



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월17일
(11) 등록번호 10-1621701
(24) 등록일자 2016년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 1/02 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0191894
(22) 출원일자 2014년12월29일
심사청구일자 2014년12월29일
(56) 선행기술조사문헌
US20070140951 A1
KR100604975 B1
KR101446840 B1
KR101345097 B1

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이광렬
경기도 남양주시 퇴계원면 도제원로 19, 103동 603호 (강남아파트)
김병윤
서울특별시 동대문구 약령중앙로 19-18 201호 (제기동)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 11 항

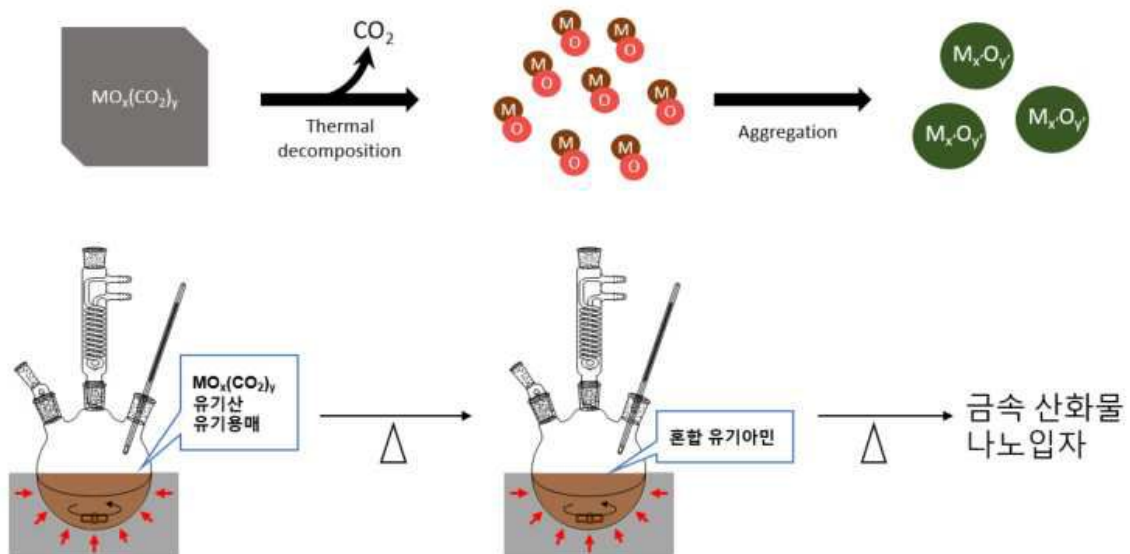
심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 금속 산화물 나노입자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 $MO_x(CO_2)_y$ 로 표시되는 금속산화물 또는 금속탄산염을 유기산 및 유기용매 하에서 열분해하여 산소를 포함하는 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 전구체를 집적하는 단계를 포함하는 금속산화물 나노입자의 제조방법으로서, 제조공정이 간단하며, 금속산화물 나노입자의 형태를 균일하게 조절할 수 있고, 대량생산이 가능하다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10047717

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술혁신사업

연구과제명 1nM 이하의 타겟 선택성을 가진 정밀 중앙진단용 생체안전 질병특이 자기공명영상 나노조영소재 개발

기 여 율 75/100

주관기관 센트럴메디컬서비스(주)

연구기간 2014.11.01 ~ 2015.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 HI10C1911

부처명 보건복지부

연구관리전문기관 보건산업진흥원

연구사업명 보건의료연구개발사업

연구과제명 소화기암의 조기진단을 위한 THz 진단영상법 개발 및 임상실용화

기 여 율 25/100

주관기관 연세대학교산학협력단

연구기간 2014.04.01 ~ 2015.03.31

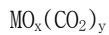
명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 하기 [화학식 1]로 표시되는 금속산화물 또는 금속탄산염을 유기산 및 유기용매 하에서 열분해하여 산소를 포함하는 전구체를 제조하는 단계; 및
- (2) 상기 전구체를 집적(aggregation)하는 단계;를 포함하는 금속산화물 나노입자의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서

