



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월25일
(11) 등록번호 10-1911641
(24) 등록일자 2018년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 41/00 (2016.01) H01F 1/03 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01F 41/00 (2013.01)
H01F 1/0045 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0091714
(22) 출원일자 2017년07월19일
심사청구일자 2017년07월19일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090041964 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
유태경
서울특별시 구로구 경원로65길 16-15 1113동 1002호(신도림동, 신도림4차e편한세상)
박범교
경기도 수원시 영통구 청명북로 2 (영통동)
박범준
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 화학공학과(서천동)
(74) 대리인
손민

전체 청구항 수 : 총 13 항

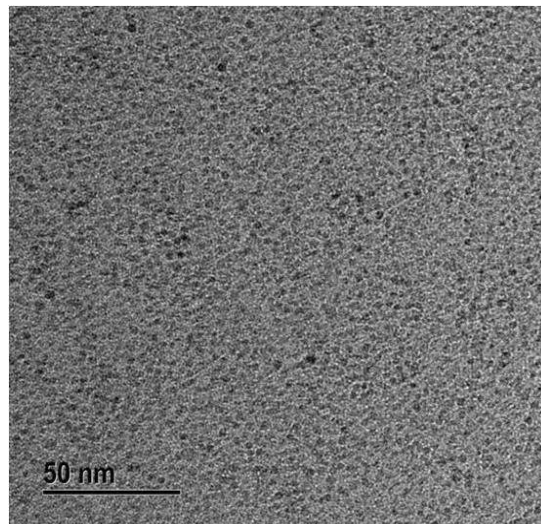
심사관 : 하은주

(54) 발명의 명칭 역미셀 방법을 이용한 자성 산화철 나노입자의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 철 전구체, 유기아민계 계면활성제 및 유기용매의 혼합물을 준비하는 제1단계; 및 50 내지 110℃의 온도에서 상기 혼합물에 물을 첨가하여 나노입자를 형성시키는 제2단계;를 포함하는, 자성 산화철(Fe_3O_4) 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 자성 산화철 나노입자에 관한 것이다. 상기 제조방법은 저온에서 자성 나노입자를 제조할 수 있고 물을 사용할 수 있어 대량생산에 적합하다.

대표도 - 도1b



(52) CPC특허분류

H01F 1/0313 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2014R1A5A1009799

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 선도연구센터지원사업

연구과제명 결정 기능화 공정기술 센터

기 여 율 25/100

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2021.02.28

이 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 25/100

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2015.11.01 ~ 2018.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2016M3D1A1021143

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리사업

연구과제명 프랙탈 구조 알케미 촉매를 이용한 과산화수소 및 암모니아 합성 반응시스템 개발 및 반응 메커니즘 해석

기 여 율 25/100

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2016.05.01 ~ 2022.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2016R1E1A2A01939795

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 X 프로젝트

연구과제명 심혈관 질환용 세포치료제의 치료효능 향상 위한 무중력 삼차원 세포배양 기술 개발

기 여 율 25/100

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

철 전구체, 유기아민계 계면활성제 및 C_3 - C_{20} 카르복시산을 포함하는 혼합물을 유기용매에 용해하는 제1단계; 및 50 내지 110℃의 온도에서 상기 제1단계에 따른 용매화물에 물을 첨가하여 pH 7 내지 10의 수용액을 제조한 후 교반하여 역미셀 나노입자를 형성시키는 제2단계;를 포함하는, 자성 산화철(Fe_3O_4) 나노입자의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 철 전구체는 염화철(III)[$FeCl_3$], 염화철(II)[$FeCl_2$], 브롬화철(II)[$FeBr_2$], 황산철(II)[$FeSO_4$], 질산철(III)[$Fe(NO_3)_3$], 스테아르산철(II)[$Fe(O_2C_{18}H_{35})_2$], 아세트산철(II)[$Fe(OOCCH_3)_2$], 옥살산철(II)[$Fe(C_2O_4)_2$], 또는 이들의 혼합물인 것인, 자성 산화철(Fe_3O_4) 나노입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene), 메시틸렌(mesitylene), 벤젠(benzene), 피리딘(pyridine), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 펜탄(pentane), 헥산(hexane), 헵탄(heptane), 옥탄(octane), 데칸(decane), 도데칸(dodecane), 테트라데칸(tetradecane) 및 헥사데칸(hexadecane)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 그들의 혼합물인 것인, 자성 산화철(Fe_3O_4) 나노입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기아민계 계면활성제는 C_3 - C_{20} 알킬아민, 알케닐렌아민, 또는 알카이닐아민인 것인, 자성 산화철(Fe_3O_4) 나노입자의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 C_3 - C_{20} 카르복시산은 알킬카르복시산, 알케닐카르복시산, 또는 알카이닐카르복시산인 것인, 자성 산화철(Fe_3O_4) 나노입자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유기아민계 계면활성제는 철전구체 1당량에 대해 5 내지 15 당량으로 첨가되는 것인, 자성 산화철(Fe_3O_4) 나노입자의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 C_3 - C_{20} 카르복시산은 철전구체 1당량에 대해 1 내지 3 당량으로 첨가하는 것인, 자성 산화철(Fe_3O_4) 나노입자의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 상기 철전구체의 농도가 0.01 내지 0.1M이 되도록 첨가되는 것인, 자성 산화철(Fe_3O_4) 나노입자의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제2단계에서 물은 유기용매 부피에 대해서 5 내지 25 vol%로 첨가되는 것인, 자성 산화철(Fe_3O_4) 나노입자의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제1단계는 상기 혼합물을 가열하면서 교반하는 단계를 추가적으로 포함하는 것이고, 가열 온도는 50 내지 110℃인, 자성 산화철(Fe_3O_4) 나노입자의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 교반하는 단계는 20분 내지 4시간 동안 수행되는 것인, 자성 산화철(Fe_3O_4) 나노입자의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 교반은 2시간 내지 4시간 동안 하는 것인, 자성 산화철(Fe_3O_4) 나노입자의 제조방법.

