



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0079668
(43) 공개일자 2009년07월22일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0005806

(22) 출원일자 2008년01월18일

심사청구일자 2008년01월18일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

이광렬

경기 남양주시 퇴계원면 강남아파트 130동 603호

백정선

경기 수원시 세류1동 218-54번지

김택훈

경기 화성시 반월동 신영동 현대아파트 210동 1203호

(74) 대리인

현중철

전체 청구항 수 : 총 20 항

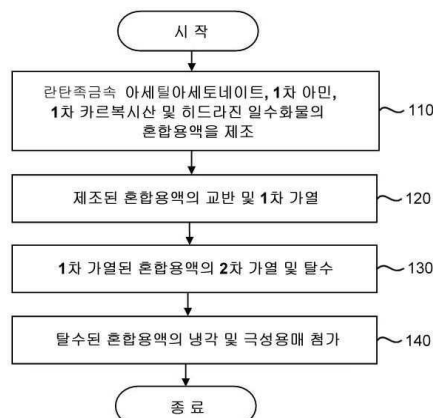
(54) 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법 및그로부터 제조된 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체

(57) 요약

비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법 및 그로부터 제조된 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체가 제공된다.

본 발명에 따른 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법은 (a) 란탄족금속 아세틸아세토네이트, 몰비 1:1인 1차 아민과 1차 카르복시산 및 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트 전구체를 기준으로 히드라진 일수화물 2~6당량을 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; (b) 상기 혼합용액을 교반하며 상압하에서 80~110℃로 1차 가열하는 단계; (c) 상기 1차 가열된 혼합용액을 상압하에서 300~350℃로 2차 가열하여 탈수시키는 단계; 및 (d) 상기 탈수된 혼합용액을 상온으로 냉각시킨 후, 극성용매를 첨가하여 침전물을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하며, 상대적으로 저온 및 상압 하에서 산화물 나노구조체를 비등방성 모폴로지로 제어하고, 그 크기 또는 형태를 원하는 대로 조절할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체는 유기용매에 대한 가용성이 우수하기 때문에 가공성이 뛰어나며, 바이오 센서, 고밀도 자기 저장 장치 응용분야, 자기 공명 이미지를 위한 생물 의학 응용분야 및 약물전달시스템 응용분야, 전자소자 등에 요구되는 특성에 따라 다양한 형태로 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 란탄족금속 아세틸아세토네이트, 몰비 1:1인 1차 아민과 1차 카르복시산 및 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트를 기준으로 히드라진 일수화물 2~6당량을 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 혼합용액을 교반하며 상압하에서 80~110℃로 1차 가열하는 단계;
- (c) 상기 1차 가열된 혼합용액을 상압하에서 300~350℃로 2차 가열하여 탈수시키는 단계; 및
- (d) 상기 탈수된 혼합용액을 상온으로 냉각시킨 후, 극성용매를 첨가하여 침전물을 얻는 단계를 포함하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 1차 아민 및 1차 카르복시산은 동일한 탄소수의 알킬기를 포함하며, 상기 탄소수는 6~19개인 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 1차 아민 및 1차 카르복시산의 사용량은 각각 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트를 기준으로 하여 0.3~2당량인 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 1차 아민 및 1차 카르복시산은 각각 헥사데실아민 및 팔미트산인 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트, 1차 아민, 1차 카르복시산 및 히드라진 일수화물의 혼합용액은 유기용매로서 트리옥틸아민을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 (b)단계의 결과물은 링형 나노구조체, 디스크형 나노구조체 및 판형 나노구조체로 이루어진 군으로부터 선택된 3가의 란탄족금속 수산화물 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 란탄족금속은 Gd, Yb 또는 Er 인 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 1차 가열단계의 가열시간은 19~24시간이고, 상기 2차 가열단계의 가열시간은 10~30분인 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트는 $Gd(acac)_3$ 이고, 상기 1차 아민과 1차 카르복시산은 상기 $Gd(acac)_3$ 를 기준으로 하여 각각 동일한 0.3~0.5당량이며, 상기 침전물은 링형 나노구조체인 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트는 $Gd(acac)_3$ 이고, 상기 1차 아민과 1차 카르복시산은 상기 $Gd(acac)_3$ 를 기준으로 하여 각각 동일한 1.2당량이며, 상기 침전물은 판형 나노구조체인 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트는 $Yb(acac)_3$ 이고, 상기 1차 아민과 1차 카르복시산은 상기 $Yb(acac)_3$ 를 기준으로 하여 각각 동일한 0.4당량이며, 상기 침전물은 링형 나노구조체인 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트는 $Yb(acac)_3$ 이고, 상기 1차 아민과 1차 카르복시산은 상기 $Yb(acac)_3$ 를 기준으로 하여 각각 동일한 2당량이며, 상기 침전물은 디스크형 나노구조체인 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트는 $Er(acac)_3$ 이고, 상기 1차 아민과 1차 카르복시산은 상기 $Er(acac)_3$ 를 기준으로 하여 각각 동일한 0.5당량이며, 상기 침전물은 링형 나노구조체인 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트는 $Er(acac)_3$ 이고, 상기 1차 아민과 1차 카르복시산은 상기 $Er(acac)_3$ 를 기준으로 하여 각각 동일한 1.2당량이며, 상기 침전물은 판형 나노구조체인 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 극성용매는 에탄올, 메탄올, 톨루엔 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 적어도 한 항에 따라 제조되며, 입자의 표면에 계면활성제인 1차 아민 및 1차 카르복시산이 존재하고, 유기용매에 콜로이드 형태로 분산되는 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노

구조체.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 유기용매는 헥산, 톨루엔, 아니솔, 디클로로메탄, 디클로로벤젠 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 란탄족금속 산화물 나노구조체는 링형 나노구조체, 판형 나노구조체, 디스크형 나노구조체 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

상기 란탄족금속 산화물 나노구조체는 평균 직경이 10nm 이하인 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체.

청구항 20

제 16 항에 있어서,

상기 란탄족금속 산화물 나노구조체는 단분산상의 큐빅구조 나노판인 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법 및 그로부터 제조된 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 형성되는 비등방성 란탄족금속 산화물의 크기 또는 형태를 원하는 대로 제어할 수 있으며, 바이오 센서, 고밀도 자기 저장 장치 응용분야, 자기 공명 이미지를 위한 생물 의학 응용분야 및 약물전달시스템 응용분야, 전자소자 등에 요구되는 특성에 따라 입자의 결정구조 및 모양을 선택하여 광범위하게 응용할 수 있는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법 및 그로부터 제조된 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 나노물질은 그 구조의 형태에 따라 크게 등방성(isotropic) 나노물질과 비등방성(anisotropic) 나노물질로 나누어지며 이러한 구조의 형태는 물질의 성질을 결정하는 주요한 요소가 된다.
- <3> 등방성 나노결정은 어떤 방향에서나 같은 물성이 나타나며 주로 크기에 따라 새로운 물리적, 화학적 물성이 나타난다. 예를 들면, 반도체 물질인 카드뮴셀렌(CdSe)은 크기가 약 12nm에서 1.2nm로 작아지면서 그 크기 변화에 따라 완벽한 무지개 색깔을 나타낸다. 반면에, 비등방성 나노결정은 벌크 입자와는 다르게 그 형태(shape)와 크기(size)에 따라 성질이 변화하는 특이한 광학적, 전기적, 자기적, 촉매적 특성을 나타낸다.
- <4> 예를 들면, 반도체 나노막대의 경우, 그 방향에 따라 양자화되어있는 에너지 준위와 연속적인 에너지 준위를 동시에 가지고 있기 때문에 그로 인해 나타나는 발광색의 변화, 큰 스톡스 이동(Stokes shift), 편광현상, 비선형 성질 등을 나타내고, 새로운 발광 소자 및 레이저의 비선형 광학재료로 활용할 수 있어 매우 큰 산업적 영향을 불러일으킬 것이라고 예견되고 있으며, 또한, 자성 나노 막대의 경우 형태에 따라서 더 큰 비등방 상수를 갖기 때문에 보자력을 매우 증가시켜주어 테라급의 초고집적 나노 저장매체로서 큰 각광을 받고 있다.
- <5> 비등방성 나노물질에서 나타나는 새로운 물성 및 현상 때문에 비등방성 나노구조체의 합성과 이전에 존재하지

않았던 새로운 비등방성 구조로부터의 새로운 물성 발굴은 나노과학 분야의 흥미로운 연구대상으로서 발돋움하고 있다.

- <6> 종래, 다양한 나노사이즈의 유기용매하에서, 콜로이달 상태로 분산되는 가용성 금속 산화물들을 열분해 방법에 의해서 제조하는 기술이 알려져 있으며, 구체적으로는 금속 전구체들을 함산소 리간드와 함께 열분해시키거나 또는 금속 전구체들을 산화제 보조 열분해 방법에 의해서 산화시키는 방법들을 예로 들 수 있다.
- <7> 비록 일부 연구결과에서는 이러한 방법들에 의해서 비등방성 나노구조체들이 합성될 수 있음을 보고한 바도 있으나(Nature 2000, 404, 59.; J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 12700. 등), 상기 방법들에 의해서 생성되는 주된 나노구조체 산화물들은 구형의 형상을 갖는다. 이는 상기 방법들에서 사용된 계면활성제와 금속 산화물 나노입자들 사이의 상호작용은 일반적으로 고온에서 비등방성 결정 성장을 유도할 수 있을 만큼 충분히 강하지 못하기 때문이고, 따라서 일부 경우에 얻어진 비등방성 나노구조체들은 결정 성장 특성에 기인한 것이다.
- <8> 반면에, 금속 수산화물들은 비교적 저온에서 금속 전구체들 또는 금속 산화물로부터 제조될 수 있고, 따라서, 금속 수산화물의 전반적인 형태는 계면활성제와의 상호작용, 특히 개개의 나노물질들 표면에 존재하는 계면활성제들 사이의 상호작용에 의해서 크게 영향을 받을 수 있다. 더욱이, 특정 금속 수산화물들은 열적 탈수 과정 도중에 그 구조적 특성들 또는 성장 특성들을 대응되는 금속 산화물 시스템으로 전이시킬 수 있다는 사실이 보고된 바도 있다.
- <9> 따라서, 본 발명자들은 대응되는 수산화물들과 계면활성제를 사용하여 새로운 금속 산화물 모폴로지, 즉, 계면활성제 상호작용으로 유도된 형태를 제공할 수 있는 가능성을 발견하였으며, 계면활성제 나노응집체인 가수분해된 금속 전구체의 열적 탈수화 과정을 통하여 비등방성 구조를 갖는 란탄족금속 산화물의 가용성 나노구조체를 합성하는 방법을 제공하고자 한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <10> 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 계면활성제의 종류, 사용량 및 반응조건을 조절함으로써 형성되는 비등방성 란탄족금속 산화물의 크기 또는 형태를 원하는 대로 제어할 수 있는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법을 제공하는 것이다.
- <11> 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법으로부터 제조된 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- <12> 상기 첫 번째 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,
- <13> (a) 란탄족금속 아세틸아세토네이트, 몰비 1:1인 1차 아민과 1차 카르복시산 및 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트를 기준으로 히드라진 일수화물 2~6당량을 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; (b) 상기 혼합용액을 교반하며 상압하에서 80~110℃로 1차 가열하는 단계; (c) 상기 1차 가열된 혼합용액을 상압하에서 300~350℃로 2차 가열하여 탈수시키는 단계; 및 (d) 상기 탈수된 혼합용액을 상온으로 냉각시킨 후, 극성용매를 첨가하여 침전물을 얻는 단계를 포함하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법을 제공한다.
- <14> 또한, 상기 1차 아민 및 1차 카르복시산은 동일한 탄소수의 알킬기를 포함하며, 상기 탄소수는 6~19개일 수 있다.
- <15> 그리고, 상기 1차 아민 및 1차 카르복시산의 사용량은 각각 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트를 기준으로 하여 0.3~2당량일 수 있다.
- <16> 한편, 상기 1차 아민 및 1차 카르복시산은 각각 헥사데실아민 및 팔미트산일 수 있다.
- <17> 아울러, 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트, 1차 아민, 1차 카르복시산 및 히드라진 일수화물의 혼합용액은 유기용매로서 트리옥틸아민을 더 포함할 수 있다.
- <18> 또한, 상기 (b)단계의 결과물은 링형 나노구조체, 디스크형 나노구조체 및 판형 나노구조체로 이루어진 군으로부터 선택된 3가의 란탄족금속 수산화물 또는 그 혼합물일 수 있다.

