)계 용매 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 자성 나노입자.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 불소계 용매는 폴리플루오로폴리에테르, 하이드로플루오로에테르, 하이드로플루오로카본, 및 퍼플루오로카본으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것인 자성 나노입자.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 자성 나노입자는 불소계 용매에서 균일하게 분산되어, 상분리 또는 응집되지 않으며, 분산상에서 평균 입도가 유지되는 것인 자성 나노입자.

청구항 7

지방산으로 코팅된 자성 제1나노입자를 유기용매에 분산시킨 용액에 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_x-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ 의 화학식으로 표시되는 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산을 함유하는 불소계 용매를 첨가하여 반응시켜, 자성 나노입자 코어 및 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_x-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ 의 화학식으로 표시되는 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산을 포함하는 리간드 셸을 포함하는, 자성 제2나노입자를 제조하는 제1단계; 및

불소계 용매층으로 이동한 자성 제2나노입자를 회수하는 제2단계를 포함하는, 불소계 용매 가용성 자성 나노입자의 제조방법으로서,

상기 x 는 0 내지 10의 정수이고, y 는 0 내지 4의 정수이며,

$x \geq y$ 인 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제1단계는 염기 분자로서 3차 알킬아민 화합물을 추가로 포함하여 수행하는 것인 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 유기용매는 클로로포름, 디클로로메탄, C_{1-4} 알코올, 아세톤, C_{6-20} 알칸(alkane), 톨루엔, N,N-디메틸포름아미드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 불소계 용매는 불소 함유 방향족계 용매, 불소 함유 환형 카보네이트계 용매, 불소 함유 선형 카보네이트계 용매, 불소 함유 에스테르계 용매, 불소 함유 에테르계 용매, 불소 함유 니트릴계 용매, 불소 함유 설퍼(sulfur)계 용매 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 불소계 용매는 폴리플루오로폴리에테르, 하이드로플루오로에테르, 하이드로플루오로카본, 및 퍼플루오로카본으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것인 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

제1단계의 불소계 용매는 용존 산소량이 감소하도록 처리된 것인 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

제1단계의 불소계 용매는 불활성 기체로 버블링하여 준비한 것인 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

제2단계로부터 수득한 자성 제2나노입자는 분산상에서 자성 제1나노입자의 분산상 평균 입도에 대해 15% 이내로 변화된 평균 입도를 갖는 것인 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

제2단계로부터 수득한 자성 제2나노입자는 분산상으로 100일 보관 후에도 제조 직후의 평균 입도에 대해 30% 이내의 변화를 나타내는 것인 제조방법.

청구항 16

불소계 용매; 및 상기 불소계 용매에 분산된 청구항 제1항에 따른 자성 나노입자를 포함하는 나노콜로이드 시스템.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 자성 나노입자는 제7항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따라 제조된 것인 나노콜로이드 시스템.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 불소계 용매는 불소 함유 방향족계 용매, 불소 함유 환형 카보네이트계 용매, 불소 함유 선형 카보네이트계 용매, 불소 함유 에스테르계 용매, 불소 함유 에테르계 용매, 불소 함유 니트릴계 용매, 불소 함유 설퍼(sulfur)계 용매 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 나노콜로이드 시스템.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 나노콜로이드 시스템은 100일 이상 경과하여도 평균 입도의 변화율이 30% 이내인 것인 나노콜로이드 시스템.

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 나노콜로이드 시스템은 발전용인 것인 나노콜로이드 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 불소계 용매에 대한 분산성이 향상된 자성 나노입자, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 나노콜로이드 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 일반적으로 콜로이드 무기나노입자는 나노결정으로 이루어진 내부(core)와 리간드 껍질(shell)로 구성되며, 리간드는 결정에 결합하는 작용기(carboxylic acid, thiol, amine 등)를 포함하며 리간드의 분자구조는 나노입자의 분산 특성(분산 가능한 용매 종류 및 분산안정성)을 결정하는 주요 요인이다. 따라서, 주어진 나노입자 표면을 특정 리간드로 치환하는 방식은 필요에 따른 용매에 안정적으로 분산된 나노결정 콜로이드를 제공함에 있어 중요한 기술 중 하나이다.

[0004] 과불화된 물질은 초음파 영상제, 유기물 기반 박막 적층(organic-based film lamination)에서 코팅 기재, 및 유기 랭킨 순화(organic Rankine cycle)의 작동유체(working fluid) 등에 널리 사용되고 있다. 일반적으로 탄화수소 물질과 비교하여, 높은 화학적 및/또는 열적 안정성, 낮은 기화열, 낮은 굴절률 및 낮은 점도로 인해, 특히 액상으로 사용할 때 유리하다. 이러한 점에서 무기 나노입자 및 과불화 용매로 구성된 불화 콜로이드 시스템이 연구되고 있다. 예컨대, CdSe/ZnS 및 InGaP/ZnS의 조성을 갖는 양자점을 수-분산된 과불화탄소 유화액적(emulsion droplet)에 결합시켜 다중모드 바이오이미징 조영제로 사용하는 외에 금 및 산화철 나노입자를 기반으로 하는 불화 콜로이드들도 보고되고 있다.

