



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0037871
(43) 공개일자 2022년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 49/06 (2006.01) A61K 47/02 (2006.01)

B01J 19/12 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)

(52) CPC특허분류

C01G 49/06 (2013.01)

A61K 47/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0120843

(22) 출원일자 2020년09월18일

심사청구일자 2020년09월18일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

조남희

서울특별시 관악구 신림로29길 8 (신림동, 현대아파트)103동 304호

윤한솔

경상남도 밀양시 미리별중앙로 10 (삼문동, e편한세상밀양삼문) 101동 3003호

신소영

인천광역시 연수구 원인재로 56 (동춘동, 현대아파트) 114동 505호

(74) 대리인

이원희

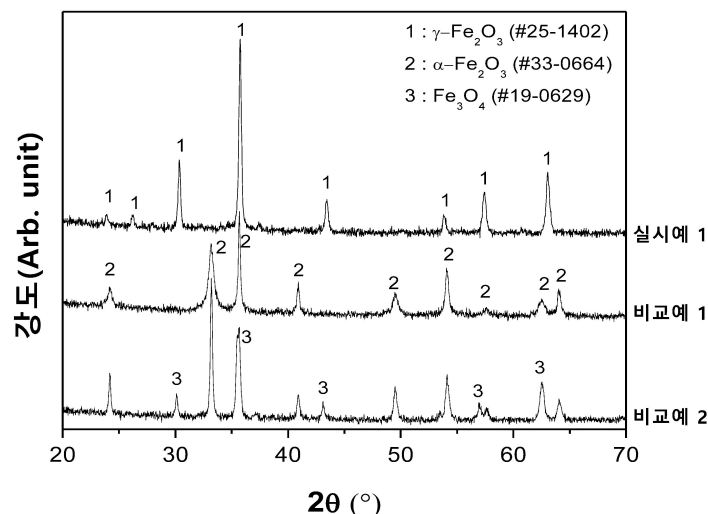
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 마그네타이트의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 마그네타이트

(57) 요약

본 발명의 목적은 효율적인 마그네타이트의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 마그네타이트를 제공하는데 있다. 이를 위하여 본 발명은 $\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 분말을 마이크로와 열처리 로 내에서 마이크로와 처리 및 열처리하는 단계를 포함하는 마그네타이트의 제조방법, 이에 의하여 제조되는 마그네타이트, 이를 포함하는 리튬-황 이차전지의 전극물질, 및 이를 포함하는 약물전달물질을 제공한다. 본 발명에 따르면, 마그네타이트를 제조하는 공정에서, 원료물질에 대한 별도의 전처리 단계가 불필요하고, 기존의 열처리 공정과 비교하여 낮은 온도에서 단시간에 마그네타이트를 제조할 수 있어 공정 효율을 크게 개선할 수 있으며, 이에 따라 제조되는 마그네타이트의 적용분야에의 적용 용이성을 크게 향상시키는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 19/126 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

C01P 2004/20 (2013.01)

C01P 2004/32 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

C01P 2006/42 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711118127
과제번호	2020R1F1A1049569
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	Exchange Bias 기반 다강성 다층막을 이용한 집적형 자기센서 단위셀 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 분말을 마이크로파 열처리 로 내에서 마이크로파 처리 및 열처리하는 단계를 포함하는 마그헤마이트의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 마이크로파 열처리 로는 2.0 내지 2.5 GHz의 주파수 및 1.5 내지 4 kW의 전력으로 작동되는 것을 특징으로 하는 마그헤마이트의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 열처리는 120 내지 200 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 마그헤마이트의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 열처리는 0 내지 60 분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 마그헤마이트의 제조방법.

청구항 5

제1항에서, 상기 열처리는 120 °C 내지 200 °C의 온도에서 20 분 내지 60 분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 마그헤마이트의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 30 내지 60 °C/min의 승온속도로 열처리 온도까지 승온되는 것을 특징으로 하는 마그헤마이트의 제조방법.

청구항 7

제1항의 방법으로 제조되고 단일상 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 인 것을 특징으로 하는 마그헤마이트.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 마그헤마이트는 구형 또는 막대형의 형태인 것을 특징으로 하는 마그헤마이트.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 마그네마이트의 평균 입자크기는 25 내지 55 nm인 것을 특징으로 하는 마그네마이트.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 마그네마이트의 포화자화도는 9.4 내지 43.4 emu/g인 것을 특징으로 하는 마그네마이트.

청구항 11

제7항에 따른 마그네마이트를 포함하는 리튬-황 이차전지의 전극물질.

청구항 12

제7항에 따른 마그네마이트를 포함하는 약물전달물질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 마그네마이트의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 마그네마이트에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 전자기기의 소형화 경향이 휴대전화, 노트북(PC), 휴대용 개인 정보 단말기(PDA) 등으로 점점 다양해지면서, 이차전지 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 나아가 전기 자동차(electronic vehicle)나 하이브리드 자동차(hybrid electronic vehicle)가 실용화되면서, 용량과 출력이 높고 안정성이 뛰어난 이차전지에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0005] 이차전지는 양극, 음극, 분리막, 전해액 등으로 구성되어 있는데, 여러 소재의 비용 중에 양극의 비용이 차지하는 비율이 가장 높다. 리튬 이차전지의 양극재료는 일반적으로 충방전시 높은 에너지밀도를 가지는 동시에 가역 리튬이온의 충전 삽입, 탈리에 의해 구조가 파괴되지 않아야 하며, 전기전도도가 높고 전해질로 사용되는 유기 용매에 대한 화학적 안정성이 높아야 한다. 나아가 제조비용이 낮고, 환경오염 문제가 최소가 되는 물질인 것이 바람직하다.

[0007] 최근 리튬 이온전지에서 높은 에너지 용량을 발현할 수 있는 양극 활물질로서 황(sulfur)이 주목 받고 있는데, 황은 약 1675 mAh/g의 높은 이론 용량과 2600 Wh/kg의 높은 에너지 밀도를 가지며, 가격이 저렴하고 독성이 없는 성질을 가지고 있기 때문이다.

[0009] 그러나, 황을 사용한 리튬-황 이차전지는 보고된 바 있으나 황은 전기 전도도가 낮고, 충방전 반응 중에 다황화물(polysulfide)이 형성되므로 전지의 수명 특성 및 전기화학적 활성도가 낮아지는 문제를 일으킬 수 있어 상업화되기 까지 해결하여야 할 문제가 많이 있다.