- <19> 더불어, 상기 란탄족금속은 Gd, Yb 또는 Er 일 수 있다.
- <20> 한편, 상기 1차 가열단계의 가열시간은 19~24시간이고, 상기 2차 가열단계의 가열시간은 10~30분일 수 있다.
- <21> 또한, 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트는 $Gd(acac)_3$ 이고, 상기 1차 아민과 1차 카르복시산은 상기 $Gd(acac)_3$ 를 기준으로 하여 각각 동일한 0.3~0.5당량이며, 상기 침전물은 링형 나노구조체일 수 있다.
- <22> 그리고, 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트는 $Gd(acac)_3$ 이고, 상기 1차 아민과 1차 카르복시산은 상기 $Gd(acac)_3$ 를 기준으로 하여 각각 동일한 1.2당량이며, 상기 침전물은 판형 나노구조체일 수 있다.
- <23> 더불어, 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트는 $Yb(acac)_3$ 이고, 상기 1차 아민과 1차 카르복시산은 상기 $Yb(acac)_3$ 를 기준으로 하여 각각 동일한 0.4당량이며, 상기 침전물은 링형 나노구조체일 수 있다.
- <24> 아울러, 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트는 $Yb(acac)_3$ 이고, 상기 1차 아민과 1차 카르복시산은 상기 $Yb(acac)_3$ 를 기준으로 하여 각각 동일한 2당량이며, 상기 침전물은 디스크형 나노구조체일 수 있다.
- <25> 한편, 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트는 $Er(acac)_3$ 이고, 상기 1차 아민과 1차 카르복시산은 상기 $Er(acac)_3$ 를 기준으로 하여 각각 동일한 0.5당량이며, 상기 침전물은 링형 나노구조체일 수 있다.
- <26> 그리고, 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트는 $Er(acac)_3$ 이고, 상기 1차 아민과 1차 카르복시산은 상기 $Er(acac)_3$ 를 기준으로 하여 각각 동일한 1.2당량이며, 상기 침전물은 판형 나노구조체일 수 있다.
- <27> 또한, 상기 극성용매는 에탄올, 메탄올, 톨루엔 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- <28> 상기 두 번째 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,
- <29> 상기 비등방성 란탄족금속 산화물의 제조방법에 따라 제조되며, 입자의 표면에 계면활성제인 1차 아민 및 1차 카르복시산이 존재하고, 유기용매에 콜로이드 형태로 분산되는 것을 특징으로 하는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체를 제공한다.
- <30> 또한, 상기 유기용매는 헥산, 톨루엔, 아니솔, 디클로로메탄, 디클로로벤젠 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- <31> 그리고, 상기 란탄족금속 산화물 나노구조체는 링형 나노구조체, 판형 나노구조체, 디스크형 나노구조체 또는 그 혼합물일 수 있다.
- <32> 한편, 상기 란탄족금속 산화물 나노구조체는 평균 직경이 10nm 이하일 수 있다.
- <33> 아울러, 상기 란탄족금속 산화물 나노구조체는 단분산상의 큐빅구조 나노판일 수 있다.

효 과

- <34> 본 발명에 따른 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법은 상대적으로 저온 및 상압하에서 비등방성 모폴로지로 제어하고, 계면활성제의 종류, 사용량 및 반응조건을 조절하여 제조되는 비등방성 란탄족금속 산화물의 크기 또는 형태를 원하는 대로 조절할 수 있다. 또한, 그로부터 제조된 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체는 유기용매에 대한 가용성이 우수하기 때문에 가공성이 뛰어나며, 바이오 센서, 고밀도 자기 저장 장치 응용분야, 자기 공명 이미지를 위한 생물 의학 응용분야 및 약물전달시스템 응용분야, 전자소자 등에 요구되는 특성에 따라 다양한 형태로 광범위하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <35> 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <36> 본 발명에 따른 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법은, 유기 계면활성제-용매 시스템 하에서 히드라진을 이용한 용액화합성법을 통하여 상대적으로 낮은 온도 및 상압하에서 란탄족금속 아세틸아세토네이트를 가수분해함으로써, 상기 계면활성제의 상호작용으로 나노단위의 링, 디스크 또는 판 형태 등의 비등방성 모폴로지를 갖는 란탄족금속 산화물을 용해가능한 형태로 제조할 수 있으며, 계면활성제로서 사용되는 1차 아민

및 1차 카르복시산의 종류, 사용량 및 반응조건을 조절함으로써, 이러한 비등방성 란탄족금속 산화물의 모양 및 크기를 용이하게 조절가능하고, 제조 비용 및 제조 시간을 절감하면서도 비등방성 구조의 나노구조체를 대량 생산할 수 있다는 것을 특징으로 한다.

- <37> 본 발명에 따른 제조방법은 먼저, 란탄족금속 아세틸아세토네이트, 1차 아민, 1차 카르복시산 및 히드라진 일수화물을 포함하는 혼합용액을 제조한다(110 과정).
- <38> 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트는 선구 물질로서 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 합성에서 필요한 산소가 선구 물질 자체에 포함되어 있으므로 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 합성이 보다 용이하다는 장점이 있다.
- <39> 본 발명에서 사용되는 란탄족금속(lanthanide)은 란탄계열의 원소 중에서 란탄을 제외한 나머지 14 원소의 총칭으로 58번 원소 세륨 Ce부터 71번 원소 루테튬 Lu까지 속하는 란탄족 금속을 나타내는 것으로서, 가장 바깥껍질에 있는 원자가전자의 배열과 이온반지름이 거의 같은 금속을 의미한다. 본 발명은 이에 제한되는 것은 아니지만, 상기 란탄족금속 중에서도 가돌리늄(Gd), 이테르븀(Yb) 또는 에르븀(Er)이 사용될 수 있다.
- <40> 이 경우, 본 발명의 제조방법에 사용되는 선구 물질로서, 가돌리늄 아세틸아세토네이트($Gd(acac)_3$), 이테르븀 아세틸아세토네이트($Yb(acac)_3$), 에르븀 아세틸아세토네이트($Er(acac)_3$) 등이 이용될 수 있다.
- <41> 그리고, 상기 제조방법에 사용되는 상기 1차 아민과 1차 카르복시산은 계면활성제로 작용하여 최종적으로 얻어진 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 표면에 존재하여 상기 나노구조체를 유기용매에 가용성(콜로이드 형태로 분산되는 것을 의미하며, 이하 '가용성'이라고 표현한다.)이 되도록 한다.
- <42> 상기 1차 카르복시산 및 1차 아민의 사용량은 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트를 기준으로 하여, 0.3~2당량인 것이 바람직하는데, 1차 아민과 1차 카르복시산의 몰수가 상기 범위 미만인 경우에는 충분한 계면활성 효과를 얻을 수 없고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 계면활성제의 양이 상대적으로 많아져서 나노링, 나노판, 나노디스크 등의 비등방성 나노구조체의 성장을 방해하기 때문에 제조되는 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 모양이 원하는 대로 제어되지 않을 염려가 있어서 바람직하지 않다.
- <43> 본 발명에서 계면활성제로서 사용되는 1차 카르복시산 및 1차 아민은 각각 작용기인 친수성의 COOH기 및 NH_3 기를 가지며, 탄소수가 동일한 알킬기를 포함하는데, 예를 들면, 팔미트산(palmitic acid) 및 헥사데실아민(hexadecyl amine) 또는 노나데칸산(nonadecanoic acid) 및 옥타데실아민(octadecyl amine)을 들 수 있다. 상기 팔미트산 및 헥사데실아민은 각각 탄소수 16개의 알킬기를 동일하게 포함하며, 노나데칸산 및 옥타데실아민은 탄소수 19개의 알킬기를 동일하게 포함한다.
- <44> 본 발명에서 사용되는 계면활성제들은 최종적으로 얻어진 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 표면에 존재하게 된다.
- <45> 구체적으로, 상기 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 표면에는 1차 아민 및 1차 카르복시산으로 이루어진 막(layer)이 형성되는데, 이때, 상기 막은 상기 1차 아민 및 1차 카르복시산에 포함된 각각의 알킬기가 상호간의 인력에 의하여 맞물리게 되면서 상기 계면활성제 중 각각의 작용기인 친수성의 NH_3 기와 COOH기는 비극성의 알킬기의 양쪽으로 노출된 구조를 가지게 된다. 따라서, 본 발명에 의한 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체는 표면에 친수성 작용기가 바인딩 되어 있어 유기 용매에 가용성이 우수하여 콜로이드 상태로 분산될 수 있다.
- <46> 한편, 상기 히드라진 일수화물은 혼합용액 내에서 OH^- 의 제공원으로서 작용하여 아세토아세테이트를 가수분해하는 역할을 하는데, 첨가되는 히드라진의 양이 생성되는 나노구조체의 결정구조 및 크기에 매우 중요한 역할을 한다.
- <47> 실제로 1차 아민/1차 카르복시산/트리옥틸아민의 계면활성제-용매 시스템 하에서 히드라진을 첨가하지 않은 채로 란탄족금속 아세틸아세토네이트를 열분해하게 되면 구형의 나노입자만을 얻을 수 있을 뿐이다.
- <48> 본 발명에 따르면, 상기 히드라진 일수화물의 사용량은 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트를 기준으로 2당량~6당량이며, 바람직하게는 4당량이다.
- <49> 예를 들어, 2당량 이상 6당량 이하의 히드라진 일수화물을 사용하게 되면 큐빅 구조의 란탄족금속 산화물을 얻을 수 있다. 그러나, 상기 히드라진 일수화물의 사용량이 2당량 미만이면, 란탄족금속 수산화물의 생성반응을

완결시킬 수 없으며, 란탄족금속 수산화물의 생성반응을 완결시키고 큐빅 구조를 생성시키는데 6당량 이상은 필요하지 않다.