[0005] 나노콜로이드 시스템을 개발함에 있어서, 균일한 분산 및 콜로이드 안정성은 크기-주도적 물질 특성을 보장하기 위한 필수 요소이다. 불화 나노입자 콜로이드를 제조하는 일반적이며, 간단한 방법은 입자 표면에 과불화탄소 함유 리간드를 도입하는 것이다. 예컨대, 종래 불화 나노입자 콜로이드는 과불화탄소 함유 리간드로 기존 탄화수소 기반 리간드를 치환하여 제조하였다. 한편, 불소계 용매에 이들 불화 나노입자를 분산시킨 분산액은 자체로서 용도가 발굴되지 않았기에 이에 대한 연구는 아직 미진한 상태이다.

[0007] 이에, 본 발명자들은 폐열을 이용한 발전에 사용 가능한 불소계 용매에 대한 분산성 및 안정성이 우수한 자성 나노입자 및 이의 제조방법을 발굴하고자 예의 연구 노력한 결과, 유기용매에 분산시킨 지방산 코팅된 자성 나노입자를 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산을 함유하는 불소계 용매와 접촉시켜 리간드 치환 반응에 의해 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산을 포함하는 리간드 셸을 도입한 자성 나노입자가 불소계 용매에 대해 우수한 분산성을 갖는 것을 확인하였으며, 나아가, 상기 리간드 치환 반응시 용존 산소량이 감소된 불소계 용매를 사용함으로써 이로부터 제조되는 자성 나노입자의 불소계 용매에 대한 분산성 향상을 보다 증가시킬 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 하나의 목적은 자성 나노입자 코어 및 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_x-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ 의 화학식으로 표시되는 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산을 포함하는 리간드 셸을 포함하는, 불소계 용매 가용성 자성 나노입자를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 지방산으로 코팅된 자성 제1나노입자를 유기용매에 분산시킨 용액에 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_x-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ 의 화학식으로 표시되는 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산을 함유하는 불소계 용매를 첨가하여 반응시켜, 자성 나노입자 코어 및 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_x-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ 의 화학식으로 표시되는 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산을 포함하는 리간드 셸을 포함하는, 자성 제2나노입자를 제조하는 제1단계; 및 불소계 용매층으로 이동한 자성 제2나노입자를 회수하는 제2단계를 포함하는, 불소계 용매 가용성 자성 나노입자의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 불소계 용매; 및 상기 불소계 용매에 분산된 상기 자성 나노입자를 포함하는 나노콜로이드 시스템을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 제1양태는 자성 나노결정 코어 및 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_x-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ 의 화학식으로 표시되는 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산을 포함하는 리간드 셸을 포함하는, 불소계 용매 가용성 자성 나노입자를 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 제2양태는 지방산으로 코팅된 자성 제1나노입자를 유기용매에 분산시킨 용액에 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_x-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ 의 화학식으로 표시되는 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산을 함유하는 불소계 용매를 첨가하여 반응시켜, 자성 나노입자 코어 및 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_x-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ 의 화학식으로 표시되는 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산을 포함하는 리간드 셸을 포함하는, 자성 제2나노입자를 제조하는 제1단계; 및 불소계 용매층으로 이동한 자성 제2나노입자를 회수하는 제2단계를 포함하는, 불소계 용매 가용성 자성 나노입자의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 제3양태는 불소계 용매; 및 상기 불소계 용매에 분산된 본 발명의 제1양태에 따른 자성 나노입자를 포함하는 나노콜로이드 시스템을 제공하는 것이다.

[0017] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0019] 본 발명은 지방산으로 코팅된 자성 나노입자를 유기 용매 상에서 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산을 포함하는 불소계 용매와 접촉시켜 리간드 치환 반응을 통해 불소화함으로써, 불소계 용매에 대한 분산성이 현저히 증가된 자성 나노입자를 제조할 수 있음을 발견한 것에 기초한다. 특히, 본 발명자들은 이러한 제조방법에 있어서, 리간드 치환 반응 단계에 사용되는 불소계 용매의 용존 산소량이 최종 생산되는 불소화된 자성 나노입자의 불소계 용매에 대한 분산성을 결정하는 중요한 인자임을 최초로 규명하였다.

[0021] 본 발명은 자성 나노입자 코어 및 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_x-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ 의 화학식으로 표시되는 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산을 포함하는 리간드 셸을 포함하는, 불소계 용매 가용성 자성 나노입자를 제공할 수 있다. 이때, 상기 x 는 0 내지 10의 정수이고, y 는 0 내지 4의 정수이며, $x \geq y$ 일 수 있다.

[0023] 예컨대, 상기 자성 나노입자는 철, 니켈, 및 코발트로 구성된 군으로부터 선택되는 자성 원소 또는 상기 자성 원소를 포함하는 화합물로 된 강자성(ferromagnetic) 입자일 수 있다. 구체적으로, 상기 자성 나노입자는 산화철(Fe_2O_3 , Fe_3O_4), 규소철(CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4), 합금(FePt , CoPt) 등의 강자성 물질로 된 나노입자일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0025] 예컨대, 상기 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산으로는 2H, 2H, 3H, 3H-헵타데카플루오로오데칸산 또는 헵타데카플루오로노난산을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0027] 본 발명의 용어 "불소계 용매 가용성"은 불소계 용매에 투입시 고르게 분산되어, 상분리 또는 침전되거나 응집되지 않고 용매와 혼화되는 입자의 성질을 의미할 수 있으며, 상기 가용성은 본 발명에서 용어 "분산성"과 혼용될 수 있다.

