



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0099797
(43) 공개일자 2017년09월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/04 (2006.01) C01G 45/02 (2006.01)
C01G 49/08 (2006.01) C01G 51/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 53/04 (2013.01)
C01G 45/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0025117
(22) 출원일자 2017년02월24일
심사청구일자 2017년04월07일
(30) 우선권주장
1020160022070 2016년02월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
유태경
서울특별시 구로구 경인로65길 신도림4차e편한세상 1113동 1002호
김우식
서울특별시 송파구 중대로 24 올림픽훼밀리타운 108동 1105호 (문정동, 올림픽훼밀리타운)
정의영
서울특별시 구로구 오리로22길 26-4 선우스위트빌 102동 101호
(74) 대리인
손민

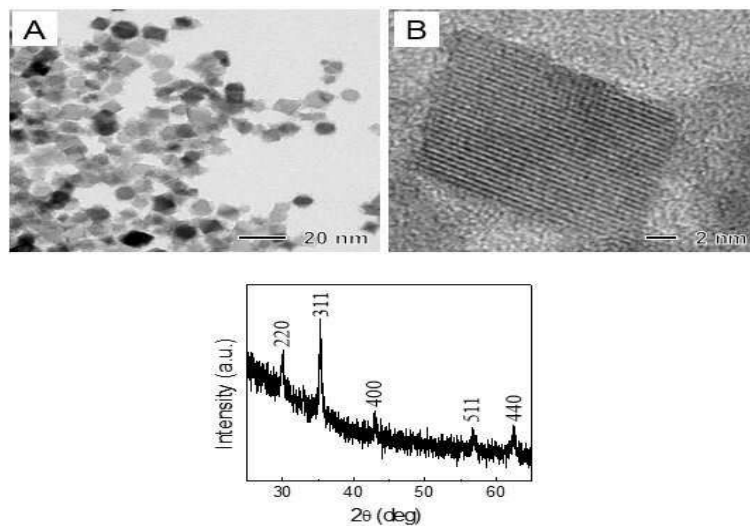
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 수용액 상에서의 산화금속 및 수산화금속 나노입자의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 수용액 중에서 금속염을 폴리에틸렌이민 및 알킬아민과 반응시키는 단계를 포함하는 산화금속 또는 수산화금속 나노입자의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 기존 방법에 비해 상대적으로 저온에서도 물을 용매로 사용하여 단순하고 안전하고 친환경적이고 높은 생산효율로 산화금속 또는 수산화금속 나노입자를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 49/08 (2013.01)

C01G 51/04 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A5A1009799

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 선도연구센터지원사업

연구과제명 결정 기능화 공정기술 센터

기 여 율 1/2

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2021.02.28이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1C1A1A01054109

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구

연구과제명 백금 저감 및 안전성 향상 연료전지 촉매 개발을 위한 10nm 이하의 크기 및 1nm이하의 Pt
두께를 가지는 Pd/Pt core/shell 나노입자 제조공정 개발

기 여 율 1/2

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2015.11.01 ~ 2018.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

수용액 중에서 금속염을 폴리에틸렌이민 및 알킬아민과 반응시키는 단계를 포함하는 산화금속 또는 수산화금속 나노입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속염은 철염, 망간염, 니켈염, 코발트염 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 산화금속 또는 수산화금속 나노입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알킬아민은 탄소수 6 내지 20인 것인, 산화금속 또는 수산화금속 나노입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 알킬아민은 헥실아민인 것인, 산화금속 또는 수산화금속 나노입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계의 반응 온도는 20 내지 95℃ 인 것인, 산화금속 또는 수산화금속 나노입자의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계는 금속염의 몰농도에 대한 폴리에틸렌이민의 단위체인 C_2H_5N 을 기준으로 한 몰농도의 비가 0.2 내지 1.0인 반응액에서 수행되는 것인, 산화금속 또는 수산화금속 나노입자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계는 금속염의 몰농도에 대한 알킬아민의 몰농도의 비가 1.0 내지 3.0인 반응액에서 수행되는 것인, 산화금속 또는 수산화금속 나노입자의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 산화금속 나노입자는 산화철(Fe_3O_4) 나노입자 또는 산화망간(Mn_3O_4) 나노입자인 것인, 산화금속 또는 수산화금속 나노입자의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 수산화금속 나노입자는 수산화니켈($Ni(OH)_2$) 나노입자 또는 수산화코발트($Co(OH)_2$) 나노입자인 것인, 산화

금속 또는 수산화금속 나노입자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화금속 및 수산화금속 나노입자의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 수용액 중에서 금속염을 폴리에틸렌아민 및 알킬아민과 반응시키는 것을 특징으로 하는 산화금속 및 수산화금속 나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산화금속과 수산화금속 나노입자에 대한 연구는 다양한 응용 가능성 때문에 주목을 받아오고 있고 현재도 활발하게 진행되고 있다. 특히 산화철 나노입자의 경우에는 생체적합성이 높아 MRI 조영제 같은 의학적 용도로도 사용이 가능하며, 산화망간 나노입자는 센서나 촉매 등으로도 사용이 가능하다. 또한, 수산화금속 나노입자는 에너지 저장을 할 수 있는 캐패시터나 배터리에도 응용이 되고 있다.