- <50> 그리고, 상기 히드라진 일수화물의 양에 따라 1차 가열단계 이후에 생성되는 란탄족금속 수산화물의 크기가 달라진다.
- <51> 예를 들어, 2~6당량의 히드라진 일수화물을 사용하게 되면, 생성되는 란탄족금속 수산화물의 크기가 작아지고, 따라서, 탈수반응이 용이한 구조가 되며, 10~30분 내에 탈수반응이 완료되어 큐빅 구조의 란탄족금속 산화물이 형성된다. 만일, 상기에서 사용되는 히드라진 일수화물의 양을 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트를 기준으로 6당량을 초과하는 양으로 사용하게 되면, 란탄족금속 수산화물의 생성되는데 필요한 1차 가열단계의 가열시간이 과도하게 소요될 뿐만 아니라, 이에 의해 전자보다 큰 형태의 란탄족금속 수산화물이 형성되기 때문에, 300~350℃에서 2차 가열하게 되면 상기 란탄족금속 수산화물은 과도한 크기의 헥사고갈 구조를 가지는 란탄족금속 산화물로 변형되게 된다. 이때, 2차 가열에 의한 탈수반응시간은 10시간 이상이 소요되는데, 이는 과량의 히드라진 일수화물을 사용하여 제조된 상기 란탄족금속 수산화물의 크기가 과도하기 때문에 탈수반응이 구조적으로 어렵기 때문으로 판단된다.
- <52> 그리고, 이처럼 6당량을 초과하는 히드라진 일수화물을 사용하여 제조된 상기 란탄족금속 수산화물은 크기가 크기 때문에 계면활성제가 제대로 역할을 하지 못하며, 따라서 최종적으로 제조된 헥사고갈 구조의 란탄족금속 산화물 나노구조체도 계면활성제가 제대로 역할을 하지 못하여 유기용매에 대한 가용성이 떨어지게 된다.
- <53> 한편, 본 발명에서 란탄족금속 아세틸아세토네이트와 1차 아민 및 1차 카르복시산을 반응시킬 때 사용하는 유기용매는 상기 반응물들을 용해시킬 수 있는 한, 특별히 제한되지는 않으며, 예컨대, 제조되는 나노구조체의 균일도를 확보할 수 있도록 트리옥틸아민을 사용할 수 있다.
- <54> 결과적으로, 유기용매 상에서의 합성을 통하여 제조되는 나노구조체의 균일도를 확보하면서도 표면에 존재하는 친수성 계면활성제로 인하여 친수성으로 전환된 입자는 수용액 상에서의 분산성을 확보하게 된다.
- <55> 다음으로, 상기 혼합용액을 교반하며 상압하에서 80~110℃로 1차 가열한다(120 과정).
- <56> 상기 혼합용액을 교반하며 상압하에서 80~110℃로 1차 가열하는 단계를 거치게 되면, 란탄족금속 아세틸아세토네이트가 가수분해되어 3분자의 OH를 가지며, 나노크기 및 비등방성 형태로 구조가 제어된 란탄족금속 수산화물이 형성되게 된다. 예를 들면, 란탄족금속 수산화물은 링형, 디스크형 및 판형의 형태를 가질 수 있다. 이때, 란탄족금속 수산화물의 형태는 이후, 2차 가열단계를 거친 이후에 형성된 최종 결과물의 형태와 동일하다.
- <57> 상기 1차 가열단계의 반응 온도는 80~110℃인 것이 바람직한데, 상기 반응온도가 80℃ 미만인 때에는 가수분해반응이 잘 진행되지 않을 염려가 있고 110℃를 초과하는 때에는 불규칙한 형태의 란탄족금속 수산화물이 빠르게 생성될 염려가 있기 때문에 바람직하지 않다.
- <58> 또한, 상기 1차 가열단계의 시간은 19~24시간인 것이 바람직한데, 19시간 미만이면 가수분해반응이 미처 완료되지 못할 염려가 있고, 24시간을 초과하게 되면, 란탄족금속 수산화물의 일부가 3분자가 아닌 1분자의 OH기를 가질 염려가 있기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 상기 교반은 자기교반장치 등으로 수행할 수 있다.
- <59> 그 다음으로는, 상기에서 얻어진 용액을 상압 하에서 300~350℃로 2차 가열하여 탈수시킨다(130 과정).
- <60> 이 과정에서 두 분자의 란탄족금속 수산화물에서 3분자의 H₂O가 빠져나가고 3개의 란탄족금속 산화물이 형성된다. 상기 탈수반응의 온도가 300℃ 미만인 때에는 탈수반응이 제대로 일어나지 않아서 공정효율이 떨어질 염려가 있고, 350℃를 초과하는 때에는 계면활성제가 분해될 염려가 있기 때문에 바람직하지 않다.
- <61> 상기 탈수반응, 즉, 2차 가열단계의 가열 시간은 10~30분인 것이 바람직한데, 10분 미만인 때에는 탈수반응이 완료되기에 부족하며, 30분을 초과하는 때에는 이미 탈수반응이 완료되었기 때문에 추가적인 가열이 필요치 않다.
- <62> 마지막으로, 상기 반응용액을 상온으로 냉각시킨 후, 극성용매를 첨가한다(140 과정).
- <63> 본 과정에 의해 침전물을 얻는 단계를 거치게 되면, 나노크기 및 비등방성 형태로 구조가 제어된 란탄족금속 산화물 나노구조체를 얻을 수 있다. 상기 극성용매로는 에탄올, 메탄올, 톨루엔 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 이용할 수 있으나, 본 발명은 이에 의해 제한하지 아니한다.
- <64> 본 발명에 따르면, 상기 계면활성제의 사용량을 조절함에 따라 란탄족금속 산화물 나노구조체의 형상을 조절할

수 있는데, 상기 계면활성제의 사용량이 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트의 몰수보다 적으면, 주로 링형으로 제어되고, 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트의 몰수보다 많으면, 주로 판형으로 제어되는 경향성을 가진다.

<65> 예를 들어, 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트로서 $Gd(acac)_3$ 을 사용하고, 상기 1차 아민과 1차 카르복시산은 각각 동일하게 상기 $Gd(acac)_3$ 를 기준으로 하여 0.3~1.2당량으로 하는 경우, $Gd(acac)_3$ 의 가수분해로 형성된 $Gd(OH)_3$ 응집체는, 2차 가열단계의 탈수과정에 의해서, Gd_2O_3 나노구조체가 된다. 이때, 상기 $Gd(OH)_3$ 의 형태는 미세한 링, 디스크 또는 판 형태이며 탈수반응에 의해 이와 구조적으로 관련이 있는 Gd_2O_3 로 전환되는데, 작은 링, 디스크 또는 판 형태의 $Gd(OH)_3$ 가 이보다 큰 형태의 링형, 디스크형 또는 판형의 Gd_2O_3 로 변형된다. 구체적으로, 상기 1차 아민과 1차 카르복시산의 각 사용량이 0.3~0.5당량일 경우 링형 Gd_2O_3 나노구조체가 제조되며, 1당량일 경우 링 또는 디스크 형태의 Gd_2O_3 나노구조체가 제조되고, 1.2 당량일 경우 판형 Gd_2O_3 나노구조체가 제조된다.

<66> 또한, 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트로서 $Yb(acac)_3$ 을 사용하고, 상기 1차 아민과 1차 카르복시산을 상기 $Yb(acac)_3$ 를 기준으로 하여 각각 동일한 0.3~2당량으로 하는 경우, $Yb(acac)_3$ 의 가수분해로 형성된 $Yb(OH)_3$ 응집체는 2차 가열단계에서의 탈수 과정에 의해서 Yb_2O_3 나노구조체가 된다. 이때, 상기 $Yb(OH)_3$ 의 형태는 미세한 링형 또는 판형이며 탈수반응에 의해 이와 구조적으로 관련이 있는 Yb_2O_3 로 전환되는데, 작은 링 또는 디스크 형태의 $Yb(OH)_3$ 가 이보다 큰 형태의 Yb_2O_3 링형 또는 디스크 형태로 변형된다. 구체적으로, 상기 1차 아민과 1차 카르복시산의 각 사용량이 0.4당량일 경우 링형 Yb_2O_3 나노구조체가 제조되며, 0.3당량 또는 1.25~2당량일 경우 디스크형 Yb_2O_3 나노구조체가 제조된다.

<67> 또한, 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트로서 $Er(acac)_3$ 을 사용하고 상기 1차 아민과 1차 카르복시산을 상기 $Er(acac)_3$ 를 기준으로 하여 각각 동일하게 0.3~1.2당량으로 하는 경우, $Er(acac)_3$ 의 가수분해로 형성된 $Er(OH)_3$ 응집체는 2차 가열단계에서의 탈수 과정에 의해서 Er_2O_3 나노구조체가 된다. 이때, 상기 $Er(OH)_3$ 의 형태는 미세한 링형, 판형 또는 디스크형이며 탈수반응에 의해 이와 구조적으로 관련이 있는 Er_2O_3 로 전환되는데, 작은 링, 판 또는 디스크 형태의 $Er(OH)_3$ 가 이보다 큰 형태의 링형, 판형 또는 디스크형 Er_2O_3 나노구조체로 변형된다. 구체적으로, 상기 1차 아민과 1차 카르복시산의 각 사용량이 0.5당량일 경우, 링형 Er_2O_3 나노구조체가 제조되며, 1.2당량일 경우, 판형 Er_2O_3 나노구조체가 제조되고, 0.3~0.4당량일 경우, 디스크형 $c-Er_2O_3$ 나노구조체가 제조된다.

<68> 한편, 본 발명의 제조방법에 따라서 제조되는 나노구조체 중, 링형 Gd_2O_3 나노구조체인 Gd_2O_3 나노링 및 판형 Gd_2O_3 나노구조체인 Gd_2O_3 나노판에 대하여 보다 구체적으로 살펴보기로 한다.

<69> 먼저, 본 발명에 따른 제조방법에서 얻어지는 Gd_2O_3 나노링은 반응 부산물로서 생성되는 직경 1nm 이하의 나노파티클 표면에 계면활성제가 형성되고, 상기 나노파티클의 외부 방향으로 노출된 상기 계면활성제 중의 작용기를 둘러싸도록 $c-Gd_2O_3$ 가 링 형상으로 형성됨으로써 얻어질 수 있다. 따라서, 상기 $c-Gd_2O_3$ 나노링의 내부 반경은 계면활성제의 길이에 의해 제어된다.

<70> 이때, 계면활성제로서 탄소수 16개의 알킬기를 포함하는 팔미트산과 헥사데실아민을 사용하였을 경우, 상기 Gd_2O_3 나노링의 내부 반경은 약 2.7nm로, 이는 계면활성제로 사용한 헥사데실아민 및 팔미트산의 길이와 거의 일치한다. 실제로 탄소-탄소 단일 결합의 길이는 154pm이며 탄소수 16개의 알킬기를 가지는 헥사데실아민의 분자 크기는 2.18nm이므로, 본 발명에서 사용되는 계면활성제의 길이와 Gd_2O_3 나노링의 내부 반경이 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

<71> 반면, 상기 Gd_2O_3 나노링의 제조시, 계면활성제로서 탄소수 19개의 알킬기를 포함하는 노나데칸산 및 옥타데실아민을 사용하게 되면, 상기 나노링의 내부 반경은 약 2.7nm가 된다.

<72> 또한, 본 발명에 따른 제조방법에서 얻어지는 Gd_2O_3 나노판은 유기용매 중에 콜로이드 형태로 분산되면, 매우 넓

은 영역에 걸쳐서 Gd_2O_3 나노판들이 상호 일정한 간격을 가지고 일 방향으로 규칙적으로 배열하게 된다.

- <73> 이때, 계면활성제로서 탄소수 16개의 알킬기를 포함하는 팔미트산과 헥사데실아민을 사용하였을 경우, 상기 c- Gd_2O_3 나노판들 상호 간의 간격은 약 2.7nm로서, 이는 계면활성제로 사용한 헥사데실아민 및 팔미트산의 길이와 거의 일치한다. 실제로 탄소-탄소 단일 결합의 길이는 154pm이며 탄소수 16개의 알킬기를 가지는 헥사데실아민의 분자 크기는 2.18nm이므로, 본 발명에서 사용되는 계면활성제의 길이와 Gd_2O_3 나노판 사이의 간격이 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 상기 계면활성제로서 사용되는 헥사데실아민 및 팔미트산이 서로 맞물려 나노판에 막을 형성하고, 극성을 갖는 양쪽으로 노출된 계면활성제의 작용기인 NH_3 및 $COOH$ 는 나노판과 상호작용을 하여 슈퍼 라멜라(super-lamella) 구조를 만들게 된다.
- <74> 반면, 상기 c- Gd_2O_3 나노판의 제조시, 계면활성제로서 탄소수 19개의 알킬기를 포함하는 노나데칸산 및 옥타데실아민을 사용하게 되면, 상기 나노판들 상호 간의 간격은 약 3.2nm가 된다.
- <75> 이상을 종합하여 보면, 본 발명에 따라 최종적으로 얻어지는 나노링의 크기 및 나노판들 간의 간격은 계면활성제의 길이, 즉, 계면활성제 중에 포함된 알킬기의 탄소수에 의해 조절되게 된다. 따라서, 알킬기의 탄소수를 6~19개로 조절함으로써 10nm이하의 크기를 갖는 나노구조체를 제조할 수 있어 양자 효과를 기대할 수 있다. 상기 탄소수가 6개 미만인 때에는 제조되는 란탄족금속 산화물 나노구조체가 비등방성 모폴로지로서 제어되지 못할 염려가 있고, 19개를 초과할 때에는 양자 효과를 나타내기에는 란탄족금속 산화물 나노구조체의 크기가 과도해질 우려가 있다.
- <76> 한편, 본 발명은 상술한 바와 같은 제조방법으로부터 제조된 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체를 제공한다.
- <77> 상기 제조방법에 따라 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체는 입자의 표면에 계면활성제인 1차 아민 및 1차 카르복시산이 존재하기 때문에, 유기용매에 콜로이드 형태로 분산시킬 수 있으므로 박막형태로 제조하기 용이하여 가공성 내지 작업성이 매우 향상된다.
- <78> 본 발명에 따른 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체를 콜로이드상으로 분산시킬 수 있는 유기용매는 약한 극성이 있는 것이면 특별히 제한되지는 않으며, 예컨대, 디클로로메탄, 톨루엔, 아니솔, 클로로포름 또는 디클로로벤젠을 사용할 수 있다.
- <79> 상기 계면활성제로서의 1차 아민 및 1차 카르복시산의 양은 형성되는 나노구조체의 형태에 영향을 미치는데, 상기 란탄족금속 산화물 나노구조체는 비등방성 구조 중에서도 링형 나노구조체(이하, 나노링이라 함.), 판형 나노구조체(이하, 나노판이라 함.), 디스크형 나노구조체(이하, 나노디스크라 함.) 또는 그 혼합물일 수 있다. 특히, 상대적으로 많은 양의 계면활성제를 사용함으로써 제조되는 상기 나노판의 경우에는 모양과 크기가 균일한 단분산상(monodisperse)의 큐빅 구조 란탄족금속 산화물 나노구조체를 제조할 수 있는 장점이 있다.
- <80> 그리고, 본 발명에 따른 란탄족금속 산화물 나노판을 유기용매 중에 콜로이드 형태로 분산시킨 다음 용매를 증발시켜 이미지를 관찰하면, 매우 넓은 영역에 걸쳐서 란탄족금속 산화물 나노판들이 일정한 간격을 가지고 일 방향으로 규칙적으로 배열되는 사실을 알 수 있으며, 이로부터 본 발명에 따른 란탄족금속 산화물 나노판의 높은 응용가능성을 짐작할 수 있다. 예를 들면, 광역기관에 배열하기 용이하여 이를 이용한 바이오센서에 응용성이 뛰어나다.
- <81> 본 발명에 의해 제조된 나노구조체들은 자기 공명 이미지(MRI)조영제 및 약물전달시스템(drug delivery system, DDS) 응용분야 및 바이오 센서에 사용될 잠재적 후보이며, 특히, 본 발명에 따른 란탄족금속 산화물 나노구조체 중에서도 나노링은 누설 자기장을 발생시키지 않아 평방 인치 당 테라비트(terabits/in²)의 범위만큼 고밀도 자기 저장 장치 응용분야에 응용성이 뛰어나다.
- <82> 특히, 상기 나노링의 경우 평균 직경이 10nm이하인 것을 용이하게 제조할 수 있으므로 이를 이용하면 균일한 두께의 박막을 얻을 수 있으며, 상기 박막을 이용한 전자소자 등에서 양자효과를 얻을 수 있다.
- <83> 따라서, 본 발명에 의한 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체는 바이오 센서, 고밀도 자기 저장 장치 응용분야, 자기 공명 이미지를 위한 생물 의학 응용분야 및 약물전달시스템 응용분야, 전자소자에 요구되는 특성에 따라 입자의 결정구조 및 모양을 선택하여 광범위하게 사용될 수 있다.
- <84> 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은