[0028] 본 발명의 자성 나노입자 코어 및 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_x-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ 의 화학식으로 표시되는 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산을 포함하는 리간드 셸을 포함하는 자성 나노입자에 가용성인 불소계 용매의 비제한적인 예는 불

소 함유 방향족계 용매, 불소 함유 환형 카보네이트계 용매, 불소 함유 선형 카보네이트계 용매, 불소 함유 에스테르계 용매, 불소 함유 에테르계 용매, 불소 함유 니트릴계 용매, 불소 함유 설퍼(sulfur)계 용매를 포함하며, 이들의 혼합물일 수도 있다.

[0030] 예컨대, 상기 불소 함유 방향족계 용매는 플루오로 벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,3,4-테트라플루오로벤젠, 펜타플루오로벤젠, 헥사플루오로벤젠, 2-플루오로톨루엔, α , α , α -트리플루오로톨루엔, 3-플루오로톨루엔, 4-플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 3-플루오로-*o*-크실렌, 4-플루오로-*o*-크실렌, 2-플루오로-*m*-크실렌, 4-플루오로-*m*-크실렌, 및 2-플루오로-*p*-크실렌으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0031] 예컨대, 상기 불소 함유 환형 카보네이트계 용매는 플루오로에틸렌카보네이트, 디플루오로에틸렌카보네이트, 트리플루오로에틸렌카보네이트, 테트라플루오로에틸렌카보네이트, 3,3,3-트리플루오로프로필렌카보네이트, 및 1-플루오로프로필렌카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0032] 예컨대, 상기 불소 함유 선형 카보네이트계 용매는 디(2,2,2-트리플루오로에틸)카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메틸카보네이트, 플루오로메틸메틸카보네이트, 디플루오로메틸메틸카보네이트, 트리플루오로메틸메틸카보네이트, 플루오로메틸에틸카보네이트, 디플루오로메틸에틸카보네이트, 트리플루오로메틸에틸카보네이트, 및 1-플루오로에틸메틸카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0033] 예컨대, 상기 불소 함유 에스테르계 용매는 α -플루오로- γ -부틸로락톤, β -플루오로- γ -부틸로락톤, α , α -디플루오로- γ -부틸로락톤, β , β -디플루오로- γ -부틸로락톤, α -플루오로- γ -발레로락톤, β -플루오로- γ -발레로락톤, α , α -디플루오로- γ -발레로락톤, α -플루오로- δ -발레로락톤 및 β -플루오로- δ -발레로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0034] 구체적으로, 상기 불소계 용매는 폴리플루오로폴리에테르, 하이드로플루오로에테르, 하이드로플루오로카본, 및 퍼플루오로카본으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 보다 구체적으로는 하이드로플루오로에테르인 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-데카플루오로-3-메톡시-4-(트리플루오로메틸)펜탄, 또는 퍼플루오로카본인 퍼플루오로데칼린 또는 퍼플루오로톨루엔일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0036] 전술한 바와 같이, 상기 자성 나노입자는 불소계 용매에서 균일하게 분산되어, 상분리 또는 응집되지 않으며 분산상에서 평균 입도가 유지되는 것이 특징이다.

[0038] 본 발명에 따른 불소계 용매 가용성 자성 나노입자는 지방산으로 코팅된 자성 제1나노입자를 유기용매에 분산시킨 용액에 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_x-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ 의 화학식으로 표시되는 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산을 함유하는 불소계 용매를 첨가하여 반응시켜, 자성 나노입자 코어 및 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_x-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ 의 화학식으로 표시되는 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산을 포함하는 리간드 셸을 포함하는, 자성 제2나노입자를 제조하는 제1단계; 및 불소계 용매층으로 이동한 자성 제2나노입자를 회수하는 제2단계를 포함하는, 제조방법에 의해 제공될 수 있다. 전술한 바와 같이, 상기 x 는 0 내지 10의 정수이고, y 는 0 내지 4의 정수이며, $x \geq y$ 일 수 있다.

[0040] 예컨대, 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 제1단계는 염기 분자로서 3차 아민 화합물을 추가로 포함하여 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 염기 분자는 리간드로 작용하는 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산을 탈양성자화함으로써 리간드 치환을 용이하게 할 수 있다. 이때, 염기 분자로서 3차 아민 화합물은 리간드로 사용되는 불화탄화수소계 또는 불화탄소계 카르복시산의 몰 수를 기준으로 0.5 내지 5배로 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 한편, 1차 및 2차 아민의 경우 결정 표면에 흡착되어 오히려 리간드 치환을 방해할 수 있으므로 상기 염기 분자는 3차 아민인 것이 바람직하다.