청구항 14

제1항 및 제3항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 자성 산화철(Fe_3O_4) 나노입자의 제조방법에 의해 제조된, 자

성 산화철 나노입자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 대량생산이 가능한 자성 산화철(Fe_3O_4) 나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 많은 주목을 받고 있는 나노기술 가운데 하나인 나노입자의 제조방법은 자기기록 매체, 프린트 잉크 토너, 의료용 진단시약, 대전 방지제, 전자파 차폐 및 흡수 등으로 응용하기 위해서 선진국을 비롯하여 많은 국가에서 연구가 시도되고 있는 첨단 분야이다.

[0004] 특히, 자성 산화철 (Fe_3O_4) 나노입자는 약물 전달 및 MRI 조영제, 암 치료 등 의학적 용도나, 자성 유체, 촉매, 정보 저장 매체 등의 다양한 응용 가능성을 가지며, 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

[0005] 자성 산화철 나노입자를 제조하는 방법으로는 열분해법, 역미셀법 등 다양한 방법이 있다. 열분해법은 금속-계면활성제 착물을 형성한 후, 이를 유기용매 하에서 고온으로 가열하는 방법이다. 열분해법을 통해 자성 나노입자를 생성시키는 경우 최초 핵형성이 일어나는 온도가 200 내지 240℃이고, 200℃ 이하의 온도에서는 입자가 생성되지 않는다고 보고되었다(Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals, *Nature Materials* 3, 891 - 895 (2004)). 즉, 열분해법은 100℃를 훨씬 웃도는 높은 온도에서 반응이 진행되므로 대량생산에 적합하지 않는다는 문제점이 있고, 트리옥틸아민(trioctylamine), 옥타데켄(octadecene) 등 끓는점이 높은 유기 용매를 이용하여야 하지만, 이러한 유기 용매가 고가이므로 역시 대량생산에 이용되기 어렵다.

[0006] 종래의 역미셀법의 경우, 주로 도데실벤젠설포네이트소듐염(Sodium dodecylbenzensulfonate, NaDBS), 또는 디옥틸설포숙시네이트소듐염(Dioctyl sulfosuccinate sodium salt, AOT) 등을 계면활성제로 이용하나, 이 경우 생성된 입자의 결정성이 떨어진다는 단점이 있다. 한편, 산화철 자성 나노입자의 경우, 단결정 구조일 경우 가장 자성이 높고, 결정성이 떨어질수록 자성이 약해지는 것을 고려할 때, 전술한 종래의 역미셀법으로는 결정성이 높고 자성이 우수한 나노입자를 생성하기가 어렵다. 나아가, 이와 같이 제조된 나노입자는 용매 내에서 입자의 분산성이 떨어지므로 이의 적용범위가 한정적인 문제가 있다. 특히, 유기용매 상에서 나노입자의 분산성이 떨어져 입자가 서로 응집되거나 석출되어 크기가 균일한 나노입자들을 제공할 수 없다. 또한, 종래의 역미셀법은 15 시간 이상의 반응시간을 필요로 하여 역시 자성 나노입자의 대량생산에는 이용되기 어렵다.

[0007] 이와 같이 자성 산화철 나노입자의 활용 분야는 매우 넓고 다양하지만 아직도 다양한 제조방법의 개발이 미약한 실정이다.

[0009] 이러한 배경 하에, 본 발명자들은 결정성이 우수한 자성 산화철 나노입자를 대량생산할 수 있는 방법을 개발하고자 예의 연구 노력한 결과, 약염기성을 나타내는 유기 아민계 계면활성제를 이용하는 경우 결정성이 우수하고 크기가 균일한 자성 산화철 나노입자를 저온에서도 제조할 수 있다는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 주된 목적은 철 전구체, 유기아민계 계면활성제 및 유기용매의 혼합물을 준비하는 제1단계; 및 50 내지 110℃의 온도에서 상기 혼합물에 물을 첨가하여 나노입자를 형성시키는 제2단계;를 포함하는, 자성 산화철(Fe_3O_4) 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 자성 산화철 나노입자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기의 목적을 달성하기 위한 하나의 양태로서, 본 발명은 철 전구체, 유기아민계 계면활성제 및 유기용매의 혼합물을 준비하는 제1단계; 및 50 내지 110℃의 온도에서 상기 혼합물에 물을 첨가하여 나노입자를 형성시키는 제2단계;를 포함하는, 자성 산화철(Fe_3O_4) 나노입자의 제조방법을 제공한다.