아니다.

<85> 실시예 1

<86> c-Gd₂O₃ 나노링의 제조

<87> Gd(acac)₃ 0.454g (1mmol, Aldrich사 제조), 팔미트산 0.128g (0.5mmol, Aldrich사 제조), 헥사데실아민 0.120g(0.5mmol, Aldrich사 제조), 히드라진 일수화물 0.2ml(4mmol, Aldrich사 제조, 99%) 및 트리옥틸아민 7mL를 100mL 슈렌크 튜브(Schlenk tube)에 혼입하고, 버블러(bubbler)와 연결시킨 후, (상온에서 5분간 자기교반해준 뒤,) 기름조를 이용하여 90℃에서 24시간 동안 자기교반장치로 격렬하게 교반하면서 가열하였다. 그 결과로서 얻어진 맑은 용액이 들어 있는 상기 슈렌크 튜브를 수직로에 장착하고 질소 분위기 하에서 320℃로 1시간 동안 가열하였다. 그 다음에 상기 반응물을 상온으로 냉각시킨 후에 노란색 용액을 얻었으며, 노란색 용액에 톨루엔 7mL와 메탄올 20mL를 투입하고 3000rpm에서 2분 동안 원심분리한 후, 상층액을 제거하여 얻은 노란색의 침전을 얻은 후, 메탄올 20mL를 첨가하여 초음파세척한 다음 3000rpm에서 2분 동안 원심분리하여 최종결과물을 얻었다.

<88> 실시예 2

<89> c-Gd₂O₃ 나노링의 제조

<90> 계면활성제로서, 팔미트산 0.077g (0.3mmol, Aldrich사 제조) 및 헥사데실아민 0.072g(0.3mmol, Aldrich사 제조)을 사용하고, 트리옥틸아민 8mL를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 최종결과물을 얻었다.

<91> 실시예 3

<92> c-GdO₃ 나노링 또는 나노디스크의 제조

<93> 계면활성제로서, 팔미트산 0.256g (1.0mmol, Aldrich사 제조) 및 헥사데실아민 0.241g(1.0mmol, Aldrich사 제조)을 사용하고, 트리옥틸아민 5mL를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 최종결과물을 얻었다.

<94> 실시예 4

<95> c-Gd₂O₃ 나노판의 제조

<96> 계면활성제로서, 팔미트산 0.307g (1.2mmol, Aldrich사 제조) 및 헥사데실아민 0.289g(1.2mmol, Aldrich사 제조)을 사용하고, 트리옥틸아민 5mL를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 최종결과물을 얻었다.

<97> 실시예 5

<98> c-Gd₂O₃ 나노링의 제조

<99> 계면활성제로서, 노나데칸산(nonadecanoic acid) 0.149g (0.5mmol, Aldrich사 제조) 및 옥타데실아민 0.135g(0.5mmol, Aldrich사 제조)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 최종결과물을 얻었다.

<100> 실시예 6

<101> Gd₂O₃ 나노판의 제조

<102> 계면활성제로서, 노나데칸산(nonadecanoic acid) 0.358g (1.2mmol, Aldrich사 제조) 및 옥타데실아민 0.323g(1.2mmol, Aldrich사 제조)을 사용하고, 트리옥틸아민 5mL를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 최종결과물을 얻었다.

<103> 실시예 7

<104> Yb₂O₃ 나노링의 제조

- <105> $\text{Yb}(\text{acac})_3$ 0.473g (1mmol, Aldrich사 제조), 팔미트산 0.102g (0.4mmol, Aldrich사 제조), 헥사데실아민 0.096g(0.4mmol, Aldrich사 제조), 히드라진 일수화물 0.2ml(4mmol, Aldrich사 제조, 99%) 및 트리옥틸아민 8mL를 100mL 슐렌크 튜브(Schlenk tube)에 혼입하고, 버블러(bubbler)와 연결시킨 후, 상온에서 5분간 자기교반 해준 뒤, 기름조를 이용하여 90℃에서 24시간 동안 자기교반장치로 격렬하게 교반하면서 가열하였다. 그 결과로서 얻어진 맑은 용액이 들어 있는 상기 슐렌크 튜브를 수직로에 장착하고 질소 분위기 하에서 320℃로 1시간 동안 가열하였다. 그 다음에 상기 반응물을 상온으로 냉각시킨 후에 노란색 용액을 얻었으며, 노란색 용액에 톨루엔 7mL와 메탄올 20mL를 투입하고 3000rpm에서 2분 동안 원심분리한 후, 상층액을 제거하여 얻은 노란색의 침전을 얻은 후, 메탄올 20mL를 첨가하여 초음파세척한 다음 3000rpm에서 2분 동안 원심분리하여 최종결과물을 얻었다.
- <106> 실시예 8
- <107> Yb_2O_3 나노디스크의 제조
- <108> 계면활성제로서, 팔미트산 0.512g (2mmol, Aldrich사 제조) 및 헥사데실아민 0.482g(2mmol, Aldrich사 제조)을 사용하고, 트리옥틸아민 3mL를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 최종결과물을 얻었다.
- <109> 실시예 9
- <110> Yb_2O_3 나노디스크의 제조
- <111> 계면활성제로서, 팔미트산 0.077g (0.3mmol, Aldrich사 제조) 및 헥사데실아민 0.072g(0.3mmol, Aldrich사 제조)을 사용하고, 트리옥틸아민 8mL를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 최종결과물을 얻었다.
- <112> 실시예 10
- <113> Yb_2O_3 나노디스크의 제조
- <114> 계면활성제로서, 팔미트산 0.320g (1.25mmol, Aldrich사 제조) 및 헥사데실아민 0.301g(1.25mmol, Aldrich사 제조)을 사용하고, 트리옥틸아민 5mL를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 최종결과물을 얻었다.
- <115> 실시예 11
- <116> $\text{c-Er}_2\text{O}_3$ 나노링의 제조
- <117> $\text{Er}(\text{acac})_3$ 0.464g (1mmol, Aldrich사 제조), 팔미트산 0.128g (0.5mmol, Aldrich사 제조), 헥사데실아민 0.120g(0.5mmol, Aldrich사 제조), 히드라진 일수화물 0.2ml(4mmol, Aldrich사 제조, 99%) 및 트리옥틸아민 7mL를 100mL 슐렌크 튜브(Schlenk tube)에 혼입하고, 버블러(bubbler)와 연결시킨 후, 상온에서 5분간 자기교반 해 준 뒤, 기름조를 이용하여 90℃에서 24시간 동안 자기교반장치로 격렬하게 교반하면서 가열하였다. 그 결과로서 얻어진 맑은 용액이 들어 있는 상기 슐렌크 튜브를 수직로에 장착하고 질소 분위기 하에서 320℃로 1시간 동안 가열하였다. 그 다음에 상기 반응물을 상온으로 냉각시킨 후에 노란색 용액을 얻었으며, 노란색 용액에 톨루엔 7mL와 메탄올 20mL를 투입하고 3000rpm에서 2분 동안 원심분리한 후, 상층액을 제거하여 얻은 노란색의 침전을 얻은 후, 메탄올 20mL를 첨가하여 초음파세척한 다음 3000rpm에서 2분 동안 원심분리하여 최종결과물을 얻었다.
- <118> 실시예 12
- <119> $\text{c-Er}_2\text{O}_3$ 나노판의 제조
- <120> 계면활성제로서, 팔미트산 0.307g (1.2mmol, Aldrich사 제조) 및 헥사데실아민 0.289g(1.2mmol, Aldrich사 제조)을 사용하고, 트리옥틸아민 5mL를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 12와 동일한 방법으로 최종결과물을 얻었다.
- <121> 실시예 13
- <122> $\text{c-Er}_2\text{O}_3$ 나노디스크의 제조