[0003] 현재까지 산화금속과 수산화금속 나노입자를 만들기 위하여 수열합성법, 화학증기를 이용한 증착법, 졸겔법 등 많은 방법에 의해 제조되고 있다. 그러나 이러한 방법들을 사용하기 위해서는 100 ℃ 이상의 온도가 요구되거나 수십기압의 고압 하에서 제조가 되어야 한다. 혹은 3시간보다 더 긴 반응시간을 필요로 하거나 유해한 유기 용매상에서 반응이 진행되기도 하고, 합성과정이 복잡하여 대량생산이 적합하지 않았다.

[0004] 예를 들어, 한국공개특허 제2012-0013519호는 올레산철 착물의 열분해를 기반으로 산화철 나노입자를 제조하는 방법을 개시하고 있으나, 상기 방법은 비활성 환경에서 300℃ 정도의 온도에서 유기용매를 사용하여 합성되므로 제조비용이 많이 드는 문제점이 있었다.

[0005] 또한, 한국등록특허 제1423563호는 폴리에틸렌아민을 환원제 및 안정제로 사용하는 나노입자 제조방법을 개시하고 있으나, 폴리에틸렌만을 사용할 경우 산화철 나노입자의 결정 구조를 완벽하게 제어할 수 없는 단점이 있었다.

[0006] 이에 본 발명자는 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 예의 연구 노력한 결과, 폴리에틸렌아민과 알킬아민을 사용하고 물과 같이 취급이 용이한 용매를 사용하여 100℃ 이하의 온도에서 산화금속 및 수산화금속 금속 나노입자를 제조할 수 있어 제조공정을 획기적으로 단순화할 수 있으며, 작업환경 또한 개선할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) KR 2012-0013519 A

(특허문헌 0002) KR 1423563 B

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 단순하고 안전하며 높은 생산효율을 갖는 산화금속 및 수산화금속 나노입자 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 수용액 중에서 금속염을 폴리에틸렌아민 및 알킬아민과 반응시키는 단계를 포함하는 산화금속 또는 수산화금속 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명의 나노입자의 제조방법은 수용액 상에서 실시할 수 있다. 즉 물을 주 용매로 사용할 수 있다. 기존의 제조방법은 유기용매와 같은 인체에 유해하거나 환경오염문제를 수반하는 용매를 사용하는 경우가 대부분인데,

본 발명에 따르면 이러한 문제를 획기적으로 개선할 수 있다. 또한 이에 따라 별도의 폐수처리 설비, 대기정화 설비 등이 필요하지 않다는 장점도 있다. 이는 산업상 매우 큰 장점이 될 수 있을 뿐만 아니라 환경적으로도 매우 유익한 것이다.

[0011] 상기 금속염은 전이금속을 포함하는 염으로 철염, 망간염, 니켈염, 코발트염 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0012] 상기 철염은 아세트산철, 할로겐화철, 질산철, 황산철, 수산화철, 염소산철, 과염소산철, 이들의 수화물 및 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 과염소산철 일수화물($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)을 사용할 수 있다.

[0013] 상기 망간염은 황산망간(MnSO_4), 질산망간($\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$), 초산망간($\text{Mn}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$), 염화망간(MnCl_2), 브롬화망간(MnBr_2) 및 과염소산망간($\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$), 이들의 수화물 및 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 염화망간 사수화물($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)을 사용할 수 있다.

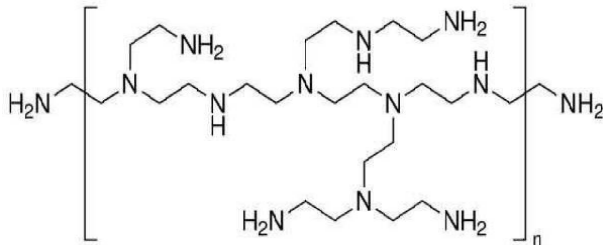
[0014] 상기 니켈염은 황산니켈, 염화니켈, 아세트산니켈, 탄산니켈, 수산화니켈, 이들의 수화물 및 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 아세트산니켈 사수화물을 사용할 수 있다.

[0015] 상기 코발트염은 황산코발트, 염화코발트, 아세트산코발트, 탄산코발트, 수산화코발트, 이들의 수화물 및 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 아세트산코발트 사수화물을 사용할 수 있다.

[0016] 본 발명에서 폴리에틸렌이민은 안정제 내지 캐핑제로서 형성된 나노입자가 나노사이즈를 유지하게 하도록 할 수 있다.

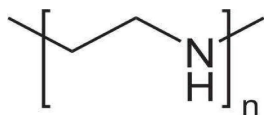
[0017] 폴리에틸렌이민(PEI)은 아민기와 알킬기로 구성된 고분자로 금속이온에 대해 chelation effect와 환원력, 그리고 캐핑력을 갖는다. 이와 같은 이유로 금속이온의 높은 농도 조건에서도 금속을 이온상태로 붙잡고 있다가 환원 및 캐핑을 동시다발적으로 일으킨다. 폴리에틸렌이민은 분자 구조 상 크게 분지형(branched)과 선형(linear)으로 나뉜다. 분지형 폴리에틸렌이민(branched polyethylenimine, B-PEI)의 경우 대표적으로 아래의 화학식 1으로 표시될 수 있으며, 선형 폴리에틸렌이민(linear polyethylenimine, L-PEI)의 경우 아래 화학식 2로 표시될 수 있다. 본 발명에서는 B-PEI와 L-PEI 모두 응집현상 없이 균일한 크기의 나노입자를 제조할 수 있다.