M은 전이금속이며,

X는 4/3, 3/2 및 1 중에서 선택되고,

Y는 0 또는 1이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (1) 단계는 산소:아르곤 = 0:1 내지 1:1 부피비 기류조건 하에서 250 내지 350 °C에서 20 내지 120 분간 수행하여 제조되는 것을 특징으로 하는 금속산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열분해 후, 유기아민을 첨가하여 30 내지 180분 동안 반응시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기산은 C₁₆₋₃₀의 포화지방산 또는 C₁₈₋₃₀의 불포화지방산 중에서 선택되는 것으로 카르복시산 잔기를 가지는 것을 특징으로 하는 금속산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기산은 스테아르산, 팔미트산, 올레산, 엘라이드산, 박센산, 리놀레산, 아라키돈산, 에루스산 및 베헨산 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 금속산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 유기아민은 올레아민, 옥타데실아민 및 트리옥틸아민 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 금속산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

유기아민의 혼합비에 따라 나노입자의 크기가 조절되는 것을 특징으로 하는 금속산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 벤질에테르, 옥타데칸, 옥타데센, 노나데센, 아이코센, 아이코산 및 스쿠알렌 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 금속산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속산화물 또는 금속탄산염에 대한 유기산의 함량은 2 내지 10 당량인 것을 특징으로 하는 금속산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 10

제3항에 있어서,

상기 금속산화물 또는 금속탄산염에 대한 유기아민의 함량은 2 내지 10 당량인 것을 특징으로 하는 금속산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 전이금속은 망간(Mn), 철(Fe) 및 코발트(Co) 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이며,

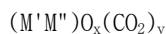
상기 전이금속이 2종 이상이면,

제1 전이금속은 M'이고, 제2 전이금속은 M"이며,

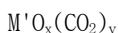
상기 M' 및 상기 M"은 서로 상이하고, 각각 독립적으로 망간(Mn), 철(Fe) 및 코발트(Co) 중에서 선택되며,

상기 금속산화물 또는 금속탄산염은 하기 [화학식 2]로 표시되는 화합물 또는 하기 [화학식 3] 및 [화학식 4]로 표시되는 화합물의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 금속산화물 나노입자의 제조방법:

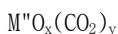
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 산화물 나노입자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 금속 탄산염을 재료로 하여 원-포트 합성(one-pot synthesis)에 의하여 금속 산화물 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 의료, 반도체, 초매 등 산업 전반에서 나노테크놀로지 기술에 대한 관심이 높아짐에 따라 관련 연구가 활발히 진행되고 있다. 의료 영상 분야의 산화철 및 산화 망간, 전자소재 분야의 산화아연 및 산화코발트, 촉매 분야에서 산화구리 및 산화망간 등 다양한 종류의 금속 산화물 나노입자가 각 분야에 적합한 소재로 소개되고 있다. 이러한 나노입자가 재료로써 사실적인 의미를 갖기 위해서는 균일한 크기와 형태는 제어하며 산업적 규모

로 대량 제조할 수 있는 제조법이 필요하다.

[0003] 종래의 제조기술은 수용액상의 금속염의 공침법과 유기용매상의 유기 금속 착화합물의 열분해-용매열 합성법으로 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 그러나 공침법의 경우 나노입자 표면에 계면활성제가 작용하지 않아 입자의 형태와 크기를 조절하기가 용이하지 않으며, 열분해-용매열 합성법의 경우는 전구체인 유기 금속 착화합물을 제조하는 단계가 추가로 필요로 하여 제조비용이 증가하며 대량제조가 용이하지 않다는 문제점이 있다.