[0011] 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 리튬-황 이차전지의 용량과 수명 특성 개선을 위한 전극 재료의 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 마그네마이트는 리튬-황 이차전지의 방전용량 및 수명특성 향상에 효과가 있음이 보고된 바 있어, 이를 제조하는 기술에 대한 관심도 더욱 커지고 있으나, 아직까지 리튬-황 이차전지의 전극 재료로

적합한 형태의 마그헤마이트의 제조기술에 대한 연구가 활발하게 이루어지지 않고 있는 실정이다.

- [0013] 또한, 산화철은 자연계에 널리 존재하는 물질로, 실험실 환경에서도 쉽게 합성할 수 있는 물질이다. 이러한 산화철을 나노 크기로 만들 때 특이하게 자성을 띄는 자성 산화철 나노입자가 생성되며, 이러한 자성 산화철 나노입자는 고유의 생화학적, 자기적, 촉매 등의 특성으로 인해 약물전달, 자기공명영상, 온열기기, 바이오센서 등의 어플리케이션들에 대한 소재로 활용되고 있다.
- [0015] 자성 산화철 나노입자 중에는 헤마타이트(hematite), 마그네타이트(magnetite), 마그헤마이트(maghemite)가 주로 활용되고 있으며, 특히 마그네타이트와 마그헤마이트는 강한 자기적 특성을 가지고 있어 바이오, 의약품, 의료기기 분야에 활용 가치가 높은 물질들로 알려져 있다.
- [0017] 마그헤마이트의 경우 바이오메디컬 분야들 중 자기공명화상법(magnetic resonance imaging; MRI)의 대비증강법(contrast enhancement), 바이오 마그네틱 세퍼레이션(bio-magnetic separations), 마그네틱 드럭 타게팅(magnetic drug targeting) 등의 적용 가능성을 보이고 있으며, 특히 마그헤마이트 나노분말의 경우 약물전달시스템(drug delivery system), MRI, 암치료(cancer therapy) 등에 높은 적용 가능성을 보이는 것으로 알려져 있다.
- [0019] 기존의 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃) 나노 분말 합성법으로는 침전법, 수열합성법, 열분해법, 졸겔법 등으로 다양하게 알려져 있다. 하지만 이러한 공정들은 특정 결정 구조의 합성 및 겔화와 같은 별도의 원료 준비 단계가 필요하거나, 공정 상 pH 조절, 긴 반응 시간, 특정 첨가제 등이 필요한 경우가 많아 공정이 복잡하고 비용이 많이 든다는 단점이 있다.
- [0021] 예를 들어, 문헌 1에서는 초기 원료 FeCl₂ · 4H₂O, FeCl₃ · 6H₂O, NaOH, 에탄올, 아세톤을 이용하여 40 nm 이하의 결정크기 갖는 Fe₃O₄ 분말을 선 제조한 후, 일반 열처리법으로 250~650 °C 온도 범위 및 1시간의 유지 시간 조건에서 γ -Fe₂O₃ 나노 분말을 합성하였다.
- [0023] 문헌 2에서는 3가 이상의 제2철염, 증류수, 계면활성제 등을 이용하여 겔화 진행 후 무정형 산화철을 침전시켜 분말을 얻은 후, 215 내지 219 °C, 10시간의 조건으로 가열 또는 환류하여 산화철(III) 콜로이드 용액을 얻는다. 그 후, 해당 용액을 자석으로 분리하여 구형 또는 막대 형상의 γ -Fe₂O₃ 나노 분말을 얻을 수 있었다.
- [0025] 문헌 3에 따르면, 철광석을 미분쇄 후, 자력 선별하여 0.5 mm 이하 입도를 갖는 원료 분말을 준비한 후, 450~550 °C, 20~40 분 조건에서 환원 열처리를 진행하여 γ -Fe₂O₃를 제조하였다.
- [0027] 문헌 4에서는 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O를 디메틸 포름아미드(dimethyl formamide)와 혼합 후 일반 열처리법으로 200~250 °C 범위에서 γ -Fe₂O₃ 나노 분말을 합성하였다.
- [0029] 상기의 기존 방법들은 특정 결정 구조의 합성 및 겔화와 같은 별도의 원료 준비 단계가 필요하거나, 공정 상 pH 조절, 긴 반응 시간, 특정 첨가제 등이 필요한 경우가 많아 공정이 복잡하고 비용이 많이 든다는 단점이 있다.
- [0031] 이에 본 발명에서는 마이크로파 열처리 방식을 이용하여 마이크로파와의 반응성이 높은 수화물 원료 분말을 사

용하여 별도의 원료 준비 단계가 포함되지 않아 간편하고 이와 더불어, 열처리를 이용한 공정 조건 상에서 기존 공정 대비 저온 및 반응 시간이 단축된 γ -Fe₂O₃ 나노 분말의 제조 방법을 연구하여 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0033] (특허문헌 0001) 문헌 2: 대한민국 특허출원 공개번호 제10-2004-0029671호
(특허문헌 0002) 문헌 3: 대한민국 특허출원 공개번호 제10-2014-0087389호

비특허문헌

- [0034] (비특허문헌 0001) 문헌 1: A. Jafari et al., J. Magn. Magn. Mater., 379, 305-312 (2015)
(비특허문헌 0002) 문헌 4: D. Cao et al., Sci. Rep., 6, 32360 (2016)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0035] 본 발명의 목적은 마그네마이트의 효율적인 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 마그네마이트를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0037] 이를 위하여 본 발명은 FeC₂O₄ · 2H₂O 분말을 마이크로파 열처리 로 내에서 마이크로파 처리 및 열처리하는 단계를 포함하는 마그네마이트의 제조방법을 제공한다.

- [0039] 또한, 본 발명은 상기의 방법으로 제조되고 단일상 γ -Fe₂O₃인 것을 특징으로 하는 마그네마이트를 제공한다.

- [0041] 나아가, 본 발명은 상기 마그네마이트를 포함하는 리튬-황 이차전지의 전극물질을 제공한다.

- [0043] 나아가, 본 발명은 상기 마그네마이트를 포함하는 약물전달물질을 포함한다.

발명의 효과

- [0045] 본 발명에 따르면, 마그네마이트를 제조하는 공정에서, 원료물질에 대한 별도의 전처리 단계가 불필요하고, 기존의 열처리 공정과 비교하여 낮은 온도에서 단시간에 마그네마이트를 제조할 수 있어 공정 효율을 크게 개선할 수 있으며, 이에 따라 제조되는 마그네마이트의 적용분야에의 적용 용이성을 크게 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0047] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 분말들의 X-선 회절 분석 그래프이고,
도 2는 본 발명의 다른 비교예에 의하여 제조된 분말들의 X-선 회절 분석 그래프이고,

도 3a 및 도 3b는 본 발명의 또 다른 실시예에 의하여 제조된 분말들의 X-선 회절 분석 그래프이고,
 도 4는 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 분말들의 반응시간별 결정크기를 보여주는 그래프이고
 도 5a 및 도 5b는 본 발명의 실시예에서 제조된 분말들의 자화도를 보여주는 그래프이고,
 도 6은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 마그네타이트 입자의 SEM 사진이고, 및
 도 7은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 마그네타이트 입자들의 크기 분포를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 본 발명은 마그네타이트의 제조방법을 제공한다.