- [0015] 본 발명의 다른 하나의 양태로서 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 자성 산화철 나노입자를 제공한다.
- [0017] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.
- [0019] 종래의 역미셀법을 통한 자성 산화철 나노입자 제조방법은 생성된 입자의 결정성이 떨어진다는 문제점이 있었고, 생성된 입자가 유기용매 내에서 분산되지 못한다는 문제점이 있었다. 더욱이, 장시간의 반응공정을 필요로 하여 대량생산에 이용되기 어렵다는 문제가 있다. 또한, 열분해법을 통한 자성 산화철 나노입자 제조방법은 100℃가 훨씬 넘는 고온으로 가열하는 과정을 필요로 하였으므로, 대량생산에 적합하지 않다는 문제점이 있었다. 이에 본 발명에서는 약염기성을 나타내는 유기아민계 계면활성제를 이용하여 입자 크기가 균일하면서 결정성이 우수하고 자성을 나타내는 산화철 나노입자를 저온에서도 제조할 수 있다는 것을 발견하였다. 또한, 상기 방법은 경제적이면서 안전한 물을 반응물로 사용할 수 있으므로, 상기 자성 나노입자를 대량생산할 수 있다는 것을 발견하였으며 본 발명은 이에 기초한다.
- [0021] 상기 제1단계는 유기용매 하에서 철 이온-유기아민 착물을 형성시키는 단계일 수 있다.
- [0022] 상기 철 전구체는 용액 상에서 철 이온을 제공할 수 있는 물질이면 제한없이 사용될 수 있으며, 구체적으로 염화철(III)[FeCl₃], 염화철(II)[FeCl₂], 브롬화철(II)[FeBr₂], 황산철(II)[FeSO₄], 질산철(III)[Fe(NO₃)₃], 스테아르산철(II)[Fe(O₂C₁₈H₃₅)₂], 아세트산철(II)[Fe(OOCCH₃)₂], 옥살산철(II)[Fe(C₂O₄)], 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0023] 상기 제1단계에서 철 전구체와 유기아민계 계면활성제가 반응하여 철 이온-유기아민 착물을 형성할 수 있다. 유기아민계 계면활성제의 아민 작용기의 특성으로 인해서 철 이온과의 배위결합을 보다 안정적으로 형성할 수 있으며, 그 결과 유기용매 하에서 안정하게 존재하는 착물을 형성할 수 있다.
- [0024] 또한, 유기아민계 계면활성제는 약염기성을 나타내는 것일 수 있다. 상기 유기아민계 계면활성제는 제2단계에서 산화물을 생성시키는 졸-겔 반응의 진행 시 반응 속도를 조절할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기아민계 계면활성제는 제2단계에서 첨가되는 물과 반응하여 수산화이온을 생성하며, 생성된 수산화이온은 철이온과 반응하여 산화철을 생성한다. 이때, 상기 유기아민계 계면활성제는 약염기성이므로 수산화이온의 생성속도를 줄일 수 있고, 상기 졸-겔 반응의 속도를 감소시켜, 생성물인 산화물이 자성을 띄는 마그네타이트 (magnetite, Fe₃O₄)의 구조를 갖도록 만들 수 있다.
- [0025] 구체적으로, 상기 유기아민계 계면활성제의 pK_b 값은 2 내지 7일 수 있다. 상기 유기아민계 계면활성제의 pK_b 값이 2 미만인 경우 상기 졸-겔 반응의 속도가 너무 빨라져 수산화물 또는 자성을 띄지 않는 헤마타이트 (hematite, Fe₂O₃)가 생성되는 문제가 있고, 7 초과인 경우 산화철 생성 반응이 진행되지 않는 문제가 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 pK_b 값이 3.34인 올레일아민을 사용하였으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 상기 유기아민계 계면활성제로 인해 제1단계 반응의 pH는 7 내지 10일 수 있다. pH가 7 미만인 경우 산화철 생성 반응이 진행되지 않는 문제가 있고, 10 초과인 경우 상기 졸-겔 반응의 속도가 너무 빨라져 수산화물 또는 자성을 띄지 않는 헤마타이트 (hematite, Fe₂O₃)가 생성되는 문제가 있다.
- [0027] 한편, 종래의 졸겔법(sol-gel process)의 경우 NaOH, KOH와 같은 염기를 이용하여 수산화철을 제조하는 데에 그쳤을 뿐, 산화철의 생성으로 반응이 이어지지 않았으나, 본 발명에 따른 제조방법은 유기아민계 계면활성제를 이용함으로써 약한 염기성 조건을 만들 수 있다. 즉, pH 조절을 통해 수산화철의 산화철(Fe₃O₄)로의 반응을 진행시킬 수 있다.
- [0029] 상기 유기아민계 계면활성제는 철전구체 1당량에 대해 5 내지 15 당량, 구체적으로 7.5 내지 10 당량으로 첨가하는 것일 수 있다. 상기 유기아민계 계면활성제가 철전구체 1당량에 대해 5 당량 미만으로 첨가되는 경우 제조되는 나노입자의 유기용매상 분산성이 떨어지는 문제가 있고, 15 당량을 초과하여 첨가되는 경우 나노입자의 크기가 너무 작아져서 자성을 상실하는 문제가 있다.
- [0030] 상기 유기아민계 계면활성제는 C₃-C₂₀ 알킬아민, 알케닐렌아민, 또는 알카이닐아민일 수 있다. 구체적으로, C₁₀-C₂₀ 알킬아민, 알케닐렌아민, 또는 알카이닐아민알킬아민일 수 있으며, 보다 구체적으로 C₁₆-C₂₀ 알킬아민, 알케닐렌아민, 또는 알카이닐아민일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 올레일아민을 사용하였으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 유기아민계 계면활성제는 1차 아민일 수 있다. 1차 아민이란 RNH₂의 구조를 갖는 아민을 의

미하며, 이 때 R은 C₃-C₂₀ 알킬, 알케닐렌, 또는 알카이닐일 수 있다. 또한, 상기 유기아민계 계면활성제는 직쇄 구조, 즉 상기 R이 직쇄인 C₃-C₂₀ 알킬, 알케닐렌, 또는 알카이닐일 수 있다.