[0018] [화학식 1] B-PEI



[0019]

[0020] [화학식 2] L-PEI



[0021]

[0022] 본 발명의 나노입자 제조방법에서 PEI의 분자량(중합정도)은 크게 중요한 요소가 아닌 것으로 판단된다. 시중에서 판매되는 각각의 분자량이 25,000, 70,000, 750,000인 PEI를 대상으로 실험한 결과, 분자량이 다르더라도 제조된 나노입자의 특성 차이는 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 분자량에 관계없이 모든 PEI를 사용할 수 있을 것으로 판단되나, 비제한적인 예로 20,000 내지 1,000,000의 분자량을 갖는 PEI를 사용하는 것이 바람직할 것이다.

[0023] 본 발명에서 알킬아민은 반응용액의 pH 값을 증가시켜 줄 겔 반응을 유도하여 산화금속 또는 수산화금속 나노입자를 형성하게 할 수 있다.

[0024] 도 7에서 보는 바와 같이 합성 중에 반응의 pH 값이 감소함을 관찰하였다. 또한, 헥실아민 대신 NaOH가 반응 용액의 pH를 증가시키는데 사용되었을 때, 생성물의 XRD 패턴은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS file no. 80-2377) 및 iron

hydroxide (JCPDS file no. 81-2022)의 일부를 갖는 Fe_3O_4 결정 구조의 형성됨을 확인하였다(도 8). 즉, 알킬아민도 NaOH와 같이 반응용액의 pH를 증가시키는 역할을 할 수 있다.

- [0025] 특히 본 발명에서 알킬아민은 산화철 나노입자의 제조시 반응제로서 Fe_3O_4 (magnetite, 자철석) 결정 구조의 형성에 중요한 역할을 한다.
- [0026] 알킬아민은 탄소수 6 내지 20인 것일 수 있으며, 바람직하게는 헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 탄소수가 20을 초과하는 알킬아민을 사용할 경우 상분리가 일어나서 아민이 물과 잘 혼합되지 않는 현상이 발생할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 나노입자의 제조방법에 있어서 반응 온도 및 금속염 농도에 따라서, 나노입자의 크기, 형태, 및 응집의 정도가 달라질 수 있다.
- [0028] 즉, 나노입자의 자기조립은 높은 반응 온도에서 증가할 수 있다.
- [0029] 반응온도가 낮을 경우 생성되는 나노입자의 크기가 균일하지 못하고 제조 효율이 떨어질 수 있으며, 온도가 높아질수록 대체로 크기가 균일해지며 반응속도가 빨라지지만 특정 온도 이상에서는 개선정도에 큰 차이가 없다. 이러한 점을 고려하여 반응 온도는 20 내지 95℃ 인 것이 바람직하나, 100℃ 미만이기만 하면 반드시 이에 제한되지 않는다.
- [0030] 본 발명에서 제조되는 산화금속 및 수산화금속 나노입자의 크기는 다른 조건을 유지하면서 금속염의 함량(농도)를 변화시킴으로써 조절될 수 있다.
- [0031] 본 발명에서 반응액 중 금속염의 몰농도에 대한 폴리에틸렌이민의 단위체인 $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ 을 기준으로 한 몰농도의 비는 0.2 내지 1.0 인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.55 내지 0.65일 수 있다. 0.2 미만인 경우 환원력이 부족하여 적은 수의 핵이 생성되고, 캐핑력의 부족으로 인해 입자의 성장을 제어하지 못하여 입자간 결합이 발생할 수 있고, 응집현상 등의 문제가 발생할 수 있으며, 1.0 초과인 경우 입자의 성장을 방해하여 크기가 일정하지 않은 입자가 만들어 질 수 있고, 응집현상 등의 문제가 발생할 수 있다.
- [0032] 또한, 본 발명에서 반응액 중 금속염의 몰농도에 대한 알킬아민의 몰농도의 비는 1.0 내지 3.0 인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1.5 내지 2.5일 수 있다. 1.0 미만인 경우 환원력이 부족하여 입자의 성장이 안되어 크기와 모양이 일정하지 않을 수 있으며, 3.0 초과인 경우 과도한 환원력으로 인하여 입자의 성장이 고르게 적용되지 않아 입자의 크기, 형태가 균일하지 않는 문제가 발생할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 반응은 종래에 비해 단시간 동안 진행될 수 있다. 바람직하게는 2 내지 12 시간 동안 진행될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 반응은 상압에서도 진행될 수 있어, 제조비용이 절감될 수 있다.
- [0035] 본 발명은 폴리에틸렌이민을 사용함으로써 제조되는 산화금속 나노입자의 크기를 10 내지 50 nm, 바람직하게는 20 내지 30 nm 로 제어할 수 있다.
- [0036] 본 발명은 폴리에틸렌이민을 사용함으로써 제조되는 수산화니켈 나노입자의 크기를 바람직하게는 80 내지 100 nm 로 제어할 수 있다.
- [0037] 본 발명은 폴리에틸렌이민을 사용함으로써 제조되는 수산화코발트 나노입자의 크기를 바람직하게는 250 내지 450 nm 로 제어할 수 있다.
- [0038] 본 발명에 따라 제조한 산화금속 나노입자는 입자의 형태를 가지며, 수산화금속 나노입자는 판(plate) 형태를 가질 수 있다.
- [0039] 바람직하게는 상기 산화금속 나노입자는 산화철(Fe_3O_4) 나노입자, 산화망간(Mn_2O_3) 나노입자 등 일 수 있다. 상기 산화철(Fe_3O_4)은 자철석(마그네타이트)일 수 있다.
- [0040] 바람직하게는 상기 수산화금속 나노입자는 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$) 나노입자, 수산화코발트($\text{Co}(\text{OH})_2$) 나노입자 등 일 수 있다.