[0050] 구체적으로, 본 발명은 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 분말을 마이크로파 열처리 로 내에서 마이크로파 처리 및 열처리하는 단계를 포함하는 마그네타이트의 제조방법을 제공한다.

[0052] 이하, 본 발명의 제조방법을 보다 구체적으로 설명한다.

[0054] 본 발명은 마그네타이트를 제조하는 방법에서 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 분말을 원료로 사용하되, 기존의 방법들과는 달리, 예를 들어 pH를 조절하는 등의 전처리를 수행할 필요 없이, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 분말 그 자체를 원료로 사용할 수 있다는 점에 특징이 있다. 이를 통하여, 마그네타이트를 제조하는 공정이 단순해지고, 공정의 효율이 크게 개선되는 효과가 있다.

[0056] 본 발명의 마그네타이트를 제조하는 방법은 상기 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 분말을 마이크로파 열처리 로 내에서 마이크로파 처리와 동시에 열처리를 수행하는 단계를 포함하고, 이 단계를 통하여 원료물질인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 분말에 대하여 마이크로파 처리와 함께 열처리가 동시에 수행된다는 점에서, 기존의 통상적인 열처리 공정과 차이가 있다.

[0058] 이때, 본 발명의 마이크로파 처리는 2.0 내지 2.5 GHz의 주파수 영역 및 1.5 내지 4 kW의 전력 범위에서 수행될 수 있다. 만약, 마이크로파 처리 시의 주파수 영역이 2.0 GHz 미만이거나 전력이 1.5 kW 미만인 경우에는 미반응 물질이 잔존하는 문제점이 있다. 마이크로파 처리 시의 주파수 영역이 2.5 GHz를 초과하거나 전력이 4 kW를 초과하는 경우에는 마그네타이트 이외의 이차상이 생성되는 문제점이 있다.

[0060] 한편, 본 발명에서 달리 정의되지 않는 한, '열처리'는 일정 승온속도에 의하여 원하는 열처리 온도에 도달한 이후의 열처리를 의미하며, 따라서, '열처리 시간'은 승온 과정을 거친 후, 목표 반응 온도에 도달한 이후 열처리가 수행되는 시간을 의미하며, 예를 들어, 100 °C에서 열처리 시간 10 분은 100 °C 도달 후 10 분간 열처리를 수행한다는 것을 의미하고, 100 °C에서 열처리 시간 0 분은 일정 승온속도로 100 °C에 도달한 후, 즉시 냉각을 수행한다는 것을 의미한다.

[0062] 본 발명의 제조방법에서 마이크로파 열처리 로 내에서의 열처리는 120 내지 200 °C의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 본 발명의 제조방법은 기존의 200 °C를 초과하는 열처리 방법과 달리, 상대적으로 낮은 온도에서 열처리를 수행하여 마그네타이트를 제조할 수 있는 장점이 있다. 만약, 열처리 온도가 120 °C 미만인 경우에는 원하는 마그네타이트가 제조되지 않는 문제점이 있고, 열처리 온도가 200 °C를 초과하는 경우에는 헤마타이트가 발생하는 문제점이 있다.

[0064] 한편, 본 발명의 제조방법에서 마이크로파 열처리 로 내에서의 열처리는 0 내지 60 분 동안 수행되는 것이 바람

직하다. 만약, 열처리 시간이 60 분을 초과하는 경우에는 결정 크기가 지나치게 조대해져서, 바이오메디컬 등 특정 분야에서의 적용이 어려워지는 문제점이 있다.

[0066] 한편, 본 발명의 제조방법에서 마이크로파 열처리 로 내에서의 열처리는 120 내지 200 °C의 온도범위에서, 20 내지 60 분의 시간 동안 수행되는 것이 더욱 바람직하다. 만약 120 °C의 온도로 열처리를 수행함에 있어서, 20 분 미만의 시간으로 열처리를 수행하는 경우 원하는 마그네사이트가 제조되지 않는 문제점이 있고, 상기 온도범위 및 시간 범위 내에서 열처리를 수행함으로써, 원하는 단일상의 마그네사이트를 제조하는 것을 담보할 수 있다.

[0068] 본원발명의 마그네사이트의 제조방법 중 마이크로파 열처리 로 내에서의 열처리는 30 내지 60 °C/min의 승온속도로 원하는 열처리 온도까지 승온하는 것이 바람직하다. 만약 승온속도가 30 °C/min 미만인 경우에는 FeC_2O_4 와 같은 미반응 물질이 잔존하는 문제점이 있고, 승온속도가 60 °C/min를 초과하는 경우에는 마그네사이트 외의 이차상인 헤마타이트가 생성되는 문제점이 있다.

[0070] 본 발명의 제조방법에 따르면, 기존의 열처리법에 의하여 마그네사이트의 제조방법과 비교하여 상대적으로 낮은 온도에서 마그네사이트 분말을 제조할 수 있고, 원료 분말과 관련하여 나노 분말을 준비하거나, pH를 조절하는 등의 전처리를 수행할 필요가 없으며, 단시간에 마그네사이트를 제조할 수 있는 우수한 장점이 있다.

[0072] 또한, 본 발명은 상기의 방법으로 제조되고, 단일상의 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 인 마그네사이트를 제공한다.

[0074] 이때, 본 발명의 마그네사이트는 구형 또는 막대형의 형태를 가질 수 있다.

[0076] 본 발명에서 마그네사이트의 입자크기는 다음의 식 1에 의하여 계산된다.

[0077] <식 1>

$$G = 1.5 * L / (M * N)$$

[0079] (상기 식에서, G는 입자의 크기, 1.5는 geometry-dependent proportionality constant, L은 총 테스트라인 길이, M은 배율, N은 교차개수를 의미함)

[0081] 또한, 본 발명에서 마그네사이트의 평균 입자크기는 측정된 입자크기 분포 중, 70 %의 분율을 포함하는 입자크기의 범위를 의미한다.

[0083] 본 발명의 마그네사이트의 평균 입자크기는 20 내지 100 nm일 수 있고, 25 내지 55 nm인 것이 바람직하다. 그 직경이 20 nm 미만이거나, 100 nm를 초과하는 경우에는 입자의 포화자화도가 급격히 감소하는 문제점이 있다.