- [0042] 예컨대, 본 발명의 제조방법에서 제1단계의 지방산으로 코팅된 자성 제1나노입자에 코팅된 지방산의 비제한적인 예는 올레산, 엘라이드산, 에이코센산, 에루스산, 네르본산, 파울린산, 리놀레산, 감마-리놀렌산, 디호모-감마-리놀렌산, 아라키돈산, 알파-리놀렌산, 에이코사펜타엔산, 도코사헥사엔산 등의 불포화지방산; 및 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 페라르곤산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 베헨산, 리그노세르산, 세로트산 등의 포화지방산을 포함할 수 있다.
- [0044] 예컨대, 본 발명의 제조방법에서 제1단계에서 사용되는 유기용매는 클로로포름, 디클로로메탄, C₁₋₄ 알코올, 아세톤, C₆₋₂₀ 알칸(alkane), 톨루엔, N,N-디메틸포름아미드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0046] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 불소계 용매로는 제1양태에 예시한 용매들을 제한없이 사용할 수 있다.
- [0048] 예컨대, 제1단계의 불소계 용매로는 용존 산소량이 감소하도록 처리된 것을 사용할 수 있다.
- [0050] 상기 제1단계의 용존 산소량이 감소하도록 처리된 불소계 용매는 통상의 불소계 용매를 질소나 아르곤과 같은 불활성 기체로 버블링하여 준비할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0052] 예컨대, 제2단계로부터 수득한 자성 제2나노입자는 분산상에서 반응물로 사용한 자성 제1나노입자와 유사한 입도 분포 즉, 평균 입도를 기준으로 15% 이내, 보다 바람직하게는 10% 이내로 변화된 평균 입도를 가질 수 있다. 이는 개별 나노입자 각각이 용매 전반에 균일하게 분산되어 있음을 나타내는 것이다.
- [0054] 예컨대, 제2단계로부터 수득한 자성 제2나노입자는 분산상으로 100일 보관 후에도 제조 직후의 평균 입도에 대해 30% 이내의 변화를 나타내는 것일 수 있다. 일반적으로, 용매에 대한 분산성이 낮은 입자는 해당 용매에서 보관시 시간이 경과함에 따라 용매와 상분리되거나, 입자들끼리 응집되며 나아가 침전되기도 한다. 따라서, 용매 내에서 평균 입도 변화는 해당 용매에 대한 입자의 분산성을 가늠하는 척도로 작용할 수 있다. 따라서, 불소계 용매의 일종인 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-테카플루오로-3-메톡시-4-(트리플루오로메틸)펜탄에서 100일 보관 후에도 제조 직후의 평균 입도를 유지하므로 본 발명에 따른 제조방법은 불소계 용매에 대해 우수한 분산성을 갖는 자성 나노입자를 생산하는 데에 활용할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 구체적인 실시예에서는 본 발명에 따른 자성 나노입자를 불소계 용매인 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-테카플루오로-3-메톡시-4-(트리플루오로메틸)펜탄에 분산시킨 분산액 형태로 100일 이상 보관하여도 입도 분포가 제조 직후와 비슷한 수준으로 유지되는 것을 확인하였다(도 4 및 5).
- [0057] 특히, 제1단계의 리간드 치환 반응 수행시 질소 버블링한 불소계 용매를 사용하여 제조함으로써 철에 대한 불소 및 탄소의 원소비가 현저히 증가된 입자(표 1)는 제조 직후의 평균 입도 및 분산 상태를 거의 동일한 수준으로 100일 이상 지속할 수 있었다.
- [0059] 나아가, 본 발명은 불소계 용매; 및 상기 불소계 용매에 분산된 본 발명의 제1양태에 따른 자성 나노입자를 포함하는 나노콜로이드 시스템을 제공할 수 있다.
- [0060] 예컨대, 상기 자성 나노입자는 본 발명의 제2양태에 따른 제조방법에 의해 제조된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0061] 상기 불소계 용매는 불소 함유 방향족계 용매, 불소 함유 환형 카보네이트계 용매, 불소 함유 선형 카보네이트계 용매, 불소 함유 에스테르계 용매, 불소 함유 에테르계 용매, 불소 함유 니트릴계 용매, 불소 함유 설퍼

(sulfur)계 용매를 포함하는 용매일 수 있다. 상기 불소계 용매의 구체적인 예는 전술한 바와 같다.

[0063] 본 발명의 나노콜로이드 시스템은 100일 이상 경과하여도 평균 입도의 변화율이 30% 이내일 수 있다.

[0065] 예컨대, 본 발명의 상기 나노콜로이드 시스템은 불연성의 불소계 용매를 포함하므로 폐열을 이용한 발전에 사용할 수 있으나, 그 적용 분야는 이에 제한되지 않는다.

발명의 효과

[0067] 본 발명의 불소화 용매 가용성 자성 나노입자의 제조방법은 리간드 치환 반응에서 용존 산소량을 감소시킨 불소화 용매를 사용하는 간단한 방법으로 최종 생산되는 자성 나노입자의 불소화 용매에 대한 분산성 및 안정성을 현저히 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0069] 도 1은 본 발명에 따른 리간드 치환에 의한 불소계 용매에 대한 분산성이 향상된 산화철 나노입자의 제조방법 및 이에 따른 상전이 거동을 나타낸 도이다. 리간드의 예로는 2H, 2H, 3H, 3H-헵타데카플루오로오운데칸산을 사용하였다.

도 2는 리간드 치환 전과 후 산화철 나노입자의 TEM으로 관찰한 형태(A 및 B) 및 X-선 회절 패턴(C)을 나타낸 도이다. 도 2의 C에서 OA-NCs는 치환 전 즉, 올레산으로 코팅된 산화철 나노입자(실시예 1)를, pF-NCs는 2H, 2H, 3H, 3H-헵타데카플루오로오운데칸산으로 리간드 치환된 산화철 나노입자(실시예 2)를 나타낸다.

도 3은 리간드 치환 전과 후 산화철 나노입자의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 4는 (A) 리간드 치환 시 사용하는 불소계 용매 내의 용존 산소량에 따른 최종적으로 제조된 산화철 나노입자의 보관 시간에 따른 평균 입도 및 (B) 7일 보관 후 분산 상태를 나타낸 도이다. 상기 평균 입도는 동적 광산란법을 이용하여 측정하였다.

도 5는 (A) 톨루엔에 분산된 리간드 치환 전의 산화철 나노입자; 및 질소로 버블링하여 용존 산소량을 감소시킨 불소계 용매를 사용하여 리간드 치환한 (B) 직후 및 (C) 100일 보관 후 불소계 용매에 분산된 산화철 나노입자의 입도 분포를 나타낸 도이다.