[0004] 나노 크기의 물질을 제조하기 위한 그 이외의 방법들로는 불꽃 열분해법, 분무 열분해법, 졸겔법 등이 있는데, 상기와 같은 방법들은 기체 상에서 나노입자가 형성될 때에 나노입자 표면의 불안정성 때문에 나노 입자가 형성됨과 동시에 서로 엉겨붙는 현상이 발생되어 입자의 크기를 조절하는데 용이하지 않다. 또한, 불꽃 열분해법은 특별한 열분해 장치를 필요로 하고 고온의 열에너지가 요구되는 단점이 있고, 분무 열분해법은 속이 빈 중공형의 구형입자가 얻어질 수 있으므로 이를 방지하기 위해서는 실험조건을 매우 까다롭게 조절해야한다는 문제점이 있다. 또한 졸겔법의 경우에는 나노입자를 얻기 위해서 고압반응기 및 초임계 건조 등의 방법을 사용하여야 하므로 공정비용이 증가한다는 문제점이 있다.

[0005] 이에, 금속산화물 나노입자를 대량으로 제조할 수 있고, 제조단계가 간단하며, 나노입자의 형태를 조절할 수 있는 새로운 제조기술이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국등록특허 제967708호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2. 한국등록특허 제1125266호
(특허문헌 0003) 특허문헌 3. 한국공개특허 제2010-0090956호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 대량생산이 가능하고, 간단한 공정으로 금속산화물 나노입자를 제조할 수 있는 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 (1) 하기 [화학식 1]로 표시되는 금속산화물 또는 금속탄산염을 유기산 및 유기용매 하에서 열분해하여 산소를 포함하는 전구체를 제조하는 단계; 및 (2) 상기 전구체를 집적(aggregation)하는 단계;를 포함하는 금속산화물 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0009] [화학식 1]

[0010] $MO_x(CO_2)_y$

[0011] 상기 화학식 1에서

[0012] M은 전이금속이며,

[0013] X는 4/3, 3/2 및 1 중에서 선택되고,

[0014] Y는 0 또는 1이다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전이금속은 망간(Mn), 철(Fe) 및 코발트(Co) 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이며,

[0016] 상기 전이금속이 2종 이상이면,

[0017] 제1 전이금속은 M'이고, 제2 전이금속은 M"이며,

- [0018] 상기 M' 및 상기 M"은 서로 상이하고, 각각 독립적으로 망간(Mn), 철(Fe) 및 코발트(Co) 중에서 선택되며,
- [0019] 상기 금속산화물 또는 금속탄산염은 하기 [화학식 2]로 표시되는 화합물 또는 하기 [화학식 3] 및 [화학식 4]로 표시되는 화합물의 혼합물 중에서 선택될 수 있다.
- [0020] [화학식 2]
- [0021] $(M'M'')O_x(CO_2)_y$
- [0022] [화학식 3]
- [0023] $M'O_x(CO_2)_y$
- [0024] [화학식 4]
- [0025] $M''O_x(CO_2)_y$
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (1) 단계는 산소:아르곤 = 0:1 내지 1:1 부피비 기류조건 하에서 250 내지 350 ℃에서 20 내지 120 분간 수행하여 제조될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 분해 후, 유기아민을 첨가하여 30 내지 180분 동안 반응시키는 단계를 더 포함하여 수행할 수 있다.
- [0028] 상기 유기산은 C₁₆₋₃₀의 포화지방산 또는 C₁₈₋₃₀의 불포화지방산 중에서 선택되는 것으로 카르복시산 잔기를 가질 수 있으며, 구체적으로 스테아르산, 팔미트산, 올레산, 엘라이드산, 박센산, 리놀레산, 아라키돈산, 에루스산 및 베헨산 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0029] 상기 유기아민은 올레아민, 옥타데실아민 및 트리옥틸아민 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 유기아민의 혼합비에 따라 나노입자의 크기가 조절될 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 유기용매는 250 내지 350 ℃ 이상의 끓는점을 가지는 중성의 포화 또는 불포화 탄화수소 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있으며 구체적인 예로 벤질에테르, 옥타데칸, 옥타데센, 노나데센, 아이코센, 아이코산 및 스쿠알렌 등이 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 금속산화물 또는 금속탄산염에 대한 유기산의 함량은 2 내지 10 당량일 수 있고, 상기 금속산화물 또는 금속탄산염에 대한 유기아민의 함량은 2 내지 10 당량일 수 있다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명에 따른 금속산화물 나노입자의 제조방법은 금속산화물 나노입자의 형태를 균일하게 조절할 수 있으며, 제조과정이 간단하고, 제조 규모를 대량화 할 수 있어 금속산화물 나노입자의 제조비용을 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 본 발명에 따른 합성방법을 개략적으로 도식화하여 나타낸 도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 산화망간(Ⅱ) 나노입자의 전자주사현미경 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화철(Ⅱ,Ⅲ) 나노입자의 전자주사현미경 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 망간아철산염(Ⅱ,Ⅲ) 나노입자의 전자주사 현미경 이미지이다.
- 도 5는 자연상태의 금속산화물 또는 금속탄산염 이미지이다.
- 도 6a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 산화철 나노입자의 초상자성 자성능력을 평가한 그래프이며, 도 6b는 본 발명에 따른 산화철 나노입자를 이용하여 NIHT6.7 종양 소동물 모델에서 MRI T2 조영능력을 평가한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