- [0032] 상기 유기용매는 철 이온-유기아민 착물을 용해시킬 수 있는 것이면 제한없이 사용될 수 있으며, 구체적으로 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene), 메시틸렌(mesitylene), 벤젠(benzene), 피리딘(pyridine), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 펜탄(pentane), 헥산(hexane), 헵탄(heptane), 옥탄(octane), 데칸(decane), 도데칸(dodecane), 테트라데칸(tetradecane), 헥사데칸(hexadecane) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0033] 유기용매는 철전구체의 농도가 0.01 내지 0.1M, 구체적으로 0.05 내지 0.08M 이 되도록 첨가되는 것일 수 있다. 상기 철전구체의 농도가 0.01M 미만인 경우 제조되는 나노입자의 양이 너무 적어서 경제성이 떨어지는 문제가 있고, 0.1M을 초과하는 경우 제조되는 나노입자의 크기가 불균일하고 분산성이 떨어지는 문제가 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 제조방법은 제1단계에서 또는 제2단계에서 C₃-C₂₀ 카르복시산을 첨가하는 것일 수 있다. C₃-C₂₀ 카르복시산은 pK_a 값이 2 내지 7인 약산일 수 있다. 상기 C₃-C₂₀ 카르복시산의 pK_a 값이 2 미만인 경우 졸-겔반응을 방해하여 나노입자가 형성되지 않는 문제가 있다. 상기 C₃-C₂₀ 카르복시산은 알킬카르복시산, 알케닐카르복시산, 또는 알카이닐카르복시산일 수 있다. 구체적으로, C₁₀-C₂₀ 알킬카르복시산, 알케닐카르복시산, 또는 알카이닐카르복시산일 수 있으며, 보다 구체적으로 C₁₆-C₂₀ 알킬카르복시산, 알케닐카르복시산, 또는 알카이닐카르복시산일 수 있다. 또한, 상기 C₃-C₂₀ 카르복시산은 직쇄구조, 즉 상기 R이 직쇄인 C₃-C₂₀ 알킬, 알케닐렌, 또는 알카이닐일 수 있다. 본 발명의 일실시예에서는 올레산을 사용하였으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 C₃-C₂₀ 카르복시산은 철전구체 1당량에 대해 1 내지 3 당량으로 첨가할 수 있다. 상기 C₃-C₂₀ 카르복시산이 철전구체 1 당량에 대해서 3 당량을 초과하여 첨가되는 경우 나노입자 표면에 강하게 붙어서 나노입자의 성장을 막아서 나노입자가 제대로 형성되지 않는 문제가 있다.
- [0037] 상기 C₃-C₂₀ 카르복시산을 첨가하는 과정을 거치지 않아도 산화철 나노입자를 제조할 수 있지만, 이를 첨가하는 경우 유기 아민계 계면활성제와 함께 입자를 안정화시킬 수 있어 유기 용매에서의 분산성이 더욱 우수하고, 크기 분포가 더욱 균일한 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0039] 상기 제1단계에 따른 혼합물의 pH는 8 내지 10일 수 있다.
- [0041] 상기 제1단계는 상기 혼합물을 가열하면서 교반하는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다. 가열 온도는 50 내지 110℃, 구체적으로 80 내지 100℃, 보다 구체적으로 90 내지 98℃일 수 있다. 상기 교반하는 단계는 20분 내지 4시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, C₃-C₂₀ 카르복시산이 제1단계에서 첨가되는 경우에는 2시간 내지 4시간 동안 수행되는 것일 수 있으며, C₃-C₂₀ 카르복시산이 제1단계에서 첨가되는 경우에는 20분 내지 40분 동안 수행되는 것일 수 있다. 교반 속도는 200 내지 2,000 rpm일 수 있으며, 구체적으로 300 내지 1,000 rpm일 수 있다. 상기 교반 속도가 200 rpm 미만인 경우 생성된 나노입자의 균일성이 떨어지는 문제가 있다.
- [0043] 상기 제2단계는 상기 혼합물에 물을 첨가하여 역미셀법을 통해 나노입자를 형성하는 단계이며, 50 내지 110℃의 저온에서 수행되는 것이다.
- [0045] 종래의 열분해법을 통한 자성 나노입자 제조방법은 고온을 필요로 하였으며, 그로 인해 물을 사용하기 어렵다는 문제점이 있었다. 그러나, 본 발명에 따른 제조방법은 역미셀법을 이용하여 저온에서도 자성 나노입자를 형성시키는 것이 가능하면서, 종래의 역미셀법의 단점인 나노입자의 결정성이 떨어지는 문제를 해결하였다. 또한, 본 발명의 따른 제조방법은 경제적이며 독성이 없고 안전한 물을 반응물로 이용할 수 있고, 반응시간을 단축시켰으므로 대량생산에 적합한 방법이다.
- [0046] 제2단계에서 물은 유기용매와 서로 섞이지 않으므로 미셀입자를 형성시키는 역할을 함과 동시에 미셀입자 내에서 철이온과 만나 철이온을 산화철을 형성시킨다. 유기아민계 계면활성제에 의해 물은 약염기성을 나타내게 되고, 그로 인해 수산화 이온이 생성된다. 이러한 수산화 이온은 철이온과 천천히 졸-겔 반응을 일으켜 산화철을 형성한다. 이때, 유기아민계 계면활성제가 약염기성이므로 수산화 이온이 천천히 생성되게 되고, 그로 인해 졸-겔 반응 역시 천천히 진행되므로 자성을 나타내는 마그네타이트 구조를 갖는 나노입자로 성장하게 된다. 따라서, 물은 용매로 역할함과 동시에 입자를 형성시키는 반응물로 이용되는 것이다.
- [0047] 종래의 수산화철을 통한 산화철 제조방법으로는 Schikorr reaction이 있지만, 무산소조건에서만 반응이 일어나

므로 대량생산에 이용되기가 어려웠다. 반면, 본 발명에 따른 산화철 제조방법은 수산화철을 통해 자성 산화철 나노입자를 형성시키지만, 산소 조건과 관계 없이 반응이 진행될 수 있어, 훨씬 간편한 공정을 통해 자성 나노입자를 제조할 수 있다.