발명의 효과

[0041] 본 발명에 따르면 기존 방법에 비해 상대적으로 저온에서도 물을 용매로 사용하여 단순하고 안전하고 친환경적이고 높은 생산효율로 산화금속 또는 수산화금속 나노입자를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 과염소산철 일수화물($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 및 헥실아민을 함유하는 수성 용액을 95 °C에서 3시간 동안 가열하여 합성한 Fe_3O_4 나노입자의 (a) TEM 이미지이며, (b)는 HR-TEM 이미지 및 (c)는 XRD 패턴이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2에 따라 염화망간 옥수화물($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 및 헥실아민을 함유하는 수성 용액을 90 °C에서 3시간 동안 가열하여 합성한 Mn_3O_4 나노입자의 (a) TEM 이미지, (b) XRD 패턴이다.

도 3의 (a)는 본 발명의 실시예 3에 따라 제조한 Fe_3O_4 나노입자의 TEM 이미지이며, (b)는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조한 Fe_3O_4 나노입자의 TEM 이미지이며, (c)는 본 발명의 실시예 5에 따라 제조한 Fe_3O_4 나노입자의 TEM 이미지이며, (d)는 본 발명의 실시예 6에 따라 제조한 Fe_3O_4 나노입자의 TEM 이미지이다.

도 4는 본 발명의 실시예 7에 따라 제조한 Fe_3O_4 나노입자의 (a) TEM 이미지, (b) SEM 이미지 및 (c) XRD 패턴이다.

도 5는 본 발명의 실시예 8에 따라 제조한 Fe_3O_4 나노입자의 (a) SEM 이미지, (b) 및 (c) TEM 이미지, (d) ED 패턴, (e) XRD 패턴이다.

도 6은 본 발명의 실시예 9에 따라 제조한 Fe_3O_4 나노입자의 (a) 내지 (c) TEM 이미지, (d) 및 (e) EDS mapping, (f) EDS 원소비율이다.

도 7은 본 발명에 따른 Fe_3O_4 나노입자의 반응 시간 별 pH의 변화를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명에 따른 Fe_3O_4 나노입자의 XRD 분석결과이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 Fe_3O_4 에 대한 X-레이 광전자 분광기(XPS) 분석결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 하기 실시예 및 실험예만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0045] <재료>

[0046] 과염소산철 일수화물($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 염화망간 사수화물($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 헥실아민, 옥틸아민, 도데실아민, 및 BPEI (MW= 25,000 및 750, 000, 50 wt% 수 중 용액) 을 Aldrich사로부터 구입하여 추가적인 정제없이 사용하였다. 선형 PEI (LPEI, MW= 25,000) 를 Polysciences사로부터 구입하였다. 물은 이온 교환으로 정제하였다 (탈이온수).

[0047] <실시예 1>

[0048] 0.5 g 의 BPEI(MW= 750, 000, 50 wt% 수 중 용액) 및 0.202 g 의 헥실아민을 100 mL 의 탈이온수에 용해한 후 자기교반하며 95 ° C까지 승온하였다. 1 mL의 10 mM $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 용액을 첨가한 후 3 시간 동안 동일 온도에서 가열하였다. 가열 과정 중에, 용액의 색이 청록색에서 흑색으로 변했다. 최종 생성물을 반복 원심분리에 의해 수집하고 탈이온수 및 아세톤의 혼합물로 세척하여 잔류 시약을 제거하였다. 얻어진 Fe_3O_4 나노입자를 후속 특징 분석을 위해 물에 재분산시켰다.

[0049] <실시예 2>

[0050] $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 대신 1 mL의 10 mM $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 반응용액에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로