- [0036] 본 발명은 금속탄산염 또는 금속산화물과 같이 자연상태에서 얻을 수 있는 금속산화물 또는 금속탄산염을 유기 용매상에서 열분해를 통해 MO 형태의 전구체를 제조하며, 상기 얻어진 전구체를 집적하여 형태가 조절된 금속산화물 나노입자를 대량합성하는 방법을 제공한다.
- [0037] 본 발명에 따른 금속산화물 나노입자는 (1) 하기 [화학식 1]로 표시되는 금속산화물 또는 금속탄산염을 유기산 및 유기용매 하에서 열분해하여 산소를 포함하는 전구체를 제조하는 단계; 및 (2) 상기 전구체를 집적(aggregation)하는 단계;를 포함하여 수행함으로써 제조될 수 있다.
- [0038] [화학식 1]
- [0039] $MO_x(CO_2)_y$
- [0040] 상기 화학식 1에서
- [0041] M은 전이금속이며,
- [0042] X는 4/3, 3/2 및 1 중에서 선택되고,
- [0043] Y는 0 또는 1이다.
- [0044] 상기 [화학식 1]에서 X가 4/3인 것은 $M_3O_4(CO_2)_y$ 를 의미하며, X가 3/2인 것은 $M_2O_3(CO_2)_y$ 를 의미한다.
- [0045] 본 발명에 의하면, 상기 산소를 포함하는 전구체는 바람직하게는 MO일 수 있다.
- [0046] 본 발명에 의하면, 상기 전이금속은 전이금속에 속하는 금속이면 제한은 없으나, 예를 들어 망간(Mn), 철(Fe) 및 코발트(Co) 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0047] 구체적으로, 상기 전이금속이 2종 이상이면,
- [0048] 제1 전이금속은 M'이고, 제2 전이금속은 M''이며,
- [0049] 상기 M' 및 상기 M''은 서로 상이하고, 각각 독립적으로 망간(Mn), 철(Fe) 및 코발트(Co) 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0050] 상기 금속산화물 또는 금속탄산염은 하기 [화학식 2]로 표시되는 화합물 또는 하기 [화학식 3] 및 [화학식 4]로 표시되는 화합물의 혼합물 중에서 선택될 수 있다.
- [0051] [화학식 2]
- [0052] $(M'M'')O_x(CO_2)_y$
- [0053] [화학식 3]
- [0054] $M'O_x(CO_2)_y$
- [0055] [화학식 4]
- [0056] $M''O_x(CO_2)_y$
- [0057] 또한, 상기 전이금속이 망간(Mn), 철(Fe) 및 코발트(Co) 중에서 선택되는 1종이면, 상기 금속산화물 또는 금속탄산염은 상기 [화학식 3] 또는 [화학식 4]로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있다.
- [0058] 발명에 의하면, 상기 유기산은 C_{16-30} 의 포화지방산 또는 C_{18-30} 의 불포화지방산 중에서 선택되는 것으로 카르복시산 잔기를 가질 수 있으며, 끓는점이 300 ℃ 이상인 화합물일 수 있는데, 구체적으로 상기 유기산은 스테아르산, 팔미트산, 올레산, 엘라이드산, 박센산, 리놀레산, 아라키돈산, 에루스산 및 베헨산 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0059] 상기 (1) 단계는 산소:아르곤 = 0:1 내지 1:1 부피비 기류조건 하에서 250 내지 350 ℃에서 20 내지 120 분간 수행될 수 있는데,
- [0060] 반응온도가 상기 범위 미만이면, 금속산화물 또는 금속탄산염이 열분해되기 어려워 MO 형태의 전구체가 생성되기 어려우며, 상기 범위를 초과하면 경제적이지 않다.