[0085] 또한, 본 발명의 마그네사이트의 포화자화도는 9.4 내지 43.4 emu/g인 것이 바람직하고, 포화자화도가 9.4 emu/g 미만인 경우에는 자성이 지나치게 낮아 적용분야의 규격을 맞추지 못하는 문제점이 있고, 43.4 emu/g을 초과하는 포화자화도를 얻기 위해서는 추가 공정이 필요하므로 전체 공정이 복잡해지는 문제점이 있다.

[0087] 본 발명의 마그네사이트는 기존 기술대비 간단하고 효율적인 방법으로 제조되는 단일상의 마그네사이트로, 공정 비용 및 효율이 크게 개선되어, 적용분야에의 적용 용이성이 우수한 장점이 있다.

- [0089] 또한 본 발명은 본 발명의 마그네마이트를 포함하는 리튬-황 이차전지의 전극물질을 제공하고, 본 발명의 마그네마이트를 포함하는 약물전달물질을 제공한다. 본 발명의 마그네마이트를 포함하는 리튬-황 이차전지의 전극물질의 경우, 리튬-황 이차전지의 방전용량 및 수명특성을 향상시키는 효과가 있고, 약물전달물질로 사용되는 경우, 외부 자기장을 이용하여 인체 내 특정위치에 축적시키는 것이 가능하고, 자기장을 이용하여, 마그네마이트를 가열하여 결합된 약물을 방출시키거나, 고온으로 가열된 마그네마이트가 종양을 괴사시키는 등의 기능을 수행할 수 있다.
- [0091] 이하 본 발명을 실시예, 비교예 및 실험예를 이용하여 보다 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예, 비교예 및 실험예는 본 발명의 구체적인 설명을 목적으로 하는 것일 뿐, 이하의 기재에 의하여 본 발명의 권리범위가 한정 해석되는 것을 의도하는 것은 아니다.
- [0093] <실시예 1>
- [0094] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 200 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 60 분간 열처리를 수행하였다. 이때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 60 분 경과 후, 마그네마이트 1 g을 수득하였다.
- [0096] <실시예 2>
- [0097] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 100 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 60 분간 열처리를 수행하였다. 이때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 60 분 경과 후, 상온으로 냉각하였다.
- [0099] <실시예 3>
- [0100] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 300 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 60 분간 열처리를 수행하였다. 이때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 60 분 경과 후, 상온으로 냉각하였다.
- [0102] <실시예 4>
- [0103] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 120 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 60 분간 열처리를 수행하였다. 이때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 60 분 경과 후, 마그네마이트 1 g을 수득하였다.
- [0105] <실시예 5>
- [0106] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 140 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 60 분간 열처리를 수행하였다. 이때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 60 분 경과 후, 마그네마이트 1 g을 수득하였다.
- [0108] <실시예 6>

- [0109] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 160 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 60 분간 열처리를 수행하였다. 이 때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 60 분 경과 후, 마그네사이트 1 g을 수득하였다.
- [0111] <실시예 7>
- [0112] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 200 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 40 분간 열처리를 수행하였다. 이 때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 40 분 경과 후, 마그네사이트 1 g을 수득하였다.
- [0114] <실시예 8>
- [0115] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 200 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 20 분간 열처리를 수행하였다. 이 때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 20 분 경과 후, 마그네사이트 1 g을 수득하였다.
- [0117] <실시예 9>
- [0118] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 200 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 0 분간 열처리를 수행하였다. 이 때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 상온까지 냉각하였다.
- [0120] <실시예 10>
- [0121] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 120 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 40 분간 열처리를 수행하였다. 이 때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 40 분 경과 후, 마그네사이트 1 g을 수득하였다.
- [0123] <실시예 11>
- [0124] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 120 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 20 분간 열처리를 수행하였다. 이 때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 20 분 경과 후, 마그네사이트 1 g을 수득하였다.
- [0126] <실시예 12>
- [0127] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 120 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 0 분간 열처리를 수행하였다. 이 때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 상온까지 냉각하였다.
- [0129] <실시예 13>

- [0130] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 140 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 40 분간 열처리를 수행하였다. 이때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 40 분 경과 후, 마그네사이트 1 g을 수득하였다.
- [0132] <실시예 14>
- [0133] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 140 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 20 분간 열처리를 수행하였다. 이때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 20 분 경과 후, 마그네사이트 1 g을 수득하였다.
- [0135] <실시예 15>
- [0136] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 140 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 0 분간 열처리를 수행하였다. 이때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 상온까지 냉각하였다.
- [0138] <실시예 16>
- [0139] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 160 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 40 분간 열처리를 수행하였다. 이때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 40 분 경과 후, 마그네사이트 1 g을 수득하였다.
- [0141] <실시예 17>
- [0142] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 160 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 20 분간 열처리를 수행하였다. 이때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 20 분 경과 후, 마그네사이트 1 g을 수득하였다.
- [0144] <실시예 18>
- [0145] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 160 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 0 분간 열처리를 수행하였다. 이때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 상온까지 냉각 후, 마그네사이트 1 g을 수득하였다.
- [0147] <비교예 1>
- [0148] 원료인 FeOOH (JUNSEI Chemical Co. Ltd.) 2 g을 알루미나 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 200 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 60 분간 열처리를 수행하였다. 이때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 60 분 경과 후, 결과물 1.5 g을 수득하였다.

- [0150] <비교예 2>
- [0151] 원료인 Fe_3O_4 (Sigma-Aldrich Inc.) 2 g을 알루미늄 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 200 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 60 분간 열처리를 수행하였다. 이때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 60 분 경과 후, 결과물 1.9 g을 수득하였다.
- [0153] <비교예 3>
- [0154] 원료인 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Samchun Chemical Co., Ltd.) 2 g을 알루미늄 도가니 에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 200 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 60 분간 열처리를 수행하였다. 이때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 60 분 경과 후, 결과물 0.6 g을 수득하였다.
- [0156] <비교예 4>
- [0157] 원료인 FeOOH (JUNSEI Chemical Co. Ltd.) 2 g을 알루미늄 도가니에 투입하여 마이크로파 열처리 로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 100 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 60 분간 열처리를 수행하였다. 이때, 마이크로파는 2.45 GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되었고, 60 분 경과 후, 결과물 1.5 g을 수득하였다.
- [0159] <비교예 5>
- [0160] 원료인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL Co., Inc.) 2 g을 알루미늄 도가니에 투입하여 일반 전기 열처리로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 200 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 60 분간 열처리를 수행하였다. 60 분 경과 후, 결과물 0.9 g을 수득하였다.
- [0162] <비교예 6>
- [0163] 원료인 FeOOH (JUNSEI Chemical Co. Ltd.) 2 g을 알루미늄 도가니에 투입하여 일반 전기 열처리로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 200 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 60 분간 열처리를 수행하였다. 60 분 경과 후, 결과물 1.5 g을 수득하였다.
- [0165] <비교예 7>
- [0166] 원료인 Fe_3O_4 (Sigma-Aldrich Inc.) 2 g을 알루미늄 도가니에 투입하여 일반 전기 열처리로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 200 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 60 분간 열처리를 수행하였다. 60 분 경과 후, 결과물 1.9 g을 수득하였다.
- [0168] <비교예 8>
- [0169] 원료인 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Samchun Chemical Co., Ltd.) 2 g을 알루미늄 도가니 에 투입하여 일반 전기 열처리로에 장입하고, 50 °C/min의 승온속도로 200 °C까지 가열한 후, 온도를 유지하면서 60 분간 열처리를 수행하였다. 60 분 경과 후, 결과물 0.5 g을 수득하였다.
- [0171] <실험예 1>
- [0172] 원료물질에 따른 제조 결과물의 확인
- [0173] 원료분말이 마그네타이트 나노 분말의 제조에 미치는 영향을 확인하기 위하여 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2에