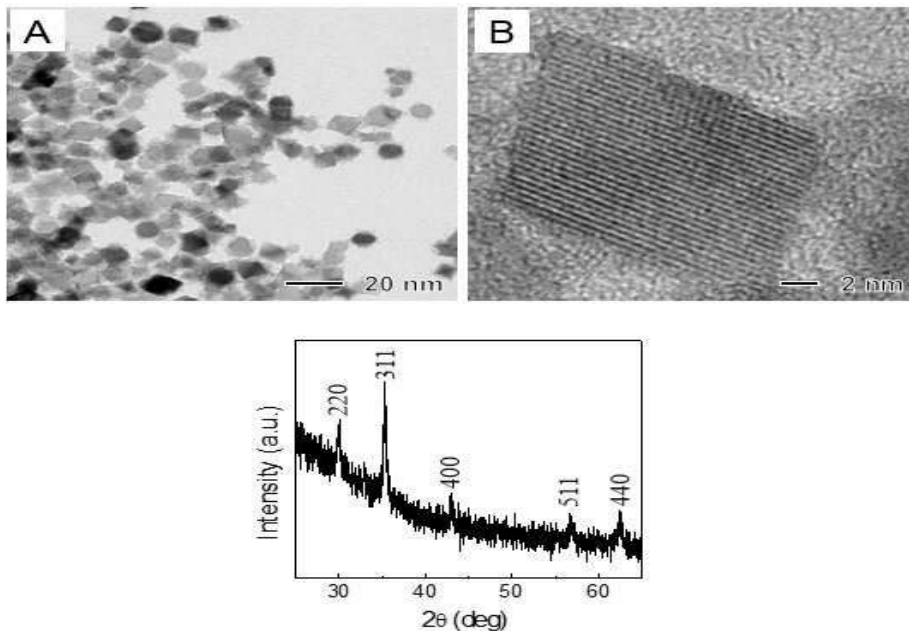
Mn₃O₄ 나노입자를 제조하였다.

- [0051] <실시예 3>
- [0052] 헥실아민 대신 옥틸아민을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Fe₃O₄ 나노입자를 제조하였다.
- [0053] <실시예 4>
- [0054] 헥실아민 대신 도데실아민을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Fe₃O₄ 나노입자를 제조하였다.
- [0055] <실시예 5>
- [0056] BPEI(MW= 25, 000, 50 wt% 수 중 용액)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Fe₃O₄ 나노입자를 제조하였다.
- [0057] <실시예 6>
- [0058] LPEI를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Fe₃O₄ 나노입자를 제조하였다.
- [0059] <실시예 7>
- [0060] 0.30 g 의 PEI(MW= 750, 000, 50 wt% 수 중 용액) 및 0.101 g 의 헥실아민(10mM)을 100 mL 의 탈이온수에 용해한 후 자기교반하며 95 ° C까지 승온하였다. Nickel(II) acetate tetrahydrate 0.294g(10mM) 을 3mL 탈이온수에 첨가한 후 3 시간 동안 동일 온도에서 가열하였다. 최종 생성물을 반복 원심분리에 의해 수집하고 탈이온수로 세척하여 잔류 시약을 제거하여 Ni(OH)₂ 나노입자를 제조하였다.
- [0061] <실시예 8>
- [0062] 0.30 g 의 PEI(MW= 750, 000, 50 wt% 수 중 용액) 및 0.101 g 의 헥실아민(10mM)을 100 mL 의 탈이온수에 용해한 후 자기교반하며 95 ° C까지 승온하였다. Cobalt(II) acetate 0.177g(10mM) 을 5mL 탈이온수에 첨가한 후 3 시간 동안 동일 온도에서 가열하였다. 최종 생성물을 반복 원심분리에 의해 수집하고 탈이온수로 세척하여 잔류 시약을 제거하여 Co(OH)₂ 나노입자를 제조하였다.
- [0063] <실시예 9>
- [0064] 0.50 g 의 PEG(MN= 20, 000) 및 0.129 g 의 옥틸아민(10mM)을 100 mL 의 탈이온수에 용해한 후 자기교반하며 90 ° C까지 승온하였다. Nickel(II) acetate tetrahydrate 0.294g(10mM), Manganese(II) chloride tetrahydrate 0.99g(5mM)을 5mL 탈이온수에 첨가한 후 10 시간 동안 동일 온도에서 가열하였다. 최종 생성물을 반복 원심분리에 의해 수집하고 탈이온수로 세척하여 잔류 시약을 제거하였다.
- [0065] <비교예 1>
- [0066] BPEI 를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Fe₃O₄ 나노입자를 제조하였다. 그 결과 150 nm 정도의 큰 사이즈를 갖는 Fe₃O₄ 입자가 생성되었다(도 3a 및 3b 참조).
- [0067] <비교예 2>
- [0068] 헥실 아민을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Fe₃O₄ 나노입자를 제조하였다. 그 결과 12 내지 40 nm 크기의 나노입자가 생성되었다. 생성물의 XRD 패턴은 Fe₃O₄ 및 α-Fe₂O₃ 를 포함하는 결정 구조의 혼합물의 존재를 나타낸다(도 3c 및 d).
- [0070] 상기 실시예 및 비교예로부터 본 발명에서 폴리에틸렌아민은 나노 사이즈 입자의 형성을 위해 주요한 캐핑제 역할을 하고, 헥실아민은 Fe₃O₄ 결정 구조의 형성에 중요한 역할을 함을 알 수 있다.
- [0071] <실험예 1> TEM 및 SEM 분석
- [0072] 200 kV에서 운전한 JEM-2100F 현미경을 사용하여 실시예 1에서 얻어진 Fe₃O₄ 나노입자에 대한 TEM 및 고해상도 TEM (HRTEM) 이미지를 얻었다.