- [0048] 아울러, 종래에 Fe₃O₄의 제조에 이용되던 반응에서는 하이드라진과 같은 독성을 띄는 환원제를 이용하였으나, 본 발명은 별도의 환원제를 필요로 하지 않으므로 안전하게 자성 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0050] 상기 제2단계에서 물은 유기용매 부피에 대해서 1 내지 25 vol%로 첨가되는 것일 수 있다. 물이 유기용매 부피에 대해 1 vol% 미만으로 첨가되는 경우 철이온과 충분히 반응하지 못해서 산화철이 적게 만들어지는 문제가 있고, 25vol%를 초과하여 첨가되는 경우 역미셀의 크기가 너무 커져서 나노입자가 아닌 마이크로입자로 성장하는 문제가 있다.
- [0052] 상기 제2단계에 따른 용액의 pH는 7 내지 10일 수 있다.
- [0054] 상기 제2단계는 저온, 즉 50 내지 110℃ 온도에서 수행되는 것일 수 있으며, 구체적으로 80 내지 100℃, 보다 구체적으로 90 내지 98℃에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 가열온도가 50℃ 미만인 경우 반응이 진행되지 않는 문제가 있고, 110℃를 초과하는 경우 역마이크로입자의 물이 기화되는 문제가 있다.
- [0055] 상기 제2단계는 교반하는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 교반하는 단계는 2시간 내지 4시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로 교반 속도는 6,000 내지 10,000 rpm일 수 있으며, 구체적으로 7,000 내지 9,000 rpm일 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따른 자성 산화철 나노입자의 제조방법은 종래의 열분해법과 달리 역미셀법을 통해 저온에서 자성 나노입자를 제조할 수 있다는 점에서 대량생산이 가능하다. 또한, 고온에서는 물이 증발되어 버리기 때문에 물을 이용할 수 없다는 문제가 있었으나, 저온에서 반응을 수행함으로써 물을 반응물 및 미셀 형성에 이용되는 제2용매로 사용할 수 있다.
- [0059] 상기 제조방법에 의해 제조된 자성 산화철 나노입자는 균일한 크기 분포를 갖는 것일 수 있다. 또한, 상기 나노입자는 2 내지 50 nm, 구체적으로 2.5 내지 20nm, 보다 구체적으로 3 내지 10nm의 크기를 갖는 것일 수 있다. 자성 나노입자의 크기가 2 nm보다 작은 경우에는 자성을 거의 나타내지 못하는 문제가 있다.

발명의 효과

- [0061] 본 발명에 따른 자성 나노입자 제조방법은 약염기성을 나타내는 유기아민계 계면활성제를 이용함으로써 저온에서 크기가 균일한 자성 산화철 나노입자를 제조할 수 있다. 또한, 결정성이 우수한 자성 나노입자를 제조할 수 있으며, 저온에서 나노입자의 제조가 가능하므로, 물을 반응물 및 미셀입자를 형성하는데 사용되는 제2용매로써 사용할 수 있다.
- [0062] 따라서, 본 발명에 따른 제조방법은 단시간 동안 저온에서 물을 사용하여 자성 산화철 나노입자를 제조할 수 있으므로 대량생산이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0064] 도 1은 실시예 1의 나노입자를 TEM으로 관찰한 것이며, 도 1a는 200nm에서 도 1b는 50nm에서 관찰한 것이다.
- 도 2는 실시예 2의 나노입자를 TEM으로 관찰한 것이며, 도 2a는 200nm에서 도 2b는 50nm에서 관찰한 것이다.
- 도 3은 실시예 3의 나노입자를 TEM으로 관찰한 것이며, 도 3a는 200nm에서 도 3b는 50nm에서 관찰한 것이다.
- 도 4는 실시예 4의 나노입자를 100nm에서 TEM으로 관찰한 것이다.
- 도 5는 실시예 1의 나노입자("2.5nm"), 실시예 2의 나노입자("4nm") 및 실시예 3의 나노입자("7nm")의 자성을 300K에서 측정한 것이다.
- 도 6은 실시예 1의 나노입자("2.5nm"), 실시예 2의 나노입자("4nm") 및 실시예 3의 나노입자("7nm")의 자성 온도에 따라 측정한 것이다.
- 도 7은 실시예 1의 나노입자의 X선 회절분석 결과이다.
- 도 8은 실시예 2의 나노입자의 X선 회절분석 결과이다.