- <123> 계면활성제로서, 팔미트산 0.077g (0.3mmol, Aldrich사 제조) 및 헥사데실아민 0.072g(0.3mmol, Aldrich사 제조) 및 트리옥틸아민 8mL를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 최종결과물을 얻었다.
- <124> 실시예 14
- <125> c-Er₂O₃ 나노디스크의 제조
- <126> 계면활성제로서, 팔미트산 0.102g (0.4mmol, Aldrich사 제조) 및 헥사데실아민 0.096g(0.4mmol, Aldrich사 제조) 및 트리옥틸아민 8mL를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 최종결과물을 얻었다.
- <127> 비교예 1
- <128> 구형의 입자의 제조
- <129> Gd(acac)₃ 0.454g (1mmol, Aldrich사 제조), 팔미트산 0.256g (0.5mmol, Aldrich사 제조), 헥사데실아민 0.241g(0.5mmol, Aldrich사 제조) 및 트리옥틸아민 7mL를 100mL슐렌크 튜브 (Schlenk tube)에 혼입하고 버블러 (bubbler)와 연결시킨 후, 진공상태로 자기교반기를 이용하여 1시간 동안 격렬하게 교반하면서 낮은 증발 온도를 갖는 불순물을 제거하였다. 이어서 380℃로 맞추어진 수직 전기로에 장착하고 질소 분위기 하에서 4분 동안 가열한 다음, 반응물을 상온으로 냉각시켜 침전을 얻었다. 이어서, 상기 침전에 메탄올을 20ml 가하여 흰색 침전물을 얻은 후 원심분리하여 최종결과물을 얻었다.
- <130> 시험예 1
- <131> X-선 회절 분석
- <132> 상기 실시예 1 내지 실시예 4에서 1차 가열단계를 거친 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대하여 X-선 회절장치(Rigaku D/Max-RC(12kW) X-ray diffractometer, PW 1825 Cu Ka radiation at 40kV and 45mA)를 사용하여 X-선 회절 스펙트럼을 얻었으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 또한, 상기 실시예 5 및 실시예 6에서 1차 가열단계를 거친 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대하여 동일한 X-선 회절장치를 사용하여 X-선 회절 스펙트럼을 얻었으며, 이를 도 4에 나타내었다.
- <133> 도 2 및 도 4를 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 6에서 1차 가열단계를 거친 이후에 생성된 물질은 낮은 결정성을 가지며, 문헌에 보고된 것과 일치하는 상(phase)은 없는 것으로 나타났고, 란탄족금속 수산화물의 알려진 구조와도 다른 경향의 XRD 패턴이 나타났으나, Gd(OH)₃(JCPDS card No: 38-1042)와 주요 피크가 유사한 것으로 보아, Gd(OH)₃와 어떤 물질이 콤플렉스를 이루고 있다고 추정된다.
- <134> 또한, 상기 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 최종결과물에 대하여 동일한 X-선 회절장치를 사용하여 X-선 회절 스펙트럼을 얻었으며, 이를 도 3에 나타내었다. 그리고, 상기 실시예 5 및 실시예 6에서 제조된 최종결과물에 대하여 동일한 X-선 회절장치를 사용하여 X-선 회절 스펙트럼을 얻었으며, 이를 도 5에 나타내었다. 그리고, 상기 비교예 1에서 제조된 최종결과물에 대한 X-선 회절 스펙트럼을 도 10에 도시하였다. 첨부된 도면을 참조하면, 상기 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1에서 제조된 최종결과물의 X-선 회절 스펙트럼은 벌크 c-Gd₂O₃(JCPDS card No: 12-0797)의 XRD 데이터와 일치함을 확인할 수 있다.
- <135> 한편, 상기 실시예 7 내지 실시예 10에서 1차 가열단계를 거친 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대하여 X-선 회절스펙트럼을 도 6에 나타내었다. 첨부된 도면을 참조하면, 실시예 7 내지 실시예 10에서 1차 가열단계를 거친 이후에 생성된 물질은 낮은 결정성을 가지며, 문헌에 보고된 것과 일치하는 상(phase)은 없는 것으로 나타났고, 란탄족금속 수산화물의 알려진 구조와도 다른 경향의 XRD 패턴이 나타났으나, Yb(OH)₃(JCPDS card No: 76-1495)와 주요 피크가 유사한 것으로 보아, Yb(OH)₃와 어떤 물질이 콤플렉스를 이루고 있다고 추정된다.
- <136> 또한, 상기 실시예 7 및 실시예 10에서 제조된 최종결과물에 대하여 동일한 X-선 회절장치를 사용하여 X-선 회절 스펙트럼을 얻었으며, 이를 도 7에 나타내었다. 첨부된 도면을 참조하면, 벌크 c-Yb₂O₃(JCPDS card No: 87-2374)의 XRD 데이터와 일치함을 확인할 수 있다.
- <137> 한편, 상기 실시예 11 내지 실시예 14에서 1차 가열단계를 거친 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대하여 X-선 회절스펙트럼을 도 8에 나타내었다.

- <138> 첨부된 도면을 참조하면, 실시예 11 내지 실시예 14에서 1차 가열단계를 거친 이후에 생성된 물질은 낮은 결정성을 가지며, 문헌에 보고된 것과 일치하는 상(phase)은 없는 것으로 나타났고, 란탄족금속 수산화물의 알려진 구조와도 다른 경향의 XRD 패턴이 나타났으나, $\text{Er}(\text{OH})_3$ (JCPDS card No: 18-0446)와 주요 피크가 유사한 것으로 보아, $\text{Er}(\text{OH})_3$ 와 어떤 물질이 콤플렉스를 이루고 있다고 추정된다.
- <139> 아울러, 상기 실시예 11 내지 실시예 14에서 제조된 최종결과물에 대하여 동일한 X-선 회절장치를 사용하여 X-선 회절 스펙트럼을 얻었으며, 이를 도 9에 나타내었다. 첨부된 도면을 참조하면, 벌크 $\text{c-Er}_2\text{O}_3$ (JCPDS card No: 77-0777)의 XRD 데이터와 일치함을 확인할 수 있다.
- <140> 시험예 2
- <141> 전자현미경 사진 분석
- <142> 실시예 1에서 1차 가열단계를 거친 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대하여 투과전자현미경사진(TEM, Omega EM912, 작동전압: 120kV)을 얻고 이를 도 11에 나타내었다. 또한, 상기 실시예 1에서 제조된 최종결과물에 대하여 투과전자현미경사진(TEM, Omega EM912, 작동전압: 120kV) 및 고분해능 투과전자현미경 사진(HRTEM, JEOL JEM2100F, 작동전압: 200kV)을 얻고 이를 도 12a에 나타내었다. 그리고, 도 12b는 도 12a의 부분 확대도를 도시한 것이다.
- <143> 도 11, 도 12a 및 도 12b를 참조하면, 실시예 1에서 1차 가열단계 이후에 얻어진 $\text{Gd}(\text{OH})_3$ 은 나노크기의 링형태의 구조임을 확인할 수 있다. 이를 320℃에서 신속히 탈수반응시키면 상기 $\text{Gd}(\text{OH})_3$ 상이 이와 구조적으로 관련이 있는 $\text{c-Gd}_2\text{O}_3$ 로 전환되며 작은 링형태의 $\text{Gd}(\text{OH})_3$ 가 이보다 큰 형태의 $\text{c-Gd}_2\text{O}_3$ 나노링으로 변형됨을 알 수 있다. 도 12a에 도시한 바와 같이, 제조된 $\text{c-Gd}_2\text{O}_3$ 나노링은 대부분 완전한 링 구조를 가지나, 일부의 경우 링 중심에 1nm이하의 미세한 나노 파티클이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 상기 $\text{c-Gd}_2\text{O}_3$ 나노링의 내부 직경은 약 5.5nm 이고, 나노링의 두께는 약 1nm인 것을 확인할 수 있다. 또한, 상기 나노링의 내부 직경 및 두께는 각각 $5.5 \pm 0.5\text{nm}$ 및 $0.8 \sim 1\text{nm}$ 으로 그 크기가 균일하였고, 나노링에 형성된 굴곡을 따라 (222) 방향의 결정성을 보이며, (222) 격자면의 간격은 3.12Å인 결정구조를 가지며, 굴곡으로 인하여 단결정(single-crystalline)이 아님을 확인할 수 있다.
- <144> 도 13 및 도 14는 각각 실시예 2 및 실시예 3에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진을 도시한 것이다. 도 13 및 도 14를 참조하면, 상기 실시예 2에서 제조된 Gd_2O_3 은 내부 직경 약 5.1nm의 나노링 형태이고, 실시예 3에서 제조된 Gd_2O_3 은 내부직경 약 5.3nm의 나노링 형태 또는 직경 약 10nm의 나노디스크 형태임을 확인할 수 있다.
- <145> 도 15는 상기 실시예 4에서 1차 가열단계 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대한 TEM 사진을 도시한 것이고, 도 16a는 상기 실시예 4에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진, HRTEM 및 제한시야회절 패턴(SEAD) 사진을 도시한 것이며, 도 16b는 상기 도 16a의 A영역에 대한 시뮬레이션 이미지이고, 도 16c는 상기 도 16a의 A영역에 대한 <222> 방향의 측면도를 도시한 것이다.
- <146> 도 15, 도 16a, 도 16b 및 도 16c를 참조하면, 실시예 4에서 1차 가열단계 이후에 형성된 $\text{Gd}(\text{OH})_3$ 은 나노크기의 판형태의 구조임을 확인할 수 있다. 이를 320℃에서 신속히 탈수반응시키면 상기 $\text{Gd}(\text{OH})_3$ 상이 이와 구조적으로 관련이 있는 $\text{c-Gd}_2\text{O}_3$ 로 전환되며 작은 판형태의 $\text{Gd}(\text{OH})_3$ 가 이보다 큰 형태의 $\text{c-Gd}_2\text{O}_3$ 나노판으로 변형됨을 알 수 있다. 상기 $\text{c-Gd}_2\text{O}_3$ 나노판은 가로×세로×높이가 약 $10\text{nm} \times 10\text{nm} \times 1.1\text{nm}$ 인 정사각형 나노판으로 단분산상 판형 나노구조체가 형성되었음을 확인할 수 있으며, 상기 c-나노판 은 (222), (400), (440) 및 (622) 면을 가지는 단결정이며, 상기 (222) 격자면의 간격이 3.12Å인 결정 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다. 그리고, 넓은 영역에서 콜로이드 상태로 분산되었을 때, 복수 개의 나노판들이 각각 약 2.7nm의 간격으로 이격되면서, 쓰러져 있는 도미노 형상으로 스택킹(stack)되어 약 1μm에 이르는 일차원 초구조체를 형성하고 있음을 확인할 수 있다.
- <147> 도 17은 상기 실시예 5에서 1차 가열단계 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대한 TEM 사진을 도시한 것이고, 도 18은 상기 실시예 5에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진 및 HRTEM을 도시한 것이다.
- <148> 도 17 및 도 18을 참조하면, 상기 실시예 5에서 1차 가열단계 이후에 형성된 $\text{Gd}(\text{OH})_3$ 은 나노링 형태를 가지며,

이후 제조된 Gd_2O_3 는 약 6.6nm의 내부 직경 및 약 1nm의 두께를 가지는 나노링 형태를 가지며, 넓은 영역에서 복수 개의 나노링이 균일하게 분산된 것을 확인할 수 있다.

- <149> 도 19는 상기 실시예 6에서 1차 가열단계 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대한 TEM 사진을 도시한 것이고, 도 20은 상기 실시예 5에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진 및 HRTEM을 도시한 것이다.
- <150> 도 19 및 도 20을 참조하면, 상기 실시예 6에서 1차 가열단계 이후에 형성된 $Gd(OH)_3$ 은 나노판 형태를 가지며, 이후 제조된 Gd_2O_3 는 가로×세로×높이가 약 12nm×12nm×0.2nm의 나노판 형태로 균일하게 형성되었으며, 넓은 영역에서 복수 개의 나노판들이 각각 약 3.2nm의 간격으로 이격되면서, 쓰러져 있는 도미노 형상으로 스택킹(stacking)되어 약 1μm에 이르는 일차원 초구조체를 형성함을 확인할 수 있다.
- <151> 도 21은 상기 실시예 7에서 1차 가열단계 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대한 TEM 사진을 도시한 것이고, 도 22는 상기 실시예 7에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진을 도시한 것이다.
- <152> 도 21 및 22를 참조하면, 실시예 7에서 1차 가열단계 이후에 형성된 $Yb(OH)_3$ 는 나노크기의 링 형태이며, 이후에 제조된 Yb_2O_3 은 상기 $Yb(OH)_3$ 와 구조적으로 관련된 나노링 형태를 가지는데, 약 5.7nm의 내부 직경 및 약 1nm의 두께를 가지는 나노링 형태로 균일하게 형성되었으며, 넓은 영역에서 복수 개의 나노링이 균일하게 분산된 것을 확인할 수 있다.
- <153> 도 23은 실시예 8에서 1차 가열단계 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대한 TEM 사진을 도시한 것이고, 도 24는 실시예 8에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진을 도시한 것이다.
- <154> 도 23 및 24를 참조하면, 실시예 7에서 1차 가열단계 이후에 형성된 $Yb(OH)_3$ 는 나노크기의 디스크 형태이며, 이후에 제조된 Yb_2O_3 은 상기 $Yb(OH)_3$ 와 구조적으로 관련된 나노디스크 형태를 가지는 것을 확인할 수 있다.
- <155> 도 25 및 도 26은 각각 실시예 9 및 실시예 10에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진을 도시한 것이고, 이로부터 실시예 9 및 실시예 10에서 제조된 Yb_2O_3 은 각각 약 12nm의 직경 및 약 1.5nm의 두께를 가지는 나노디스크 형태로 균일하게 형성되었으며, 넓은 영역에서 복수 개의 나노디스크는 뭉침 없이 균일하게 분산된 것을 확인할 수 있다.
- <156> 도 27은 실시예 11에서 1차 가열단계 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대한 TEM 사진을 도시한 것이고, 도 28은 실시예 11에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진을 도시한 것이다.
- <157> 도 27 및 도 28을 참조하면, 실시예 11에서 1차 가열단계 이후에 형성된 $Er(OH)_3$ 는 나노크기의 링 형태이며, 이후에 제조된 Er_2O_3 은 상기 $Er(OH)_3$ 와 구조적으로 관련된 나노링 형태를 가지는데, 약 5.3nm의 내부 직경 및 약 1nm의 두께를 가지는 나노링 형태로 균일하게 형성되었으며, 넓은 영역에서 복수 개의 나노링이 균일하게 분산된 것을 확인할 수 있다.
- <158> 도 29는 실시예 12에서 1차 가열단계 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대한 TEM 사진을 도시한 것이고, 도 30은 실시예 11에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진을 도시한 것이다.
- <159> 도 29 및 도 30을 참조하면, 실시예 11에서 1차 가열단계 이후에 형성된 실시예 11에서 1차 가열단계 이후에 형성된 $Er(OH)_3$ 는 나노크기의 판 형태이며, 이후에 제조된 Er_2O_3 은 상기 $Er(OH)_3$ 와 구조적으로 관련된 나노판을 가지는데, 가로×세로×높이가 약 12nm×12nm×1.3nm를 갖는 나노판 형태로 균일하게 형성되었으며, 넓은 영역에서 복수 개의 나노판은 균일하게 분산하되, 약 2.6nm의 간격으로 이격되도록 스택킹되어 약 1μm에 이르는 일차원 초구조체를 형성하고 있음을 확인할 수 있다.
- <160> 도 31 및 도 32는 각각 실시예 13 및 실시예 14에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진을 도시한 것이고, 이로부터 실시예 13 및 실시예 14에서 제조된 Er_2O_3 은 각각 약 12nm의 직경 및 1.2nm의 두께를 가지는 나노디스크 형태로 균일하게 형성되었으며, 넓은 영역에서 복수 개의 나노디스크는 뭉침 없이 균일하게 분산된 것을 확인할 수 있다.
- <161> 한편, 비교예 1에서 제조된 최종결과물에 대한 도 33을 참조하면, 생성된 c- Gd_2O_3 나노구조체의 크기가 50nm 이상으로서 형태가 불규칙하며, 서로 뭉쳐있기 때문에 유기용매에 대한 분산성이 떨어진다는 것을 확인할 수

있다.