서 제조된 나노 분말의 X-선 회절 분석을 실시하였고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

- [0175] 도 1에 따르면, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 분말을 원료로 사용한 실시예 1의 경우, 마그헤마이트($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 단일상이 검출되었고, FeOOH 분말을 원료로 사용한 비교예 1의 경우 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 단일상이 검출되었으며, Fe_3O_4 분말을 원료로 사용한 비교예 2의 경우, Fe_3O_4 와 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 혼재된 상이 확인되었다.
- [0177] 이를 통하여, 공정이 동일하여도, 원료물질로 어떠한 물질을 사용하느냐에 따라 원하는 마그헤마이트 형성여부가 결정된다는 것을 확인할 수 있다.
- [0179] <실험예 2>
- [0180] 원료물질 및 열처리 방식에 따른 제조 결과물의 확인
- [0181] 원료의 종류 및 열처리 방식이 나노 분말의 제조에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 비교예 5 내지 비교예 7에서 제조된 나노 분말의 X-선 회절 분석을 실시하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0183] 도 2에 따르면 비교예 5에 의하여 제조된 결과물은 대부분이 비정질 형태이고, 극소량의 FeC_2O_4 상이 검출되었고, 비교예 6에 의하여 제조된 결과물의 경우 FeOOH 단일상이 검출되었으며, 비교예 7에 의하여 제조된 결과물은 Fe_3O_4 단일상이 검출되었다.
- [0185] 이를 통하여, 원료물질의 종류 뿐만 아니라, 열처리 방식에 따라 마그헤마이트를 제조할 수 있는지 여부가 결정된다는 것을 알 수 있다. 즉, 실시예 1과 동일하게 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 분말을 원료물질로 사용하여도 실시예 1과 다른 열처리 방식으로 열처리를 수행하는 경우(비교예 5), 원하는 마그헤마이트가 제조되지 않는다는 것을 확인할 수 있다.
- [0187] <실험예 3>
- [0188] 열처리 온도 및 시간에 따른 제조 결과물의 확인
- [0189] 열처리 온도 및 시간에 따른 제조 결과물을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.
- [0191] 실시예 1, 실시예 4, 실시예 7 내지 실시예 12에 의하여 제조된 나노분말에 대하여 X-선 회절 분석을 실시하였고, 그 결과의 일부를 도 3a 및 도 3b에 나타내었다.
- [0193] 도 3a에 따르면, 120 °C에서 열처리를 수행하는 경우에는 0 분의 열처리 시간(실시예 12)에서는 FeC_2O_4 의 단일상이 존재하고, 20 내지 60 분(실시예 4, 실시예 10, 실시예 11)의 경우에는 마그헤마이트 단일상이 생성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0195] 도 3b에 따르면, 200 °C에서 열처리를 수행하는 경우에는 0 분 내지 60 분 모두의 경우에 마그헤마이트 단일상이 확인되었다.
- [0197] 실시예 1, 실시예 4 내지 실시예 18에 대한 모든 X-선 회절 분석 결과, 120 °C와 140 °C에서 열처리를 하는 경우, 20 분, 40 분, 60 분간 열처리를 수행한 경우 마그헤마이트가 제조되었고, 160 °C와 200 °C에서 열처리를

수행하는 경우에는 0 분, 20 분, 40 분, 60 분간의 열처리 모두에서 마그네사이트가 제조되는 것을 확인할 수 있었다.

[0199] <실험예 4>

[0200] 결정크기의 확인

[0201] 제조된 결과물에 대한 X-선 회절 분석 결과를 바탕으로, Scherrer 공식(이하의 식 2)을 통해 결정의 크기를 계산하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0202] <식 2>

[0203]
$$D = 0.9\lambda / B\cos\Theta$$

[0204] (상기 식에서 D는 결정크기, λ 는 X-선의 파장, B는 회절피크의 반가폭, Θ 는 회절 피크의 각도를 의미함)

[0206] 도 4에 따르면, 120 °C에서 열처리를 수행하는 경우, 결정의 크기는 반응시간이 20분일 경우 약 19 nm에서, 반응시간이 60 분일 경우 약 32 nm까지 증가하였다. 200 °C에서 열처리를 수행하는 경우, 결정의 크기는 반응시간 0 분일 경우 약 33 nm에서, 반응시간 60 분일 경우, 약 40 nm까지 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0208] <실험예 5>

[0209] 자성특성의 확인

[0210] 제조된 나노 분말의 자성특성을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0212] 실시예 1, 실시예 4 내지 6, 실시예 11, 실시예 14, 실시예 18에서 제조된 나노 분말에 대하여 vibration sample magnetometer(VSM)을 이용하여 자성 특성을 평가하였고, 그 결과인 자기 이력 곡선을 도 5a 및 도 5b에 나타내었다.

[0214] 도 5a를 보면, 마이크로파 열처리 온도 120 °C, 20 분의 조건(실시예 11)에서 포화자화도 값이 9.4 emu/g으로 나타났고, 160 °C, 0분의 조건(실시예 18)에서는 40.8 emu/g으로 측정되었다.

[0216] 도 5b를 보면, 실시예 4의 경우 포화자화도 값이 12.3 emu/g으로 나타났고, 실시예 6의 경우 포화자화도가 43.4 emu/g으로 가장 높게 나타났다. 실시예 1의 경우 포화자화도가 41.3 emu/g으로 측정되었다.