- [0061] 상기 금속산화물 또는 금속탄산염에 대한 유기산의 함량은 2 내지 10 당량일 수 있으며, 바람직하게는 3 내지 6 당량일 수 있는데, 상기 유기산의 함량이 상기 범위 미만이면 금속산화물 또는 금속탄산염을 충분히 해리시키기 어려워 열분해되지 않은 금속산화물 또는 금속탄산염이 남을 수 있으며, 상기 범위를 초과하면 반응부산물이 증가하므로 바람직하지 않다.
- [0062] 본 발명에 의하면, 상기 유기용매는 250 내지 350 °C 이상의 끓는점을 가지는 중성의 포화 또는 불포화 탄화수소 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있으며 구체적인 예로 벤질에테르, 옥타데칸, 옥타데센, 노나데센, 아이코센, 아이코산 및 스쿠알렌 등이 있다.
- [0063] 다음으로, 상기 (1) 단계는 열분해 후, 유기아민을 첨가하여 30 내지 180분 동안 반응시키는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 반응은 250 내지 350 °C 범위에서 수행될 수 있다.
- [0064] 상기 유기아민은 상기 나노입자의 크기가 균일하게 성장할 수 있도록 첨가될 수 있는데, 끓는점이 300 °C 이상이며, 양성자 수용기를 가지는 화합물일 수 있으며, 구체적으로 올레아민, 옥타데실아민 및 트리옥틸아민 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0065] 특히, 상기 유기아민을 2종 이상 혼합하여 사용함으로써 제조되는 금속산화물 나노입자의 크기를 조절할 수 있다. 예를 들어 유기아민으로 트리옥틸아민을 단독으로 사용하는 경우에는 입자의 크기가 5 내지 50nm인 금속산화물 나노입자를 제조할 수 있으며, 유기아민으로 올레아민을 사용하는 경우에는 50 내지 300 nm인 금속산화물 나노입자를 제조할 수 있다. 따라서, 상기 유기아민을 2종 이상 함유하여 조성비를 다양하게 설정함으로써 입자의 크기가 5 내지 300 nm의 다양한 크기 범위를 가지며, 입자의 크기가 제어된 금속산화물 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0066] 본 발명에 의하면 상기 금속산화물 또는 금속탄산염에 대한 유기아민의 함량은 2 내지 10 당량일 수 있는데, 바람직하게는 3 내지 6 당량일 수 있다. 유기아민의 함량이 상기 범위 미만이면, 금속산화물 나노입자의 크기를 향상시키기 어려우며, 상기 범위를 초과하면 반응 부산물이 증가하며, 크기가 균일하지 않은 금속산화물 나노입자가 제조될 수 있어 바람직하지 않다.
- [0067] 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 금속산화물 나노입자는 입자의 크기가 5 내지 300 nm 일 수 있다.
- [0068] 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 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진자에게 자명할 것이다.
- [0069] 실시예
- [0070] 실시예 1. 산화망간(II) 나노입자의 제조
- [0071] 실시예 1.1.
- [0072] 고운 가루로 뿜은 망간염(MnO , Mn_3O_4 , $MnO(CO_2)$ 또는 이들의 혼합물) 30 mmol, 올레산 4 당량 및 1-옥타데센 6 당량을 반응용기에 넣었다. 반응용기에 산소/아르곤 혼합기체(혼합비 0:1 부피%)를 50 cc/min 유속으로 공급하면서 320 °C에서 60분간 반응시켰다. 반응액이 투명해진 것을 확인한 뒤, 트리옥틸아민을 4 당량 첨가하고 1시간 동안 반응시켜 밝은 청녹색의 산화망간(II) 나노입자를 합성하였다.
- [0073] 실시예 1.2.
- [0074] 실시예 1.1과 동일한 방법으로 산화망간(II) 나노입자를 합성하되, 트리옥틸아민 4 당량 대신에 올레아민을 4 당량 첨가하여 산화망간(II) 나노입자를 합성하였다.
- [0075] 실시예 1.3.
- [0076] 실시예 1.1과 동일한 방법으로 산화망간(II) 나노입자를 합성하되, 트리옥틸아민 4 당량 대신에 올레아민 2 당