- <162> 상기에서 살펴본 바와 같이, 상기 실시예 1 내지 실시예 14에 의하여 제조된 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체는 서로 뭉쳐있는 것이 거의 없기 때문에 유기용매에 대한 분산성 즉, 유기용매에 대한 가용성이 매우 뛰어난 반면에, 비교예 1에 의한구형의 나노입자는 유기용매에 대한 분산성이 떨어지는 것을 확인할 수 있다.
- <163> 특히, 상기에서 제조된 나노판 형태로 제어된 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체는 유기용매하에서 일정 간격으로 이격되면서 일 방향으로 배열되어 안정한 단분산상을 형성함을 확인할 수 있다.
- <164> 그리고, 상기 란탄족금속 아세틸아세토네이트 보다 적은 양을 사용하게 되면, 주로 나노링 형태의 나노구조체가 형성되며, 란탄족금속 아세틸아세토네이트 보다 많은 양을 첨가하는 때에는 나노판 형태의 나노구조체가 주로 형성되는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다. 또한, 계면활성제로서 사용되는 알킬 체인 중 탄소수가 증가함에 따라 나노링의 크기 또는 나노판 간의 간격이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 계면활성제의 종류, 사용량 및 반응조건을 조절함으로써, 형성되는 비등방성 구조의 란탄족금속 산화물의 크기 또는 형태를 원하는 대로 제어할 수 있음을 알 수 있다.
- <165> 이상의 결과를 종합하여 보면, 본 발명에 따른 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법은 제조 공정이 복잡하지 않아 제조 비용 및 제조시간을 절감하면서도 합성이 어려운 나노링, 나노판, 나노디스크 등의 비등방성 구조의 나노구조체를 비교적 용이하게 크기 및 형태를 제어하여 제조할 수 있는 장점이 있음을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

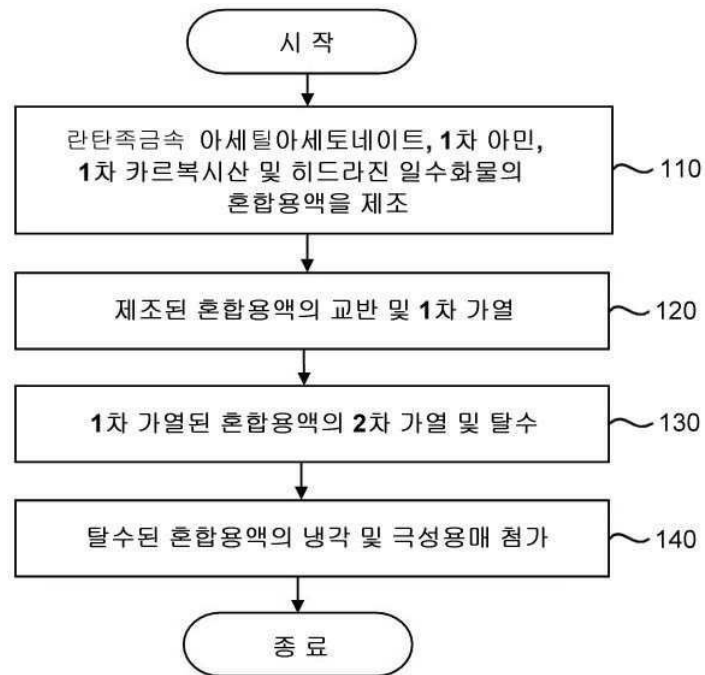
- <166> 도 1은 본 발명에 따른 비등방성 란탄족금속 산화물 나노구조체의 제조방법에 따른 흐름도이다.
- <167> 도 2는 실시예 1 내지 실시예 4에서 1차 가열단계를 거친 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대하여 X-선 회절 스펙트럼이다.
- <168> 도 3은 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 최종결과물에 대한 X-선 회절 스펙트럼이다.
- <169> 도 4는 실시예 5 내지 실시예 6에서 1차 가열단계를 거친 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대하여 X-선 회절 스펙트럼이다.
- <170> 도 5는 실시예 5 내지 실시예 6에서 제조된 최종결과물에 대한 X-선 회절 스펙트럼이다.
- <171> 도 6은 실시예 7 내지 실시예 10에서 1차 가열단계를 거친 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대한 X-선 회절 스펙트럼이다.
- <172> 도 7은 실시예 7 내지 실시예 10에서 제조된 최종결과물에 대한 X-선 회절 스펙트럼이다.
- <173> 도 8은 실시예 11 내지 실시예 14에서 1차 가열단계를 거친 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대한 X-선 회절 스펙트럼이다.
- <174> 도 9는 실시예 11 내지 실시예 14에서 제조된 최종결과물에 대한 X-선 회절 스펙트럼이다.
- <175> 도 10은 비교예 1에서 제조된 최종결과물에 대한 X-선 회절 스펙트럼이다.
- <176> 도 11은 실시예 1에서 1차 가열단계를 거친 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대한 투과전자현미경사진(TEM, Omega EM912, 작동전압: 120kV)이다.
- <177> 도 12a는 실시예 1에서 제조된 최종결과물에 대한 투과전자현미경사진(TEM) 및 고분해능 투과전자현미경 사진(HRTEM)이다.
- <178> 도 12b는 상기 도 12a의 선택 영역의 부분 확대도 이다.
- <179> 도 13은 실시예 2에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진이다.
- <180> 도 14는 실시예 3에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진이다.
- <181> 도 15는 실시예 4에서 1차 가열단계 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대한 TEM 사진이다.
- <182> 도 16a는 실시예 4에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진, HRTEM 사진 및 제한시야전자회절 패턴(selected

area election diffraction pattern; SEAD) 사진이다.

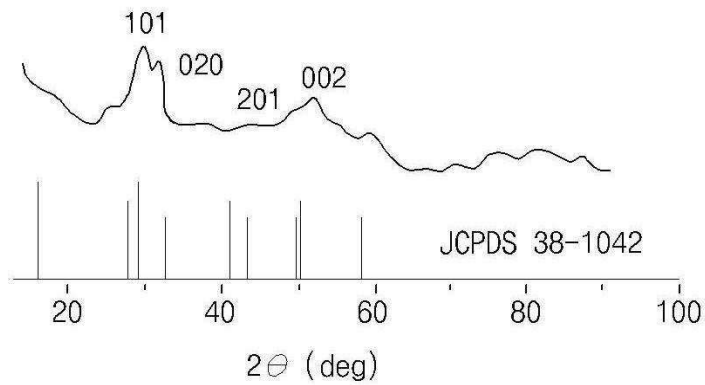
- <183> 도 16b는 도 16a의 A 영역에 대한 시뮬레이션 이미지이다.
- <184> 도 16c는 도 16a의 A 영역에 대한 (222) 방향의 측면도이다.
- <185> 도 17은 실시예 5에서 1차 가열단계 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대한 TEM 사진이다.
- <186> 도 18은 실시예 5에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진 및 HRTEM 사진이다.
- <187> 도 19는 실시예 6에서 1차 가열단계 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대한 TEM 사진이다.
- <188> 도 20은 실시예 6에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진 및 HRTEM 사진이다.
- <189> 도 21은 실시예 7에서 1차 가열단계 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대한 TEM 사진이다.
- <190> 도 22는 실시예 7에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진이다.
- <191> 도 23은 실시예 8에서 1차 가열단계 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대한 TEM 사진이다.
- <192> 도 24는 실시예 8에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진이다.
- <193> 도 25는 실시예 9에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진이다.
- <194> 도 26은 실시예 10에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진이다.
- <195> 도 27은 실시예 11에서 1차 가열단계 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대한 TEM 사진이다.
- <196> 도 28은 실시예 11에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진이다.
- <197> 도 29는 실시예 12에서 1차 가열단계 이후에 에탄올을 사용하여 얻어지는 침전물의 백색 분말에 대한 TEM 사진이다.
- <198> 도 30은 실시예 12에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진이다.
- <199> 도 31은 실시예 13에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진이다.
- <200> 도 32는 실시예 14에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진이다.
- <201> 도 33은 비교예 1에서 제조된 최종결과물에 대한 TEM 사진이다.