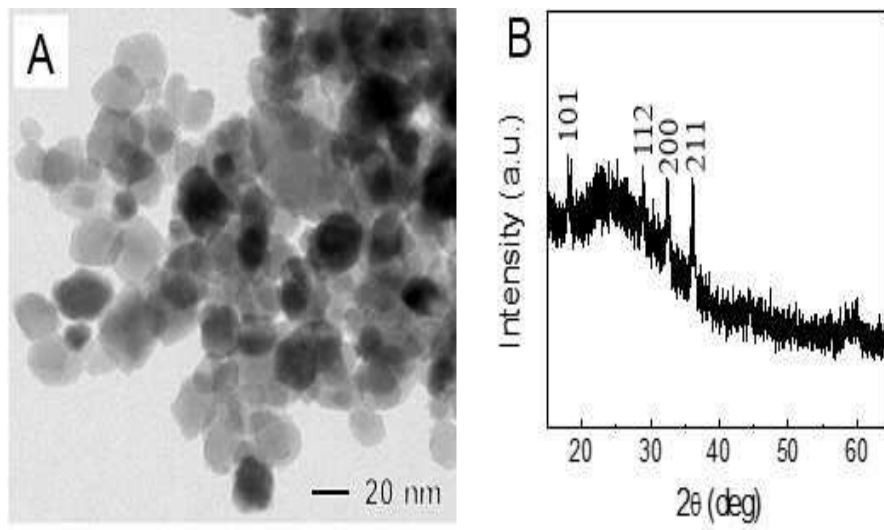
- [0073] 도 1a는 상기 Fe_3O_4 나노입자의 특징적인 SEM 이미지로서, Fe_3O_4 나노입자가 수상에서 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다.
- [0074] 200 kV에서 운전한 JEM-2100F 현미경을 사용하여 실시예 2에서 얻어진 Mn_3O_4 에 대하여 SEM 이미지를 얻었다.
- [0075] <실험예 2> XRD 분석
- [0076] Rigaku D-MAX/A diffractometer(35 kV 및 35 mA)를 사용하여 실시예 1에서 얻어진 Fe_3O_4 나노입자에 대한 분말 X-레이 회절(XRD) 패턴을 얻었다.
- [0077] 분말 XRD 결과 30.1° , 35.5° , 43.1° , 57.1° , 및 62.7° 피크에서 회절 피크를 나타냈는데, 이는 각각 면심 입방 Fe_3O_4 (마그네타이트)의 (220), (311), (400), (511), 및 (440) 면으로 할당될 수 있다(도 1c, $Fd\bar{3}m$, $a = 8.375 \text{ \AA}$, Joint Committee on Powder Diffraction Standards [JCPDS] file no. 88-0315).
- [0078] 실시예 2에서 얻어진 Mn_3O_4 나노입자에 대해서도 XRD 분석을 실시하였다. 얻어진 패턴은 4각형 Mn_3O_4 (하우스마 나이트) 구조를 시사한다(도 2b 참조, $a = 5.765 \text{ \AA}$ 이고 $c = 9.442 \text{ \AA}$, JCPDS file no. 80-0382).
- [0079] <실험예 3> XPS 분석
- [0080] Thermo Scientific K-Alpha spectrometer를 사용하여 실시예 1에서 얻어진 Fe_3O_4 에 대한 X-레이 광전자 분광기(XPS) 데이터를 얻었다.
- [0081] Fe XPS 2p 코어 레벨 스펙트럼은 2p 피크의 두 세트를 포함하였다(도 9). 한 세트는 709.3 및 722.7 eV에서 Fe 2p_{3/2} 및 Fe 2p_{1/2} 피크로 각각 구성되는데, 이는 Fe_3O_4 에 해당한다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 이나 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 다른 719.2 eV 에서 Fe 피크를 포함하는데, 피크가 없는 것으로 보아 생성물이 Fe_3O_4 임을 시사한다. 생성물의 전형적인 TEM 이미지는 20 내지 30 nm의 크기를 갖는 8면체 나노입자가 생성되었음을 나타낸다(도 1).