도 6은 리간드 치환 전(A, OA-NCs) 및 각각 질소 또는 공기로 버블링한 불소계 용매를 사용한 리간드 치환 후(B, N₂-pF-NCs 및 C, air-pF-NCs) 산화철 나노입자의 XPS O 1s 스펙트럼 및 이로부터 분석한 구성 산소의 결합 에너지 및 성분비를 나타낸 도이다.

도 7은 리간드 치환 전(A, OA-NCs) 및 각각 질소 또는 공기로 버블링한 불소계 용매를 사용한 리간드 치환 후(B, N₂-pF-NCs 및 C, air-pF-NCs) 산화철 나노입자의 XPS Fe 2p_{3/2} 스펙트럼 및 이로부터 분석한 구성 철의 결합 에너지 및 성분비를 나타낸 도이다.

도 8은 리간드로서 헵타데카플루오로오노난산을 이용한 리간드 치환에 의한 불소계 용매 가용성 산화철 나노입자의 제조방법 및 이에 따른 상전이 거동을 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0070] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0072] 실시예 1: 올레산으로 코팅된 산화철(Fe_3O_4) 나노입자의 제조

[0074] 1.0 mmol의 산화철(ion(III) oxide, hydrated, $\text{FeO}(\text{OH})$ 및 Sigma-Aldrich Inc.), 4.0 mmol의 올레산(oleic acid, Sigma-Aldrich Inc.)을 5 g의 1-옥타데센(1-octadecene, Sigma-Aldrich Inc.)과 혼합한 후, 불활성 분위기로 치환하였다. 320℃로 승온시켜 1시간 동안 반응시키고, 반응 용액을 클로로포름/메탄을 혼합 용매(1:1, v/v)로 추출한 후, 과량의 아세톤을 첨가하고 원심분리하여 올레산으로 코팅된 산화철 나노입자 침전을 분리하였다. 상기 클로로포름/아세톤 혼합 용매를 첨가하고 원심분리하는 과정을 3회 반복 수행하여 정제된 올레산으로 코팅된 산화철 나노입자를 수득하였다.

[0076] 실시예 2: 2H,2H,3H,3H-헵타데카플루오로오운데칸산에 의한 이상성 리간드 치환반응을 통한 불소계 용매에 대한 분산성이 향상된 산화철 나노입자의 제조

[0078] 상기 실시예 1에 따라 제조한 올레산으로 코팅된 산화철 나노입자를 톨루엔 5 mL에 10 mg/mL 농도로 분산시킨 후, 200 mg의 2H,2H,3H,3H-헵타데카플루오로오운데칸산(2H,2H,3H,3H-heptafluoroundecanoic acid, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)과 0.2 mL의 트리에틸아민(Sigma-Aldrich Inc.)이 혼합된 3 mL의 퍼플루오로데칼린(perfluorodecalin; PFD, Alfa Aesar)에 첨가하였다. 상기 혼합 용액을 60℃에서 2시간 동안 교반하면서 육안으로 관찰하여 초기 톨루엔 층에 분산시킨 산화철 나노입자가 퍼플루오로데칼린 층으로 이동하는 것을 확인하였다(도 1). 이후 상층액(톨루엔)을 제거하고 영구자석을 반응기에 인접시켜 퍼플루오로데칼린 층으로부터 2H,2H,3H,3H-헵타데카플루오로오운데칸산으로 리간드 치환된 산화철 나노입자를 수득하였다. 수득한 산화철 나노입자를 톨루엔과 퍼플루오로데칼린으로 수회 세척하여 정제한 후, 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-데카플루오로-3-메톡시-4-(트리플루오로메틸)펜탄(1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoro-3-methoxy-4-(trifluoromethyl)pentane, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)에 분산시켜 불소계 용매에 분산된 형태의 산화철 나노입자를 준비하였다. 상기 올레산으로 코팅된 반응물로서의 초기 산화철 나노입자와 2H,2H,3H,3H-헵타데카플루오로오운데칸산으로 리간드 치환된 산화철 나노입자의 특성을 TEM, XRD, FT-IR로 분석하고, 그 결과를 도 2 및 3에 나타내었다. 도 2의 A 및 B의 TEM 이미지와, 도 2C에 개시한 XRD 패턴에서 나타난 바와 같이, 리간드 치환 전과 후에 있어서 산화철 나노입자의 결정 형상 및 결정 구조는 변화 없이 유지되는 것을 확인하였다. 한편, 도 3에 나타난 바와 같이, 리간드 치환 후 산화철 나노입자의 FT-IR 스펙트럼에서는, 리간드 치환 전 즉, 올레산으로 코팅된 나노입자에서 나타난 탄화수소 피크(ν_{as} @ 2921 cm^{-1} , ν_{s} @ 2850 cm^{-1})는 사라지고 부재하던 과불소화탄소 피크(ν_{as} @ 1237 cm^{-1} 및 1203 cm^{-1} , ν_{s} @ 1148 cm^{-1})가 나타난 것을 확인하였다.