도면

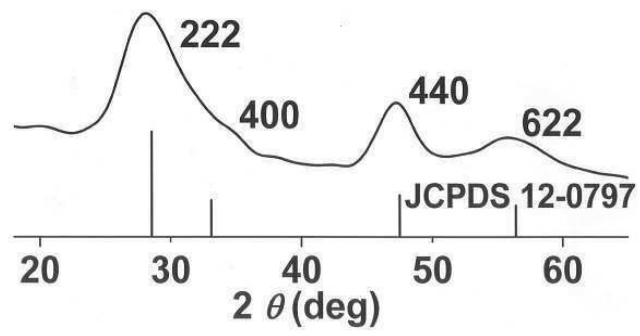
도면1



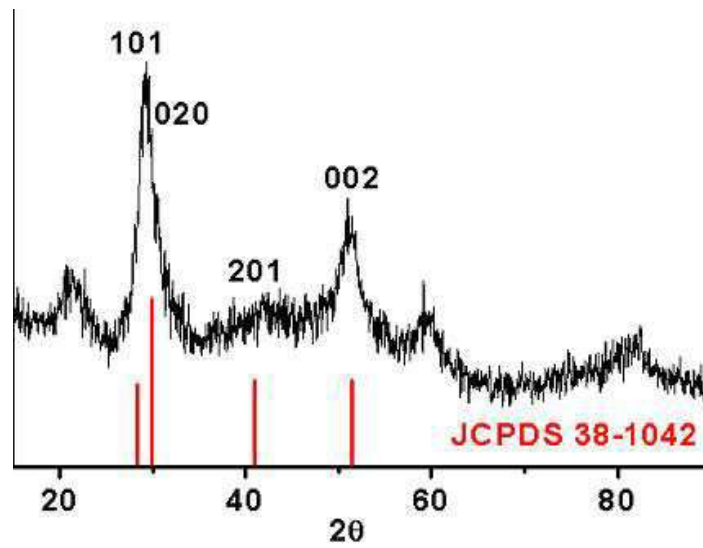
도면2



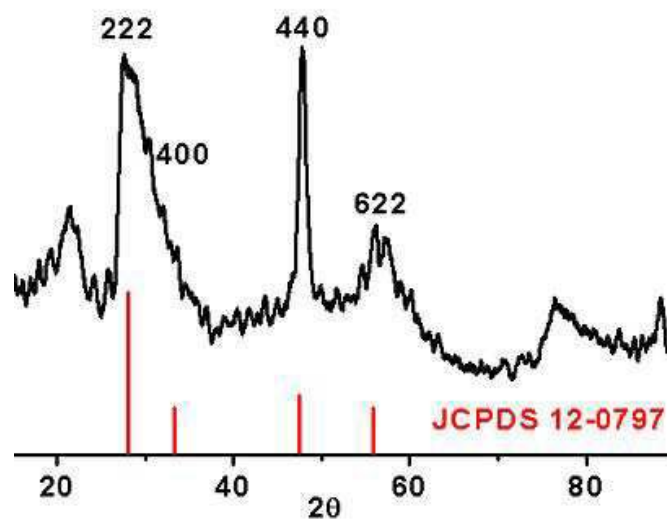
도면3



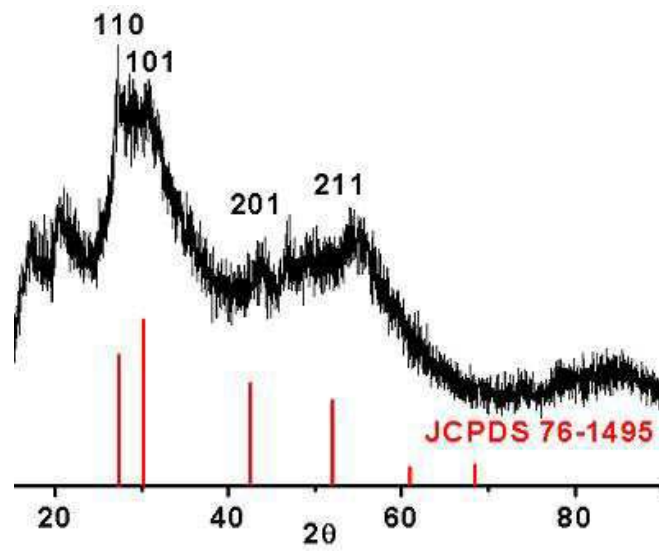
도면4



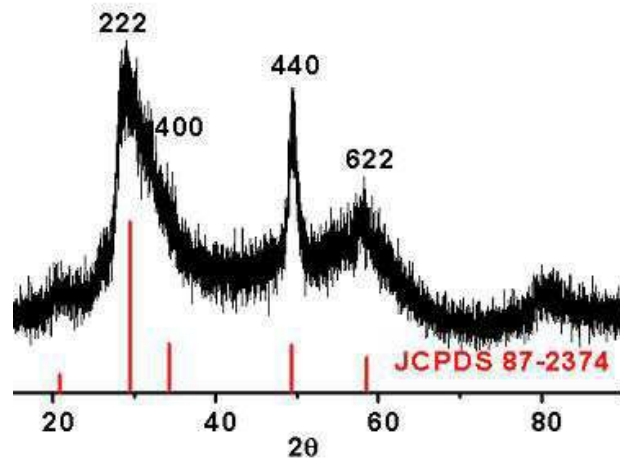
도면5



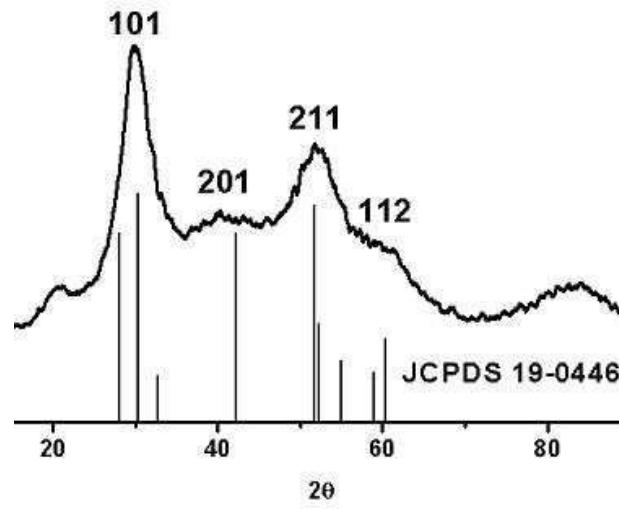
도면6



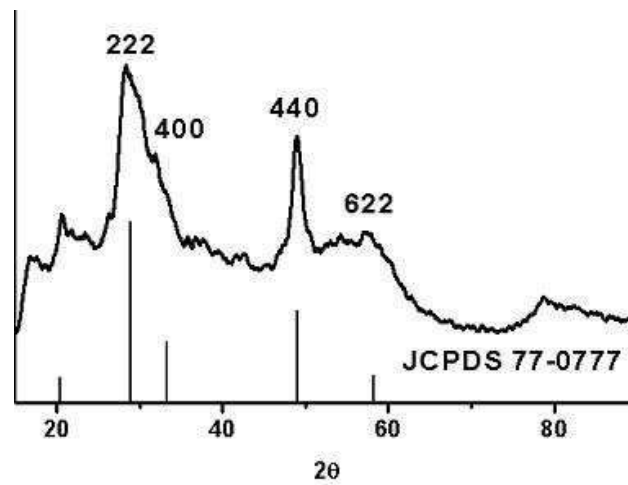
도면7



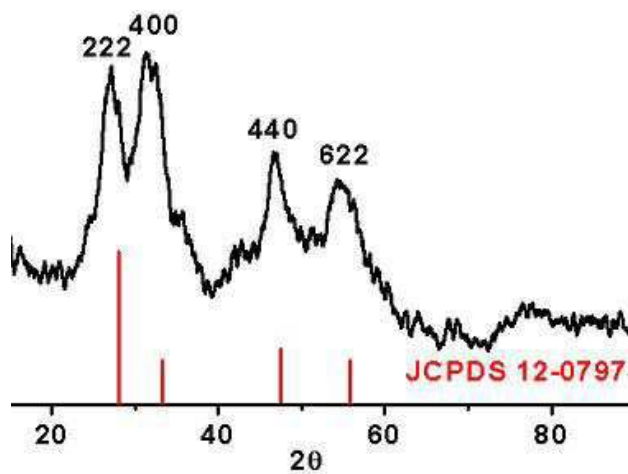
도면8



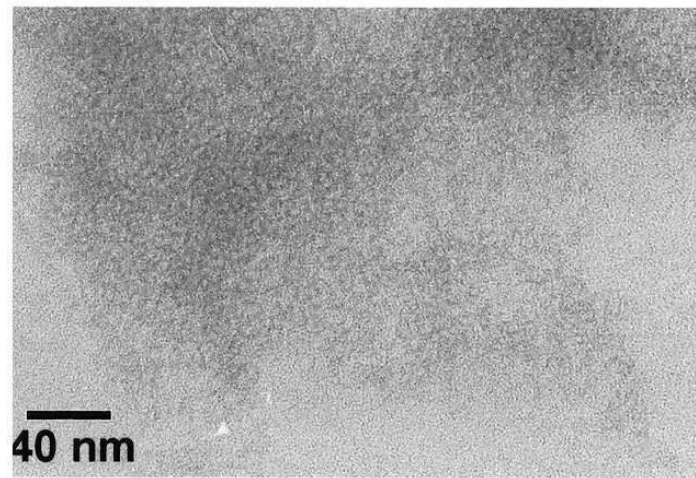
도면9



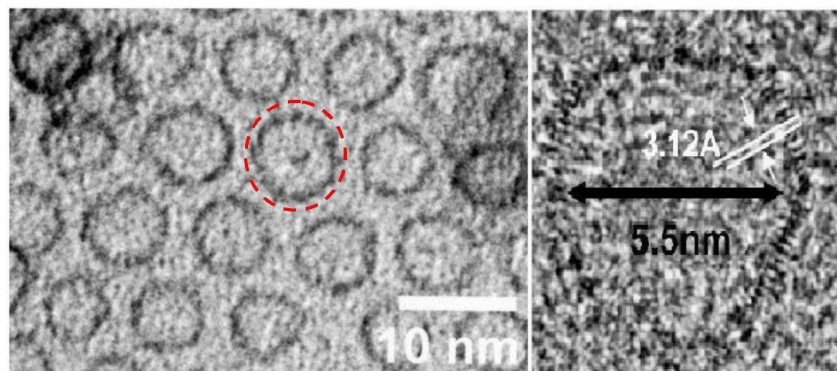
도면10



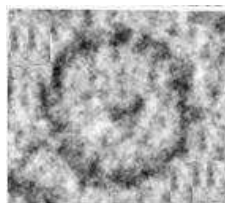
도면11



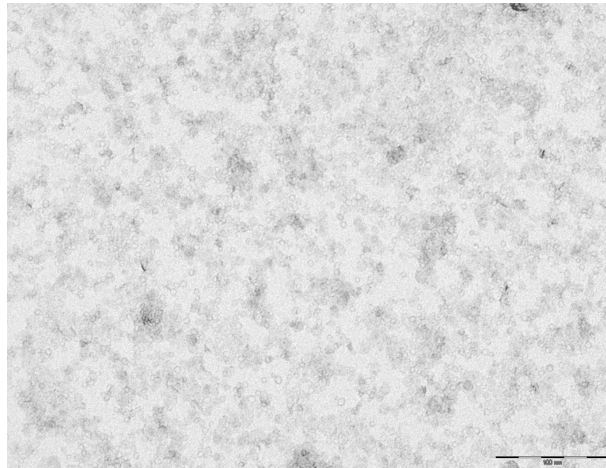
도면12a



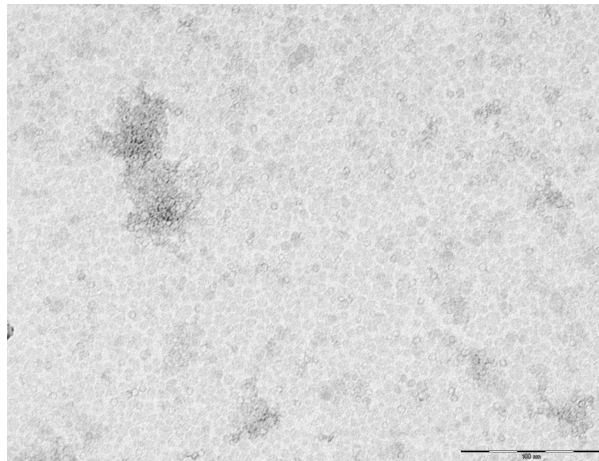
도면12b



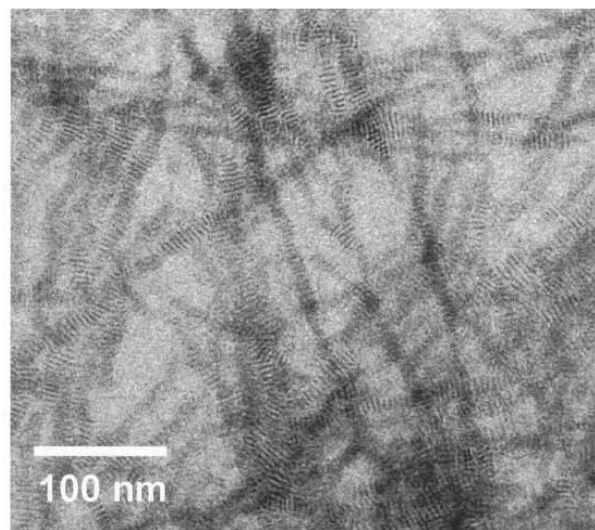
도면13



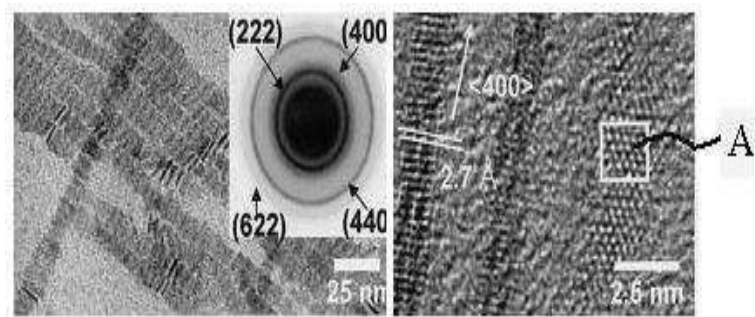
도면14



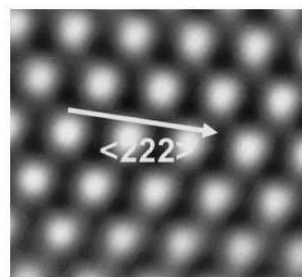
도면15