도면

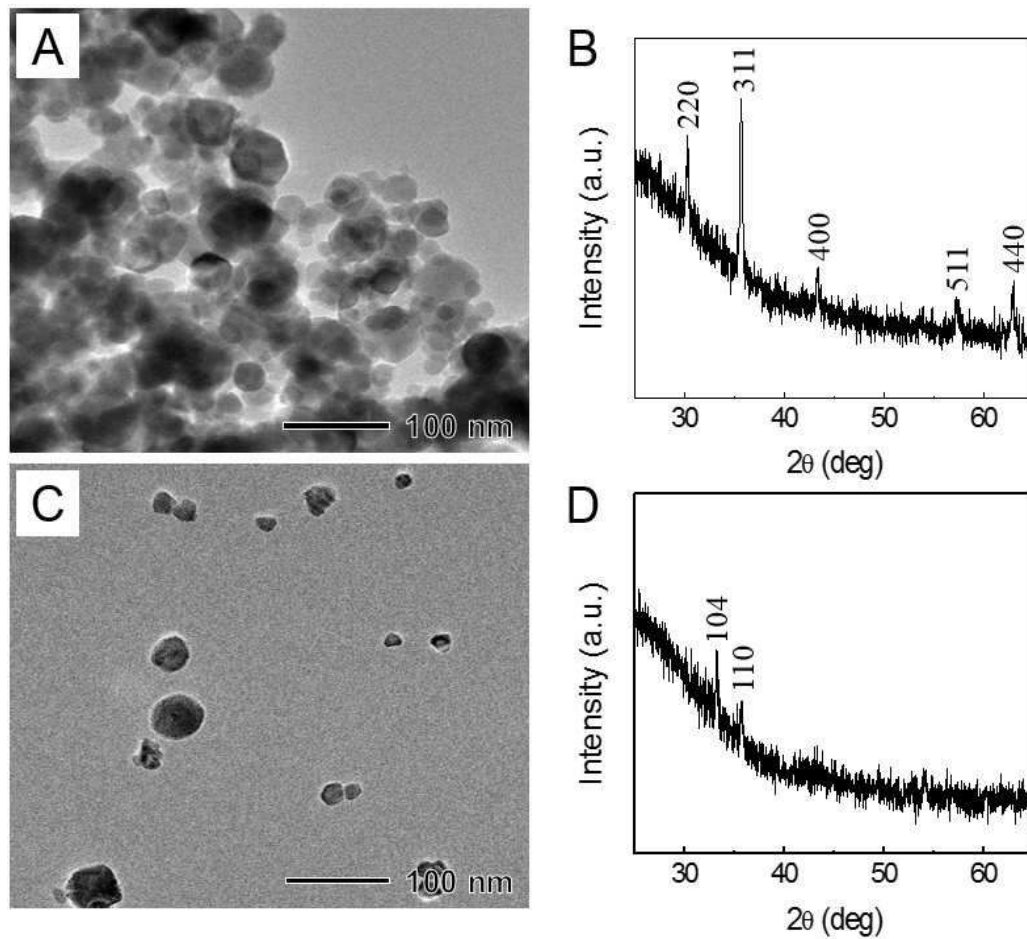
도면1



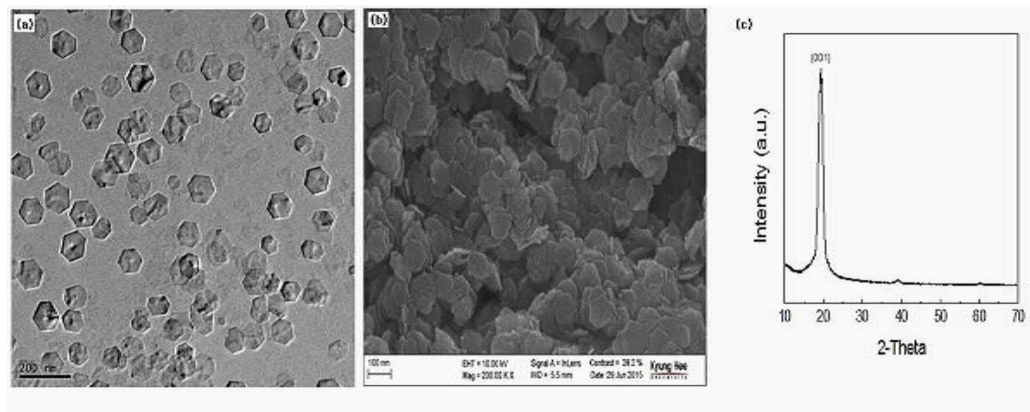
도면2



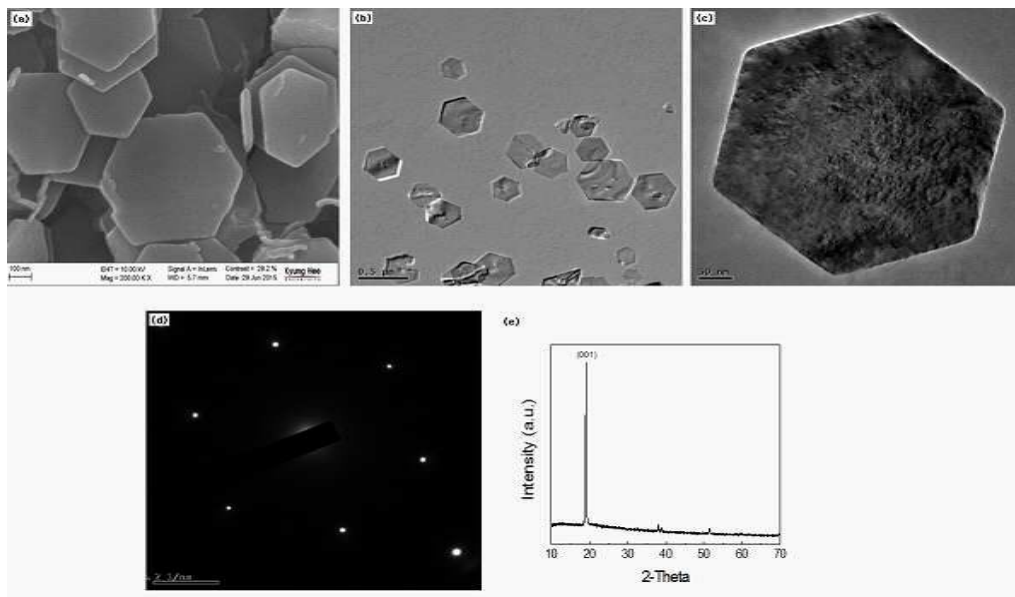
도면3