[0080] 실시예 3: 용존 산소량이 조절된 불소계 용매를 이용한 산화철 나노입자의 제조

[0082] 불소계 용매 내의 용존 산소량이 올레산으로 코팅되고 2H,2H,3H,3H-헵타데카플루오로오운데칸산으로 리간드 치환된 산화철 나노입자의 분산성에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 얼음 수조 내에서 1시간 동안 질소 또는 공기로 버블링한 퍼플루오로데칼린을 각각 상기 실시예 2의 불소계 용매로서 사용하여 리간드 치환을 수행하여 2종의 산화철 나노입자를 제조하였다.

[0084] 실시예 4: 불소계 용매 중의 용존 산소량에 따른 분산 안정성 및 표면 원소 분석

[0086] 상기 실시예 3으로부터 수득한 2종의 불소계 용매에 대한 분산성이 향상된 산화철 나노입자의 분산 안정성을 확인하기 위하여, 동적 광산란(dynamic light scattering) 방식을 이용하여 상온 보관 시간에 따라 평균 입도를 측정하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 구체적으로, 나노입자 분산상은 10 mg/mL 농도로 준비하였으며, 입도 측정시에는 동일 용매에 10배 희석하여 사용하였다. 제조 직후(0일)로부터 일주일까지(7일) 보관하면서 최초 3

일은 매일, 이후로부터 7일까지는 이틀에 한번씩 평균 입도를 측정하여 기록하면서 그 변화를 확인하였다. 도 4에 나타난 바와 같이, 상대적으로 용존 산소량이 적은, 질소 버블링한 불소화 용매를 이용하여 리간드 치환하여 제조한 산화철 나노입자의 경우 제조 후 7일 동안 보관하여도 제조 직후와 유사한 평균 입도를 갖는 것으로 나타났으나, 공기 버블링한 불소화 용매를 이용하여 리간드 치환하여 제조한 산화철 나노입자의 경우에는 보관 초기에도 평균 입도가 클 뿐만 아니라 측정된 입도의 편차가 매우 크게 나타났으며, 보관일 수가 증가함에 따라 평균 입도는 증가하였다. 이는 상대적으로 많은 용존 산소를 함유하는 불소화 용매에서의 리간드 치환에 의해 제조된 산화철 나노입자는 불소화 용매에 불안정하게 분산되어 시간의 경과에 따라 입자들 사이의 응집이 발생할 수 있음을 나타내는 것이다. 반면, 상기 질소 버블링한 불소화 용매를 사용하여 제조한 산화철 나노입자는 제조 후 100일까지 보관하여도 제조 직후와 유사한 평균 입도 및 입도 분포를 갖는 것으로 나타났다(도 5).

[0087] 또한, 실시예 3에 개시한 두 가지 불소화 용매에서 각각 리간드 치환하여 제조한 산화철 나노입자를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)으로 표면 원소비 및 산소와 철의 구성비를 분석하여 그 결과를 도 6 및 7과 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0089]

	원자비(Atomic ratio) [†]		
	F/Fe	C/Fe	O/Fe
N ₂ -pF-NCs	20.3	22.2	3.73
air-pF-NCs	3.07	3.41	2.53
N ₂ /air [‡]	6.61	6.51	1.47

[0090] [†] 조사된 영역은 각각 F 1s, Fe 2p, C 1s 및 O 1s임.

[0091] [‡] N₂/air 비는 N₂-pF-NCs의 각 값을 air-pF-NCs의 값으로 나눈 값에 해당함.

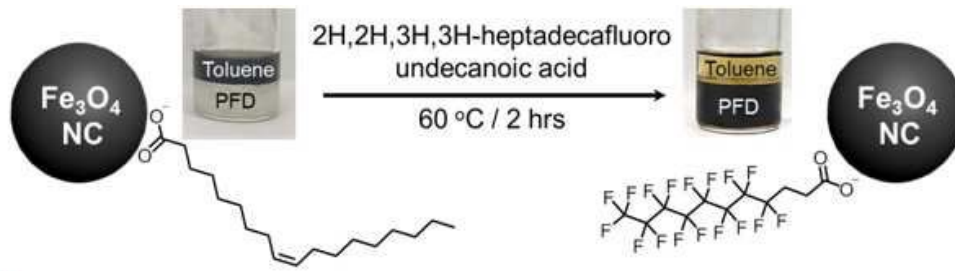
[0093] 상기 XPS 분석은 단색광기(monochromator) Al Ka(1486.6 eV) 애노드를 구비한 24.5 W/15 kV의 X-선 광원을 사용하여 수행하였으며, 스펙트럼은 외래 탄소(adventitious carbon)의 C 1s 결합에너지(284.6 eV)로 검정(calibration)하였다.