[0218] <실험예 6>

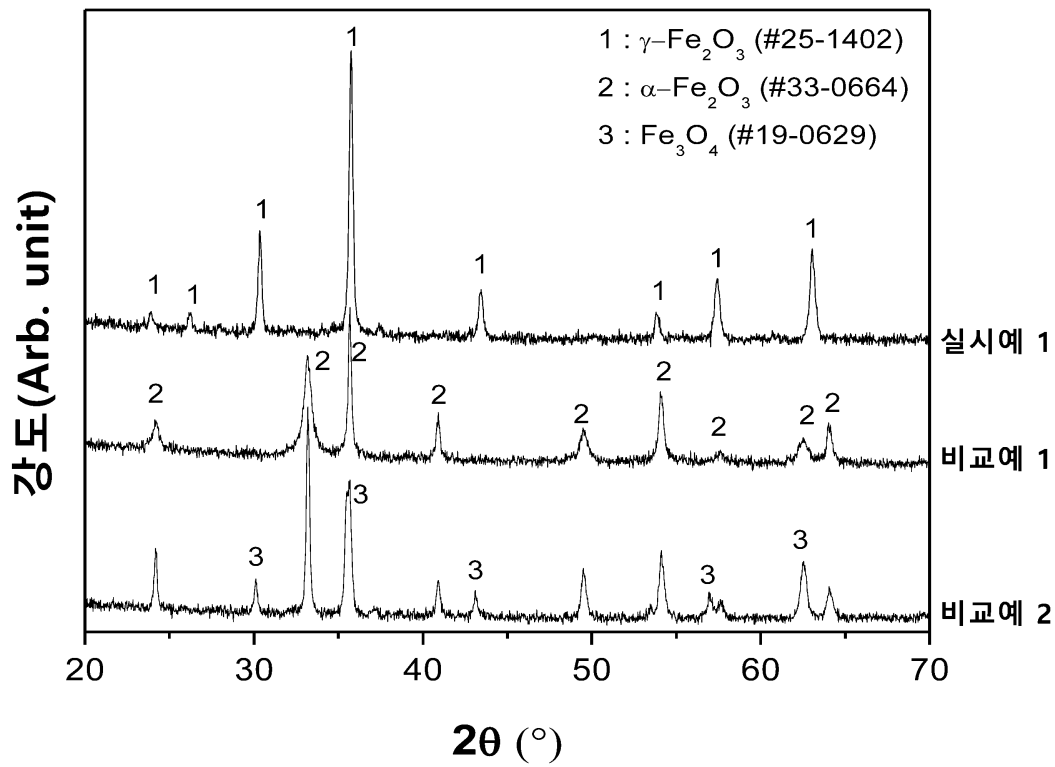
[0219] 제조된 마그네사이트의 형태와 크기를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0220] 실시예 1에 의하여 제조된 마그네사이트를 SEM(Hitachi, Ltd. Su-8010)을 이용하여 관찰하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6에 따르면, 제조된 마그네사이트 입자들이 구형에 가까운 형태이고, 복수의 입자들이 서로 응집된 형태를 이루고 있음을 확인할 수 있다.

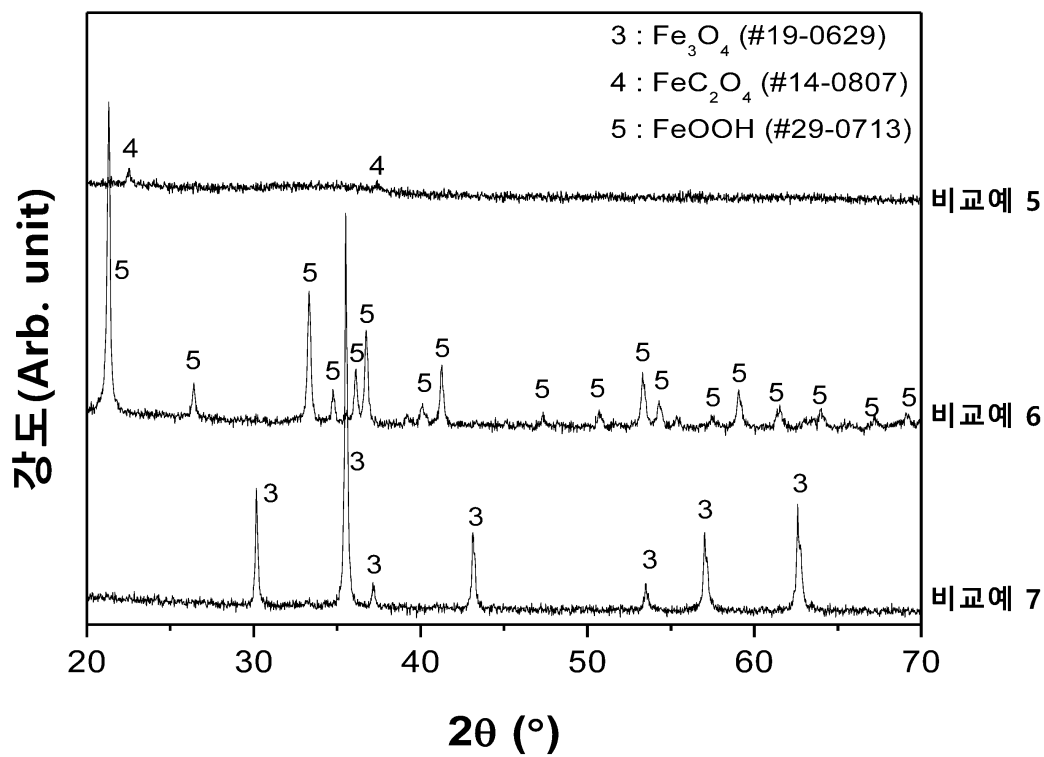
[0222] 다음으로 무작위 표본 추출 방법으로, 제조된 마그네사이트 입자들의 크기 분포를 계산하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7에 따르면, 대부분의 입자들이 20 내지 40 nm의 범위와 40 내지 60 nm의 크기 범위에 존재하는 것을 알 수 있다.