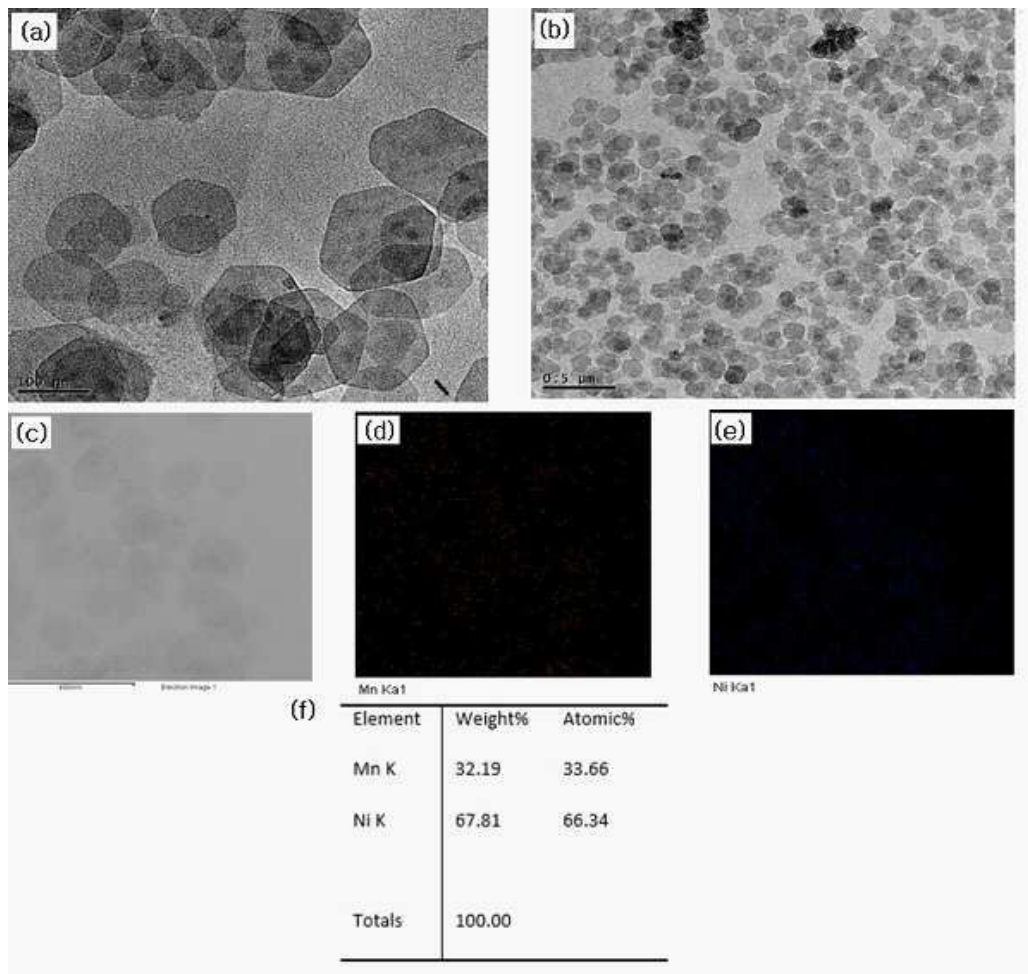
도면4



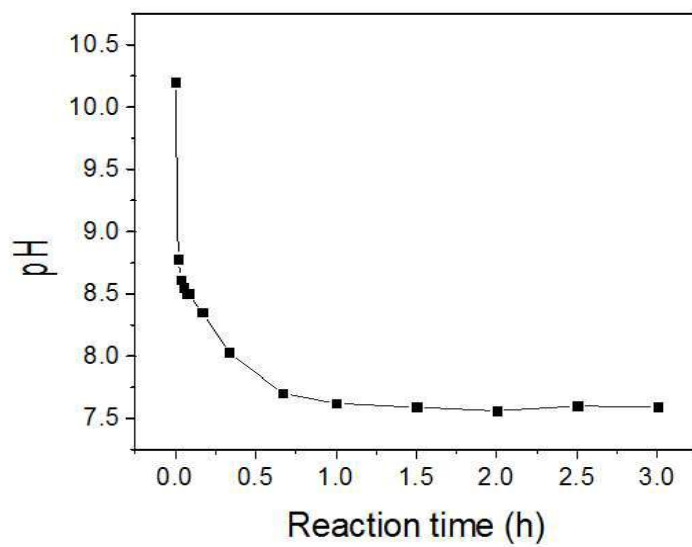
도면5



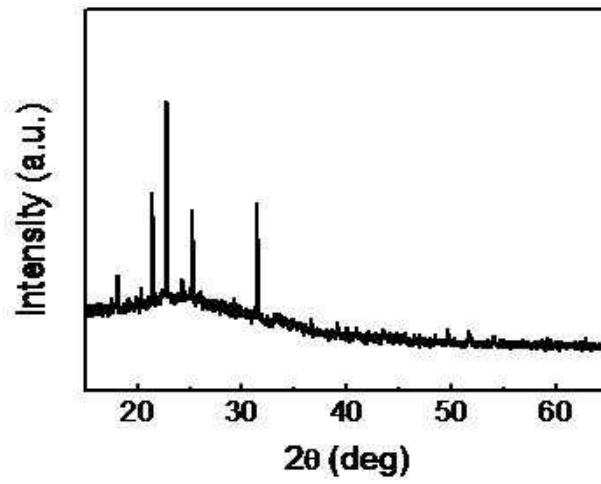
도면6



도면7



도면8



도면9