도 9는 실시예 3의 나노입자의 X선 회절분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0065] 이하 본 발명을 하기 예에 의해 상세히 설명한다. 다만, 하기 예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 하기 예에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것은 아니다.
- [0067] **실시예: 자성 나노입자의 제조**
- [0069] 이하 본 발명에서 사용된 자일렌, 철아세테이트, 올레일아민, 올레산은 다음과 같다.
- [0070] 자일렌 (ACS reagent, 98.5% xylenes + ethylbenzene basis, Sigma Aldrich)
- [0071] 철아세테이트(iron(II) acetate) (99.99% trace metals basis, Sigma Aldrich)
- [0072] 올레일아민 (technical grade, 70%, Sigma Aldrich)
- [0073] 올레산 (Technical grade, 90%, Sigma Aldrich)
- [0075] 실시예 1: 자성 나노입자 1의 제조
- [0077] 자일렌 13mL에 철 전구체인 아세트산철(iron(II) acetate) 0.174g(1mmol)을 첨가하였다. 올레일아민 4.7mL(10mmol) 및 올레산 0.71mL(2mmol)를 함께 첨가하였다. 상기 용액을 800rpm으로 95℃에서 2시간 동안 저었다. 이후 물 3mL를 추가한 후, 다시 800rpm으로 95℃에서 3시간 동안 저었다. 이후 에탄올로 15분 동안 6000rpm에서 씻어내고, 다시 아세톤으로 15분 동안 6000rpm에서 씻어낸 후, 또 다시 에탄올로 15분 동안 6000rpm에서 씻어냈다.
- [0079] 실시예 2: 자성 나노입자 2의 제조
- [0081] 자일렌 15mL 및 올레일아민 3.8mL(8mmol)을 사용하고, 물을 1mL 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0083] 실시예 3: 자성 나노입자 3의 제조
- [0085] 자일렌 17mL에 철 전구체인 철아세테이트 0.174g(1mmol)을 첨가하였다. 올레일아민 3.5mL(7.5mmol)을 함께 첨가하였다. 상기 용액을 800rpm으로 95℃에서 30분 동안 저었다. 이후 물 2mL를 추가한 후, 다시 800rpm으로 95℃에서 3시간 동안 저었다. 이후 올레산 0.71mL(2mmol)을 첨가하면서 에탄올로 15분 동안 6000rpm에서 씻어냈다. 다시 아세톤으로 15분 동안 6000rpm에서 씻어낸 후, 또 다시 에탄올로 15분 동안 6000rpm에서 씻어냈다.
- [0087] 실시예 4: 자성 나노입자 4의 제조
- [0089] C₃-C₂₀ 카르복시산을 이용하지 않고 자성 나노입자를 제조하였다. 올레산을 이용하지 않을 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 제조하였다.
- [0091] **실험예: 제조된 자성 나노입자의 분석**
- [0093] 실험예 1: 자성 나노입자의 형태 분석
- [0095] JEOL USA사의 TEM(JEM-2100F microscope)을 사용하여 실시예 1 내지 4에서 제조된 자성 나노입자 형태를 관찰하였으며, 이를 각각 도 1 내지 4에 나타내었다.
- [0097] 실시예 1 내지 3에서 제조된 나노입자는 각각 2.5nm(실시예 1), 4nm(실시예 2), 7nm(실시예 3), 7nm(실시예 4)의 크기를 갖는 것으로 확인되었으며, 모두 균일한 크기를 갖는 것으로 나타났다. 다만, 올레산을 이용하지 않은 경우 입자가 다소 응집되는 것을 나타나 분산성이 떨어지는 것을 확인하였다.
- [0099] 실험예 2: 자성 나노입자의 자성 특성 분석
- [0100] 자기이력곡선과 온도에 따른 자화도 곡선은 초전도 광자 간섭계(SQUID)를 이용하여 측정하였다. 자기 이력곡선의 경우, 측정온도 300K에서 외부자기장을 2500[Oe] 간격으로 -5T에서 5T까지 측정하였다. 온도에 따른 자화도 곡선은 상온에서 5K까지 제로필드쿨링으로 냉각하면서 측정하였다. 측정은 한국과학기술연구원을 통해 진행하였다.
- [0102] 실시예 1 내지 3의 자성 나노입자의 자성을 측정한 결과를 각각 도 4에 나타내었다. 상기 나노입자들의 온도에

따른 자성을 도 5에 나타내었다. 상기 결과에서 확인할 수 있듯이 실시예 1 내지 3에서 제조된 나노입자 모두 자성을 나타내는 것을 확인하였다. 특히, 300K에서 각각 실시예 1의 나노입자는 44.4emu/g, 실시예 2의 나노입자는 54.1emu/g, 실시예 3의 나노입자는 62.4emu/g의 포화자화 값을 나타냈으며, 실시예 1의 나노입자는 20K, 실시예 2의 나노입자는 34K, 실시예 3의 나노입자는 122K의 방해온도(Blocking Temperature, T_B)를 나타냈다.

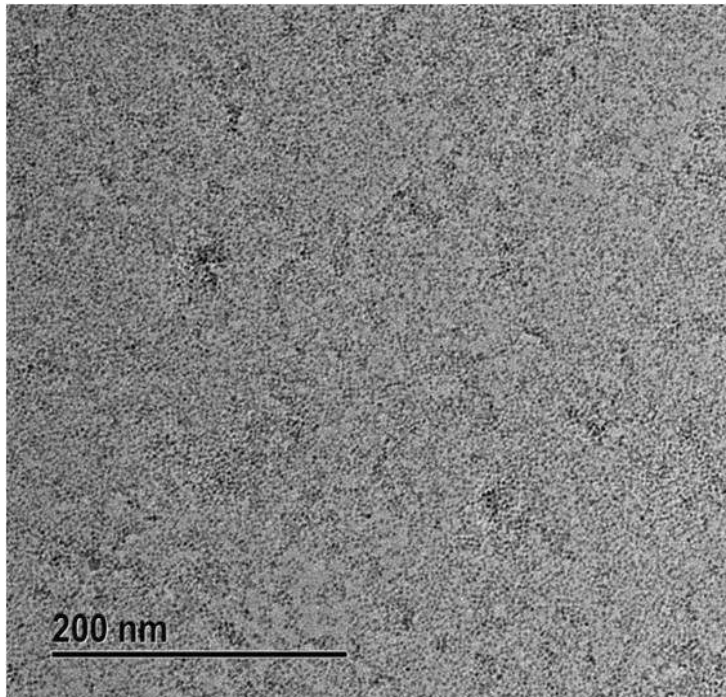
[0104] 실험예 3: 자성 나노입자의 결정 분석

[0105] X-Ray Diffractometer(D8 Advance,Bruker)를 사용하여 실시예 1 내지 3의 자성 나노입자의 XRD pattern 측정하였으며 이를 각각 도 6 내지 8에 나타냈다. 측정된 마그네타이트의 peak가 standard 마그네타이트 구조(JCPDS, Card No. 19-0629)와 일치하는 것을 확인할 수 있다.