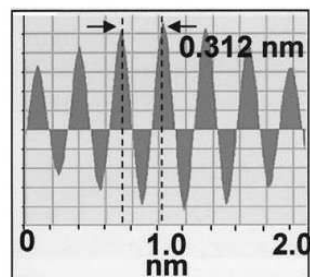
도면16a



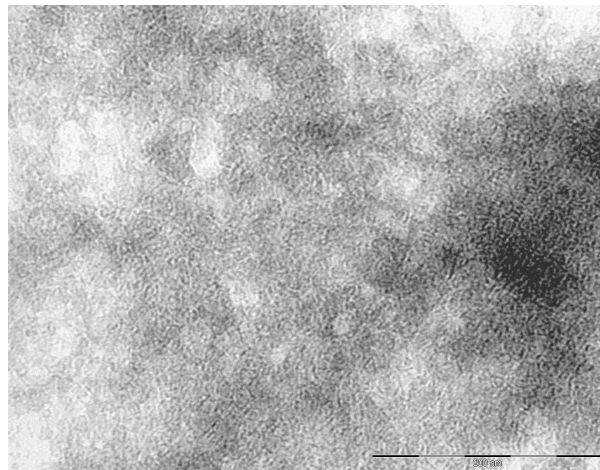
도면16b



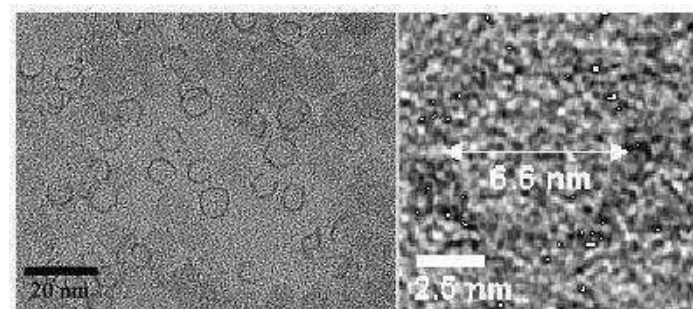
도면16c



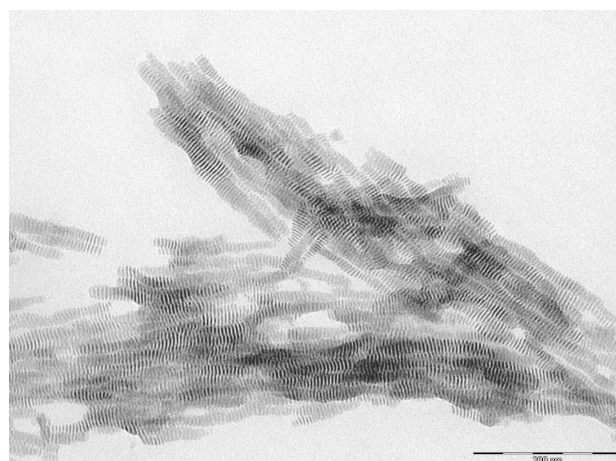
도면17



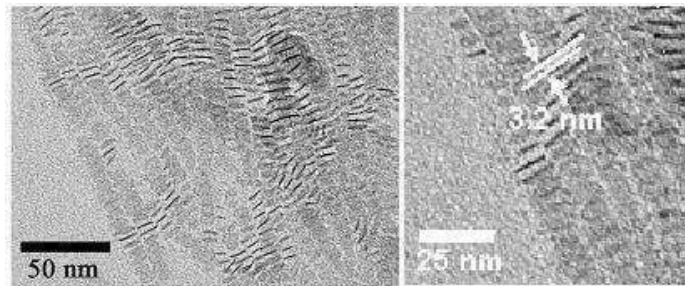
도면18



도면19



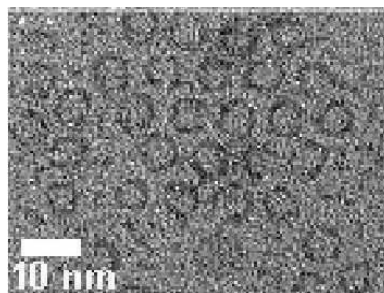
도면20



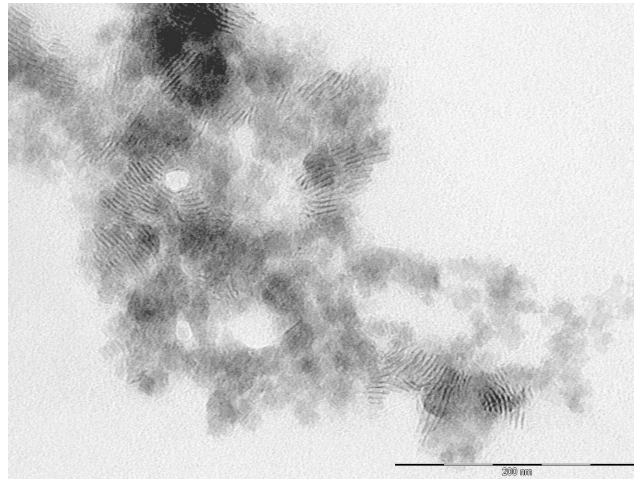
도면21



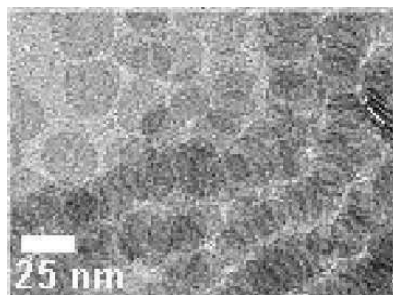
도면22



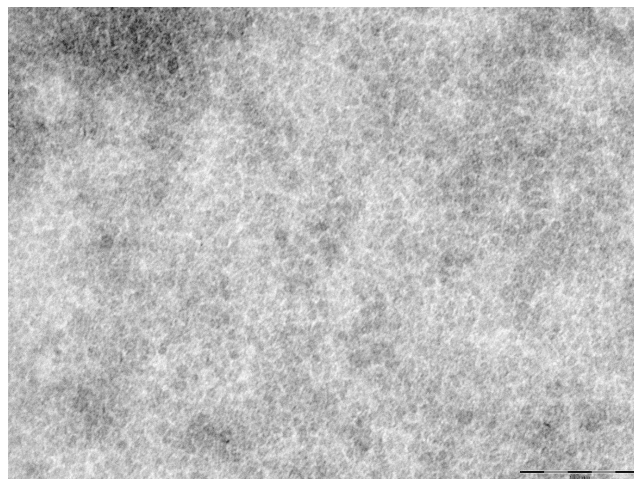
도면23



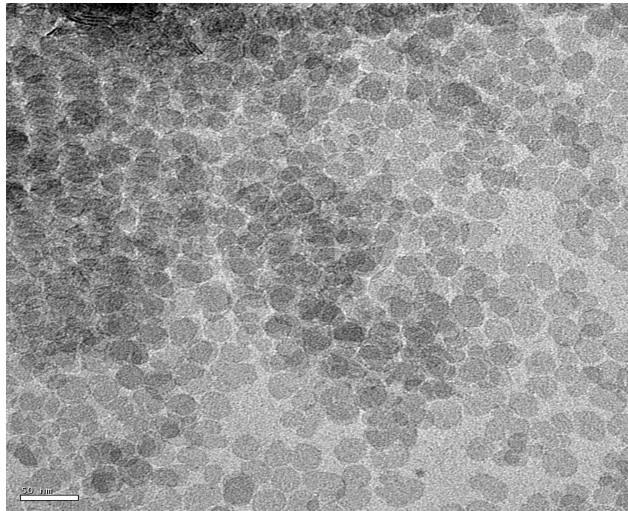
도면24



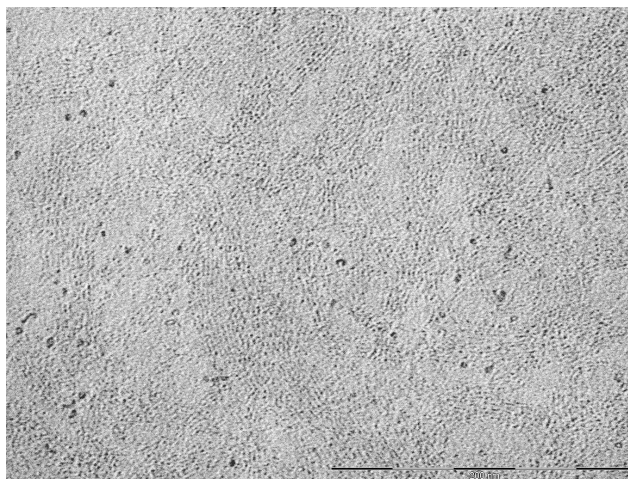
도면25



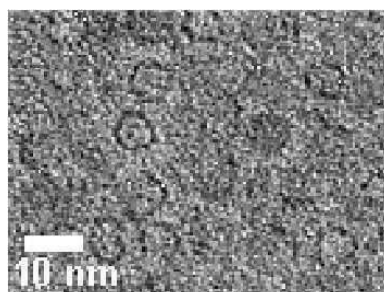
도면26



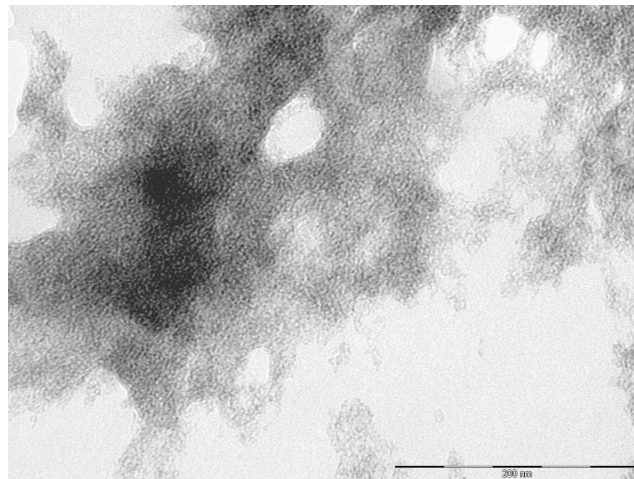
도면27



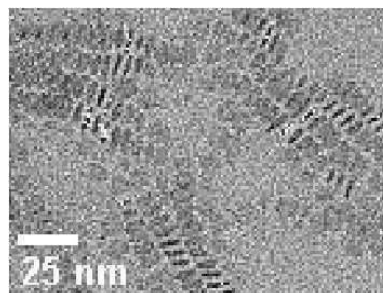
도면28



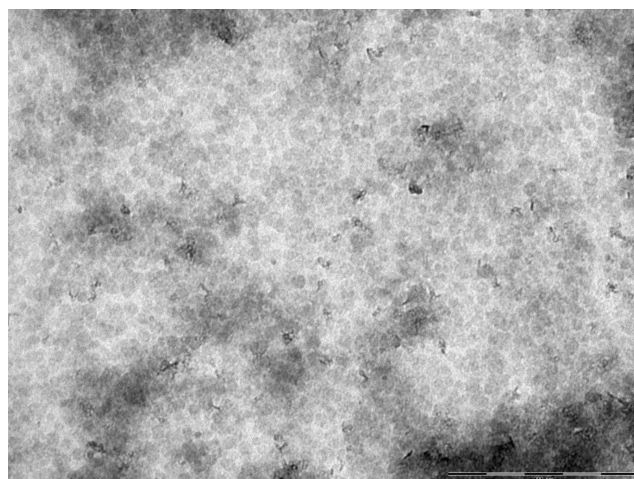
도면29



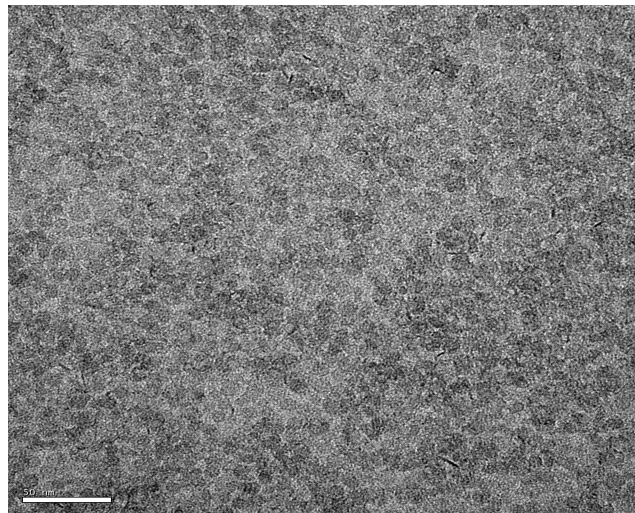
도면30



도면31



도면32



도면33