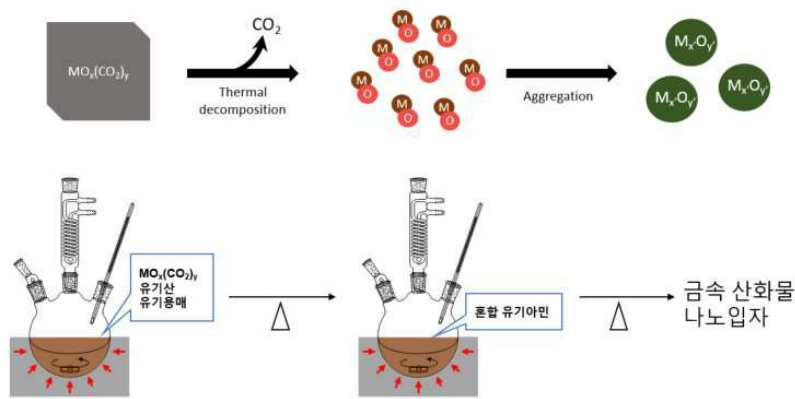
량 및 트리옥틸아민 2 당량을 혼합하여 첨가하여 산화망간(Ⅱ) 나노입자를 합성하였다.

- [0077] 하기 도 2 왼쪽 이미지는 실시예 1.1에 따라 제조된 산화망간 나노입자의 전자주사현미경 이미지이며, 도 2 오른쪽 이미지는 실시예 1.3에 따라 제조된 산화망간 나노입자의 전자주사현미경 이미지이다. 올레아민과 트리옥틸 아민의 함량에 따라 산화망간 나노입자의 크기가 조절되어 성장된 것을 확인할 수 있다.
- [0078] 실시예 2. 산화철 나노입자의 제조
- [0079] 실시예 2.1
- [0080] 고운 가루로 빻은 철염(Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{CO}_2)$ 또는 이들의 혼합물) 30 mmol, 올레산 4 당량 및 1-옥타데센 6 당량을 반응용기에 넣었다. 반응용기에 산소/아르곤 혼합기체(혼합비 2:8 부피%)를 50 cc/min 유속으로 공급하면서 320 ℃에서 60분간 반응시켰다. 반응액이 투명해진 것을 확인한 뒤, 트리옥틸아민을 4 당량 첨가하고 1시간 동안 반응시켜 검정색의 산화철(Ⅱ,Ⅲ) 나노입자를 합성하였다.
- [0081] 실시예 2.2
- [0082] 실시예 2.1과 동일한 방법으로 산화철(Ⅱ,Ⅲ) 나노입자를 합성하되, 올레아민 4 당량 대신에 올레아민을 4 당량 첨가하여 산화철(Ⅱ,Ⅲ) 나노입자를 합성하였다.
- [0083] 실시예 2.3.
- [0084] 실시예 2.1과 동일한 방법으로 산화철(Ⅱ,Ⅲ) 나노입자를 합성하되, 트리옥틸아민 4 당량 대신에 올레아민 2 당량 및 트리옥틸아민을 2 당량을 혼합하여 첨가하여 산화철(Ⅱ,Ⅲ) 나노입자를 합성하였다.
- [0085] 하기 도 3 왼쪽 이미지는 실시예 1.1에 따라 제조된 산화철 나노입자의 전자주사현미경 이미지이며, 도 3b 오른쪽 이미지는 실시예 1.3에 따라 제조된 산화철 나노입자의 전자주사현미경 이미지이다. 올레아민과 트리옥틸 아민의 함량에 따라 산화철 나노입자의 크기가 조절되어 성장된 것을 확인할 수 있다.