도면

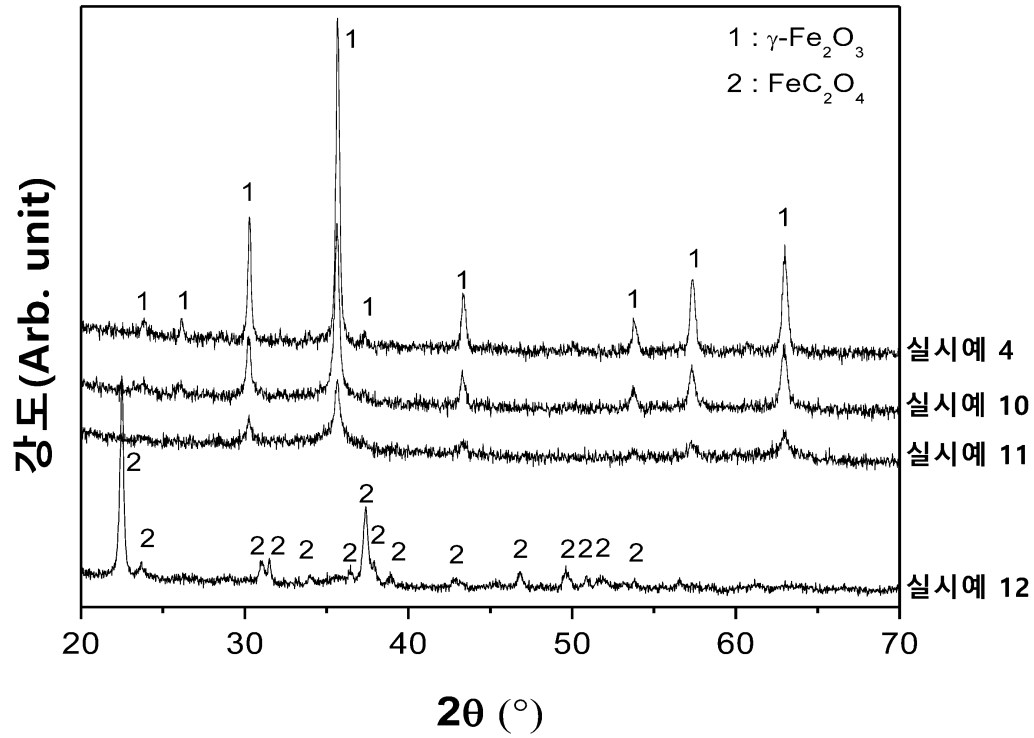
도면1



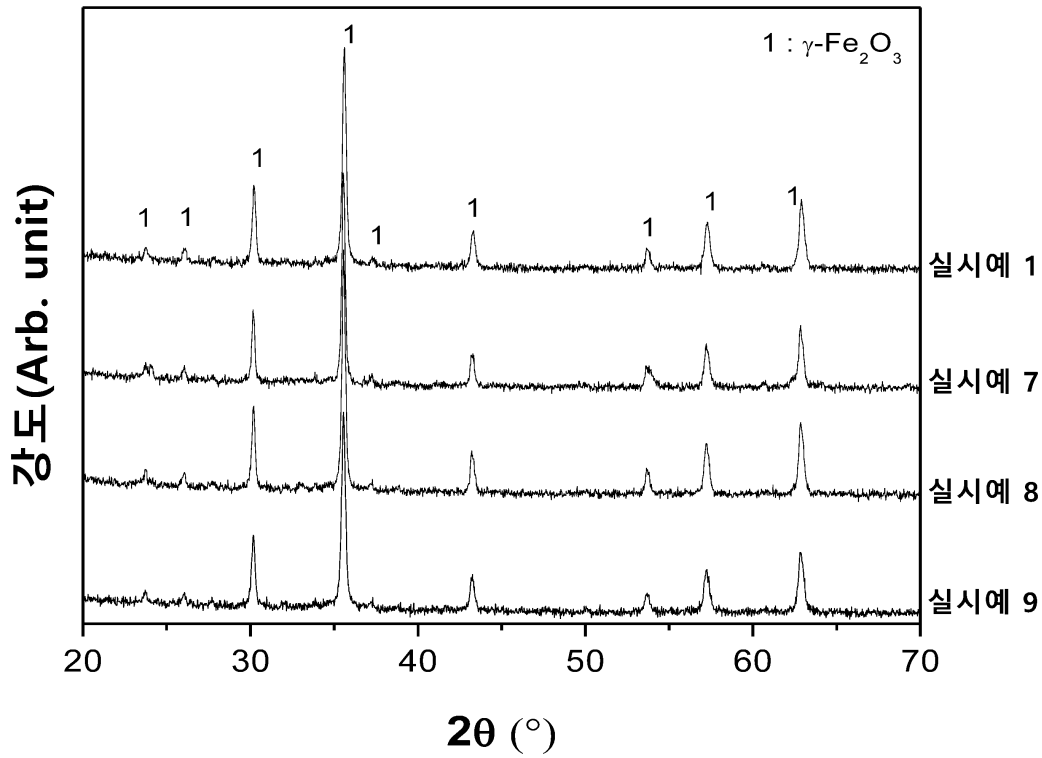
도면2



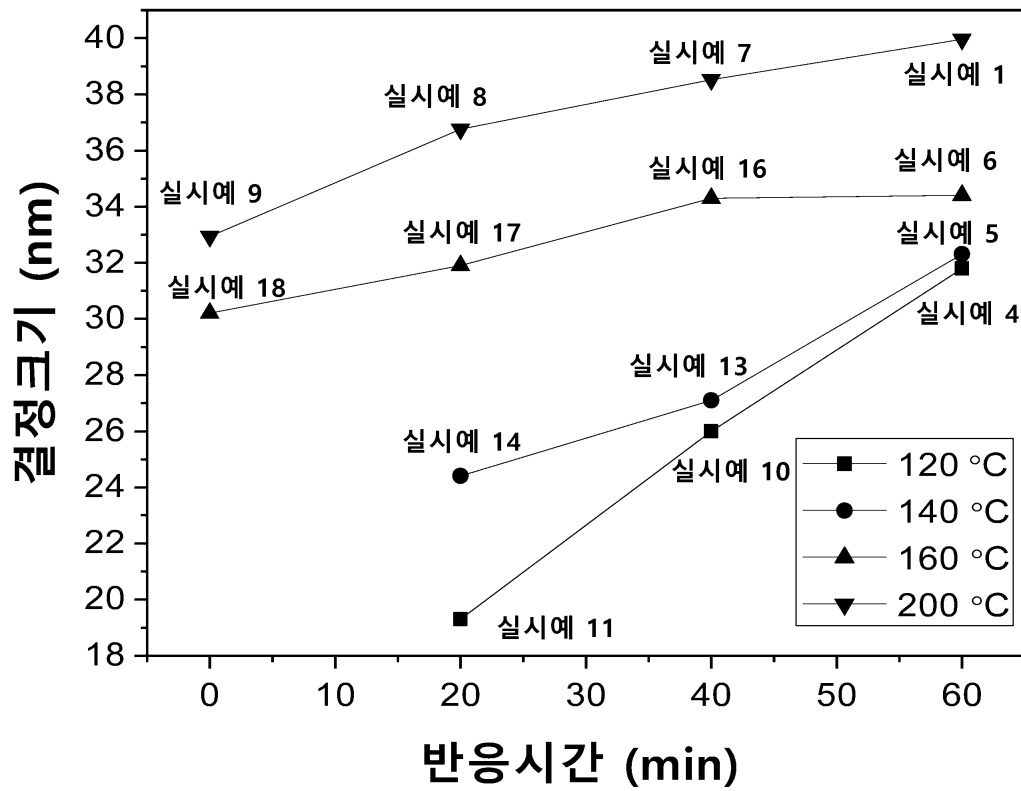
도면3a