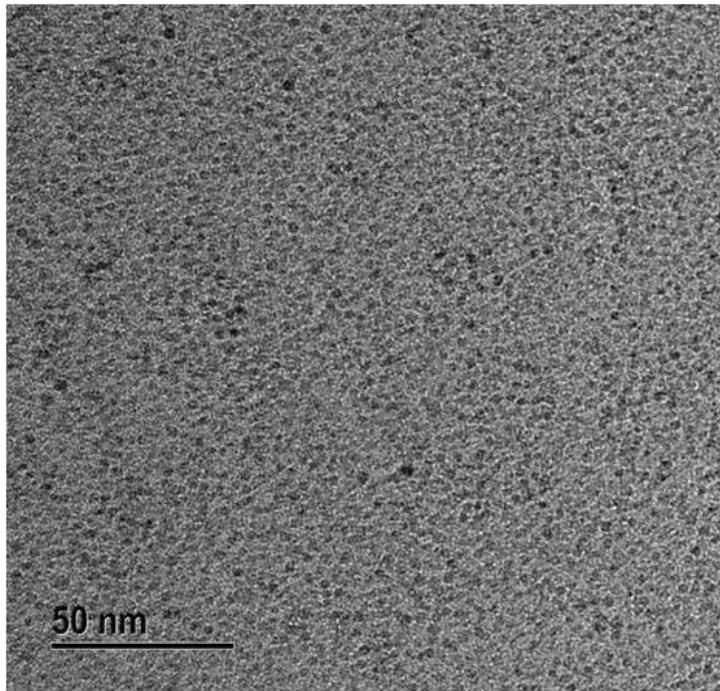
[0107] 이상의 설명으로부터, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