[0095] 실시예 5: 헵타데카플루오로노난산에 의한 이상성 리간드 치환반응을 통한 불소계 용매에 대한 분산성이 향상된 산화철 나노입자의 제조

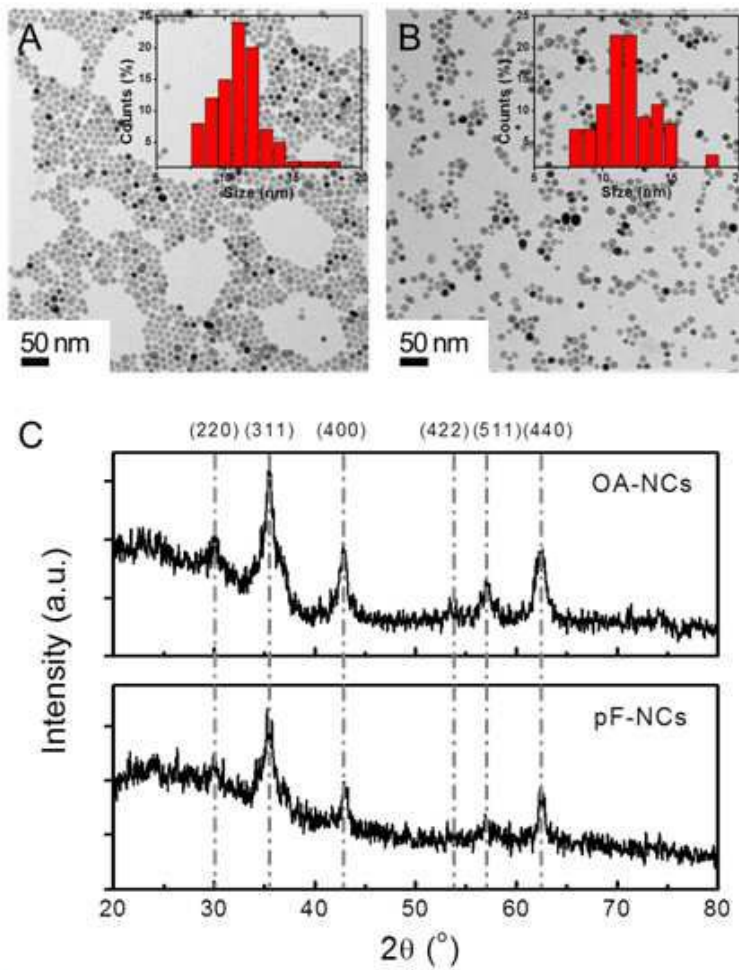
[0097] 2 g의 헵타데카플루오로노난산(heptadecafluorononanoic acid)이 혼합된 4 mL의 N,N-디메틸포름아미드를 얼음 수조 내에서 1시간 동안 질소로 버블링한 후, 올레산으로 코팅된 산화철 나노입자 분산액 원액(EFH-1, Ferrotec Corporation, USA) 1 mL을 첨가하여 100℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 이후, 반응 용액에 2 mL의 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-데카플루오로-3-메톡시-4-(트리플루오로메틸)펜탄을 첨가하여 리간드 치환된 나노입자가 첨가한 용매층에 분산되며 상전이되는 것을 확인하였다(도 8). 층 분리된 반응물에서 상층액을 분리해 내고, 불소계 용매층을 N,N-디메틸포름아미드로 서너번 세척하여 헵타데카플루오로노난산으로 리간드 치환된 산화철 나노입자를 수득하였다.