- [0086] 실시예 3. 망간아철산염(Ⅱ,Ⅲ) 나노입자의 제조
- [0087] 고운 가루로 빻은 철염(Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{CO}_2)$ 또는 이들의 혼합물) 20 mmol, 망간염(MnO , Mn_3O_4 , $\text{MnO}(\text{CO}_2)$ 또는 이들의 혼합물) 10 mmol, 올레산 8 당량 및 1-옥타데센 2 당량을 반응용기에 넣었다. 반응용기에 산소/아르곤 혼합기체(혼합비 0:1 부피%)를 50 cc/min 유속으로 공급하면서 320 ℃에서 60분간 반응시켰다. 반응액이 투명해진 것을 확인한 뒤, 트리옥틸아민을 4 당량 첨가하고 2시간 동안 반응시켜 검정색의 망간아철산염(Ⅱ,Ⅲ) 나노입자를 합성하였다.
- [0088] 하기 도 4 이미지는 실시예 3에 따라 제조된 망간아철산염 나노입자의 전자주사현미경 이미지이다.
- [0089] 시험예 1. 산화철 나노입자의 초상자성 자성능력평가
- [0090] 실시예 2.1에서 얻은 산화철 나노입자 시료를 시료진동식 자속계(Vibrating Sample magnetometer)를 사용하여 ± 2 테슬라 범위에서 자기이력곡선(Hysteresis)을 얻었다. 동 시료를 유도결합플라즈마원자방출분석법(Inductive Coupled plasma Atomic emission spectroscopy : ICP-AES)을 사용하여 철을 정량하였다.
- [0091] 시험예 2. NIH3T6.7 종양 소동물 모델에서 MRI T2 조영능력을 평가

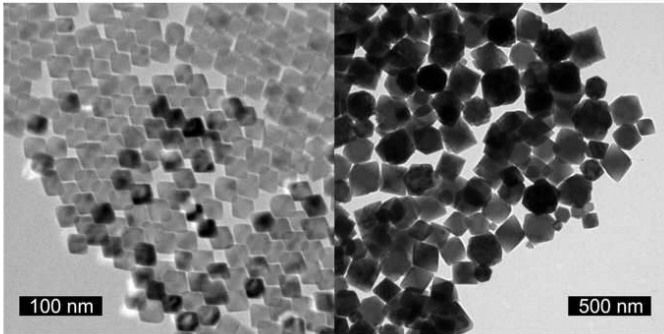
[0092] 실시예 2.1에서 얻은 산화철 나노입자 시료를 계면활성고분자를 사용하여 수용성 안정도를 확보 한 뒤 섬유종 (NIH3T6.7 cell) mouse 모델에 주사하여 종양조직에서의 MRI 영상을 얻었다.