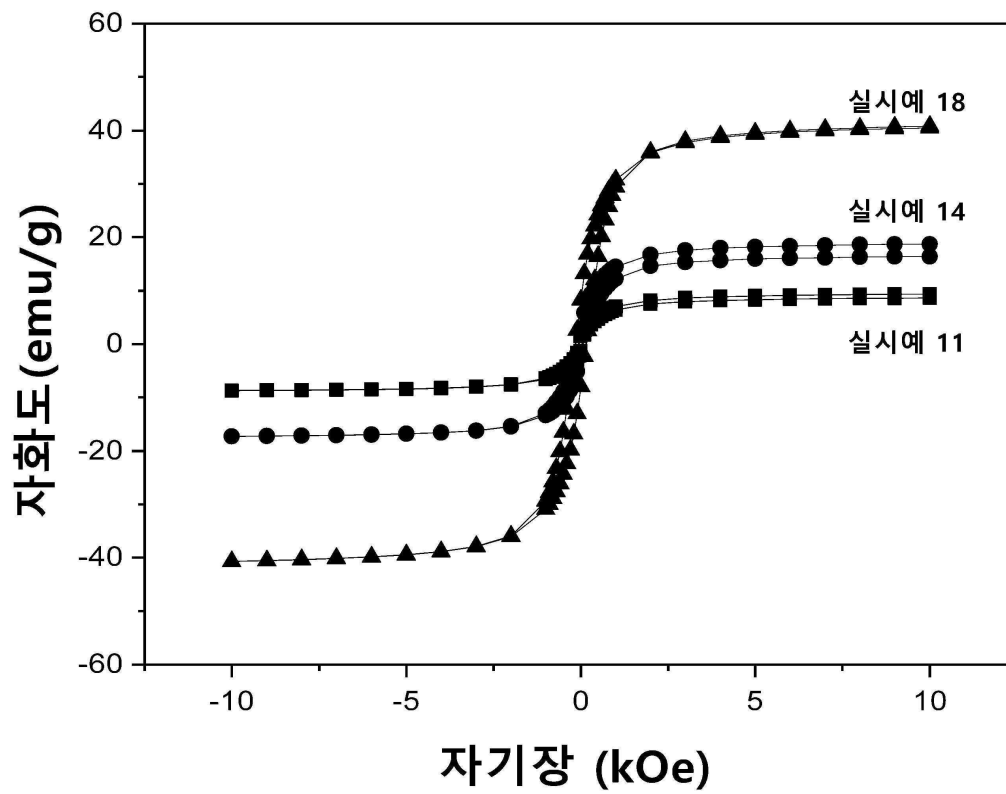
도면3b



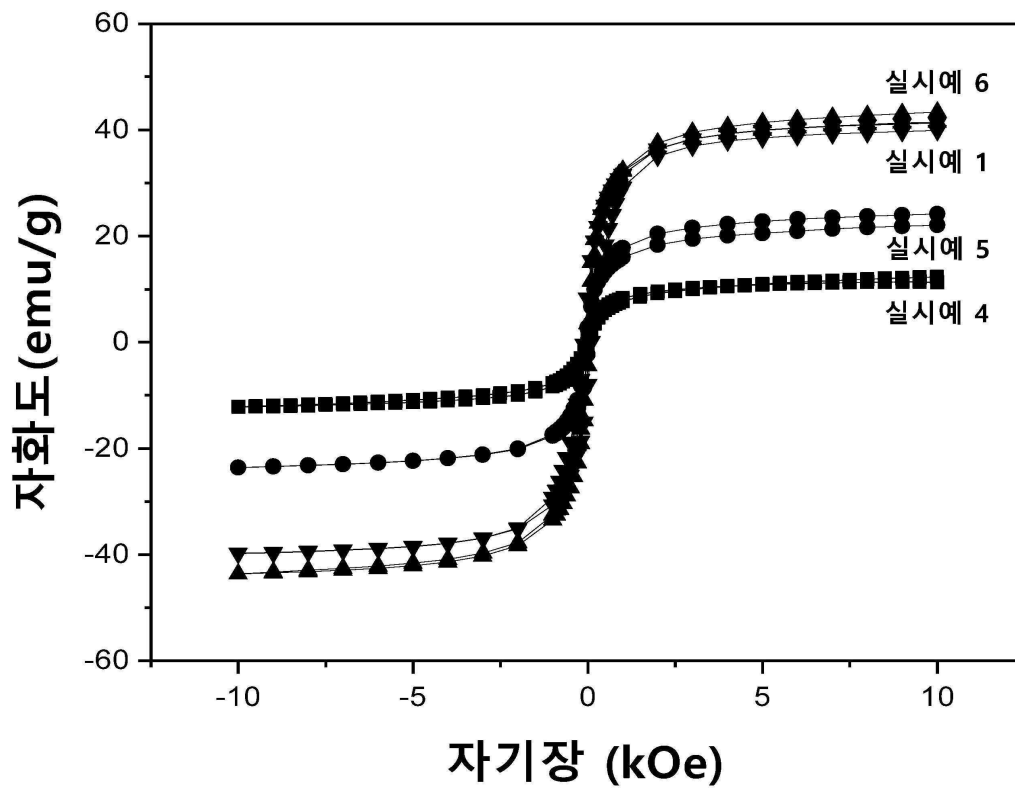
도면4



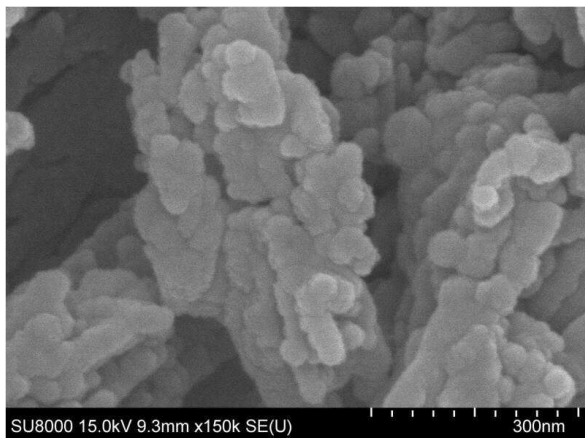
도면5a



도면5b



도면6



도면7