도면

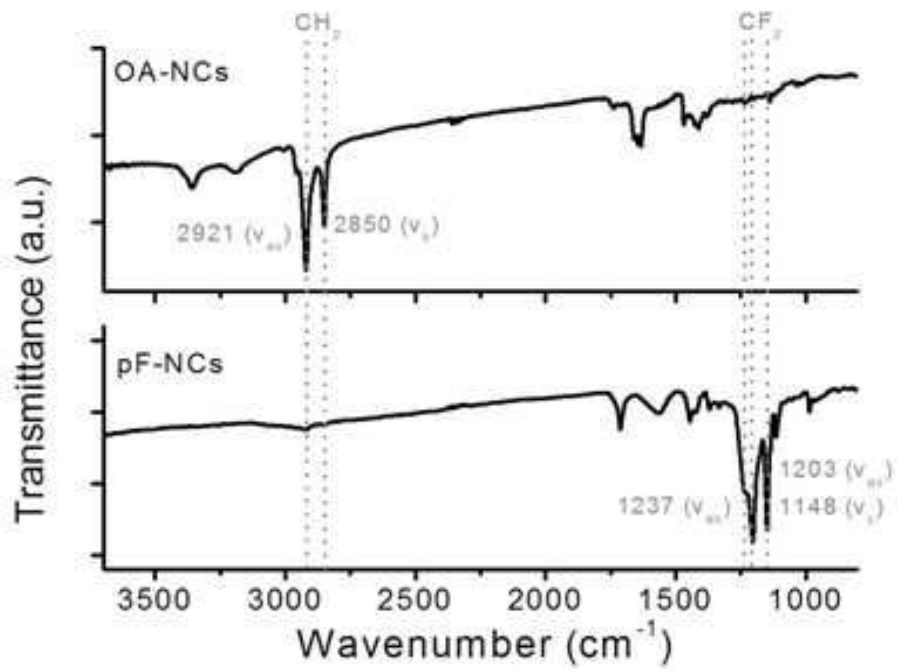
도면1



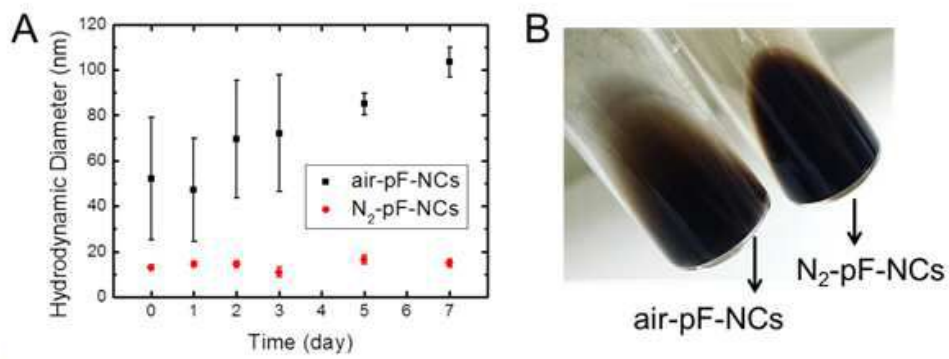
도면2



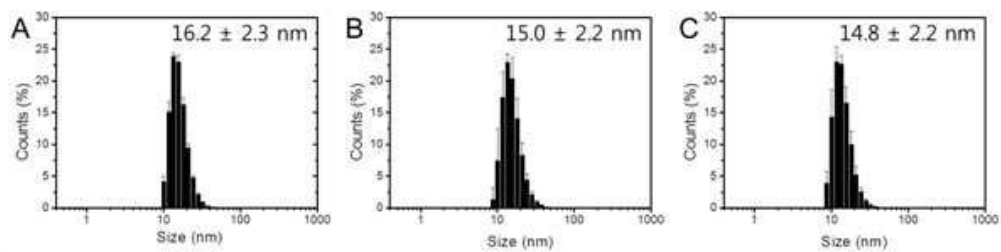
도면3



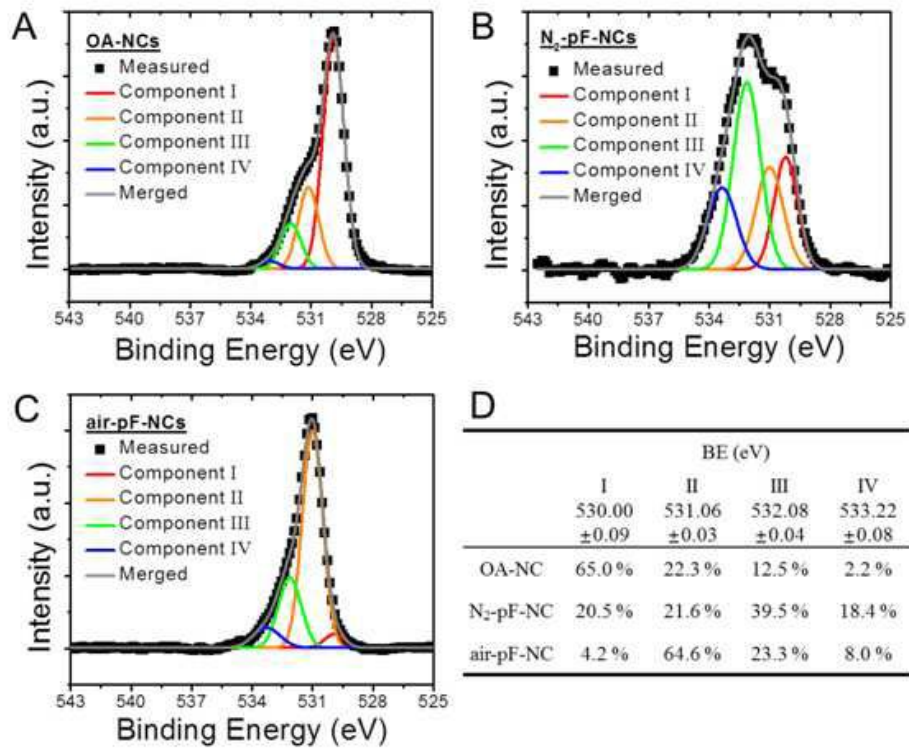
도면4



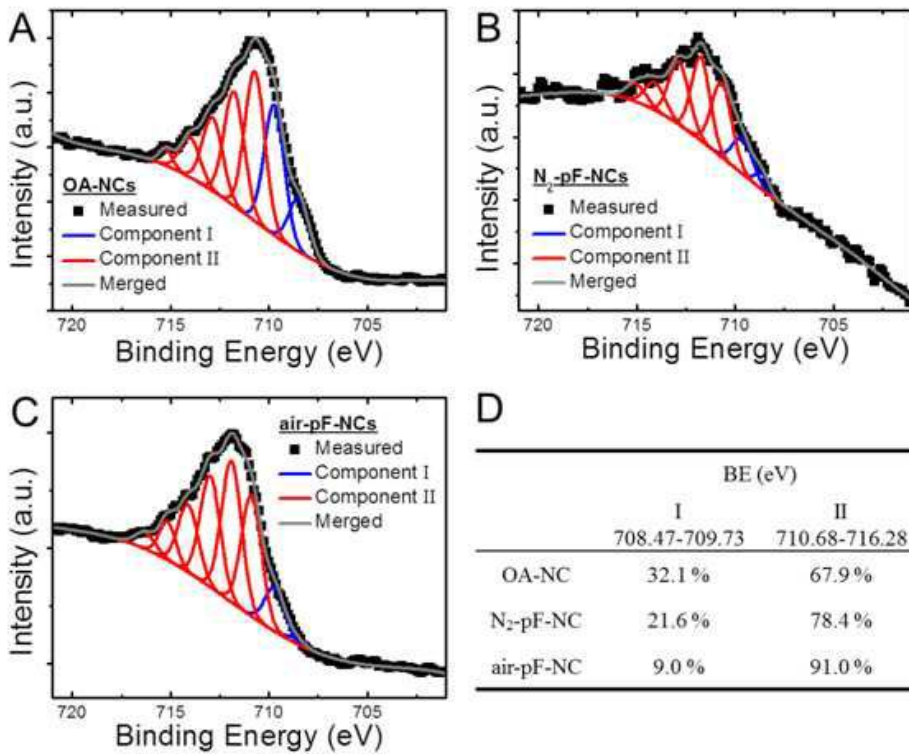
도면5



도면6



도면7



도면8