도면

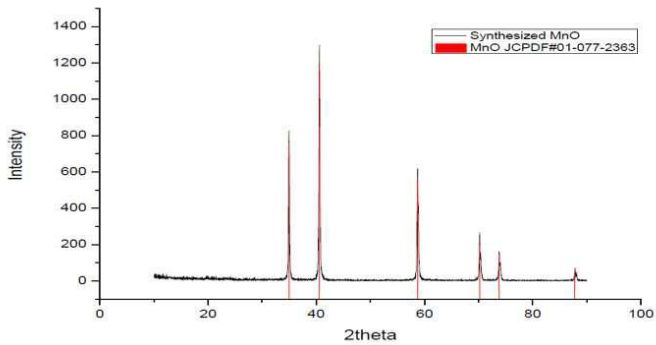
도면1



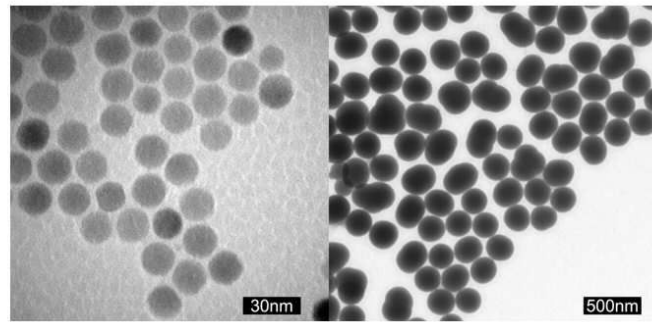
도면2



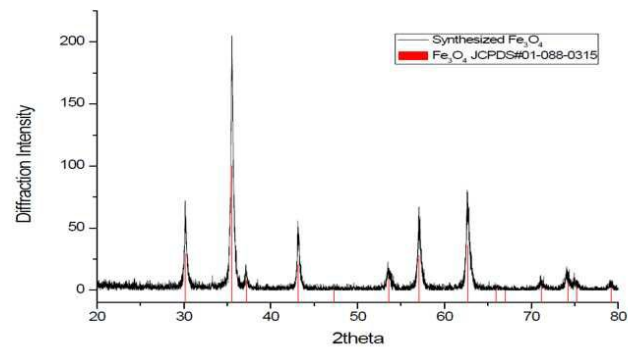
올레아민 : 트리옥틸아민 = 0 : 100 100 : 0



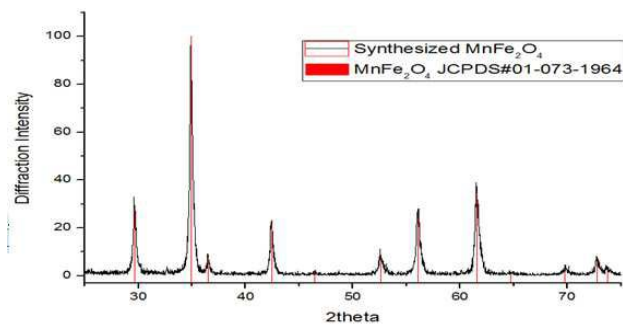
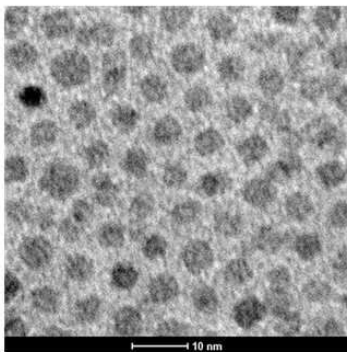
도면3



올레아민 : 트리옥틸아민 = 0 : 100 100 : 0



도면4



도면5



Manganese carbonate



Iron carbonate

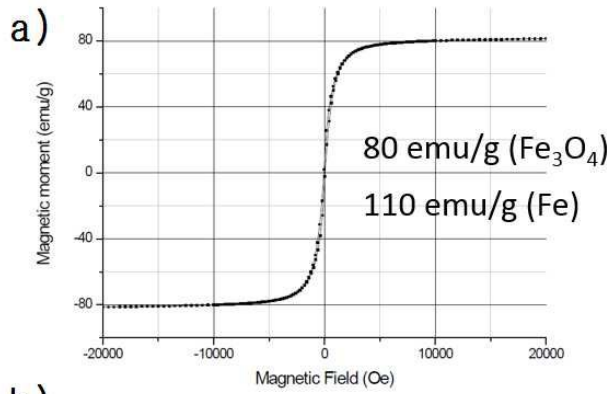


Manganese oxide

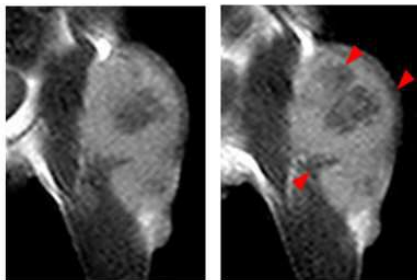


Iron oxide

도면6



b)



Pre

Post

44% 신호 증강