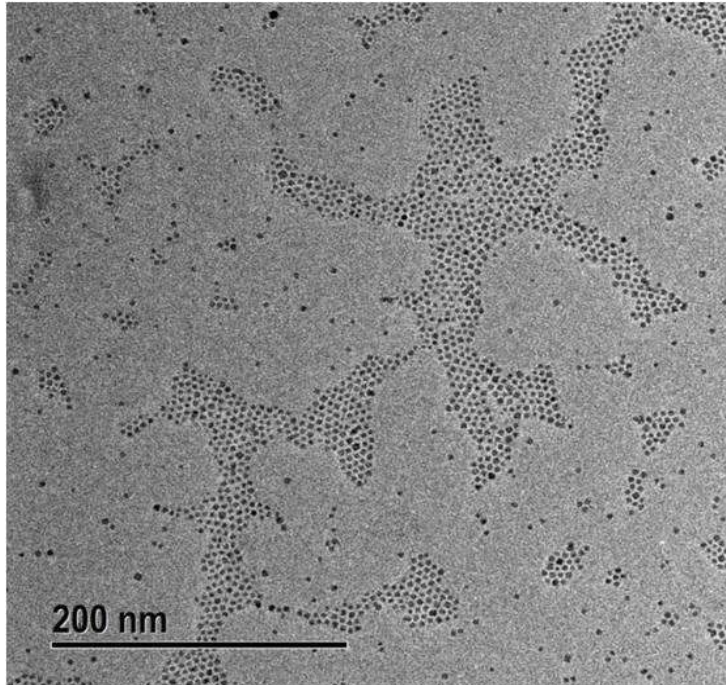
도면1a



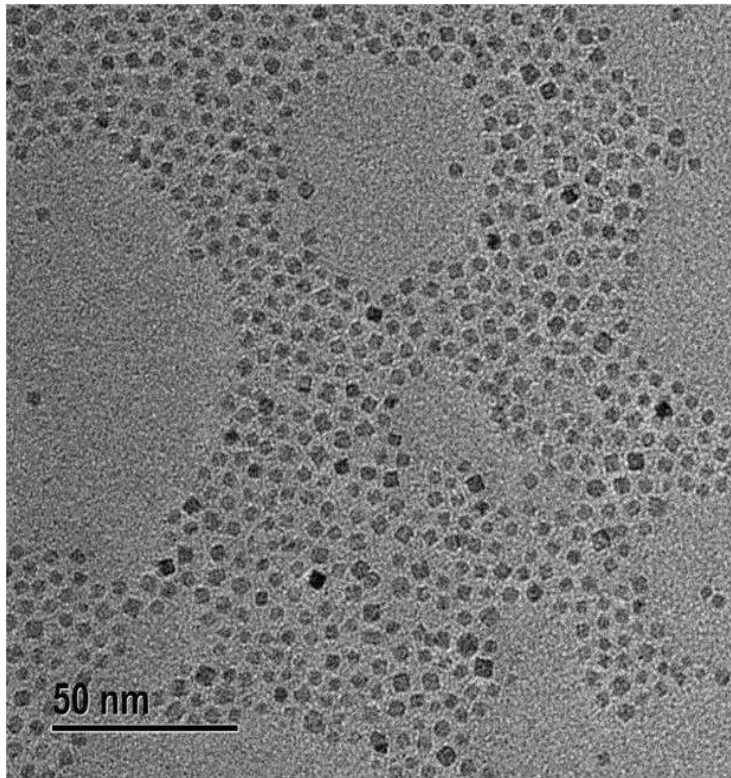
도면1b



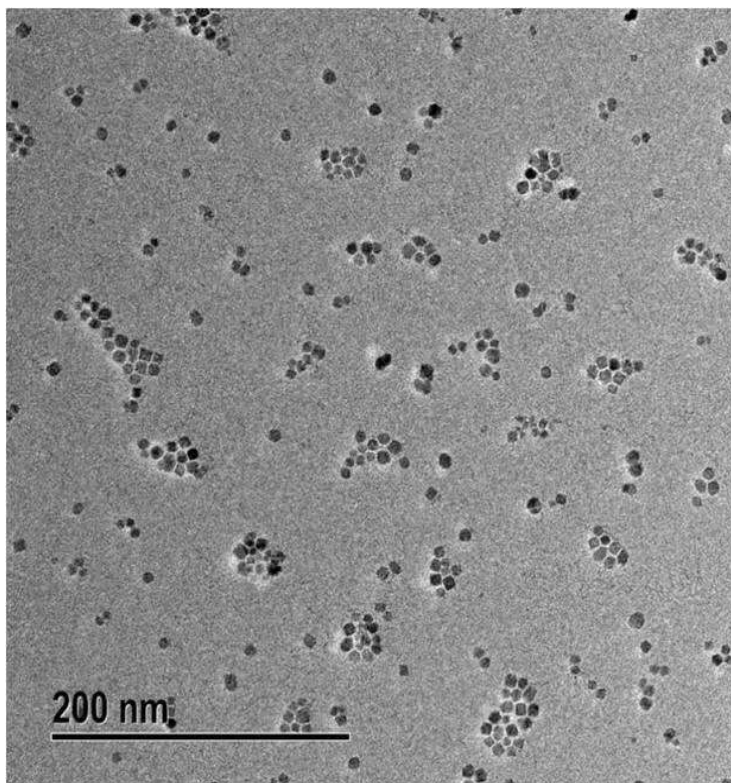
도면2a



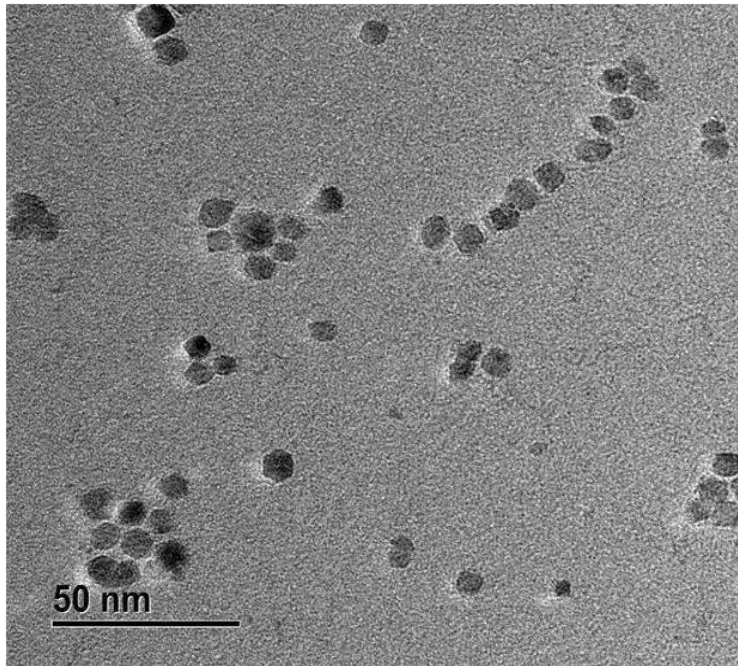
도면2b



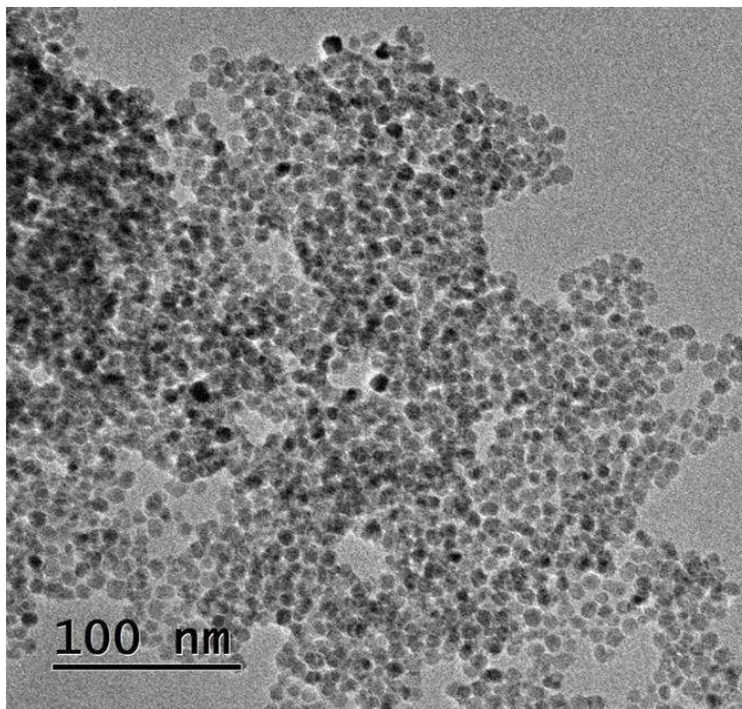
도면3a



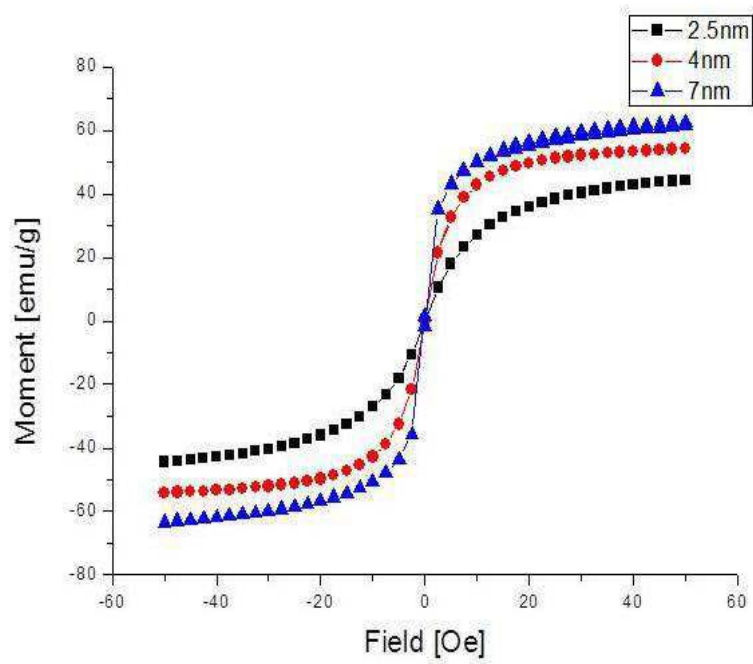
도면3b



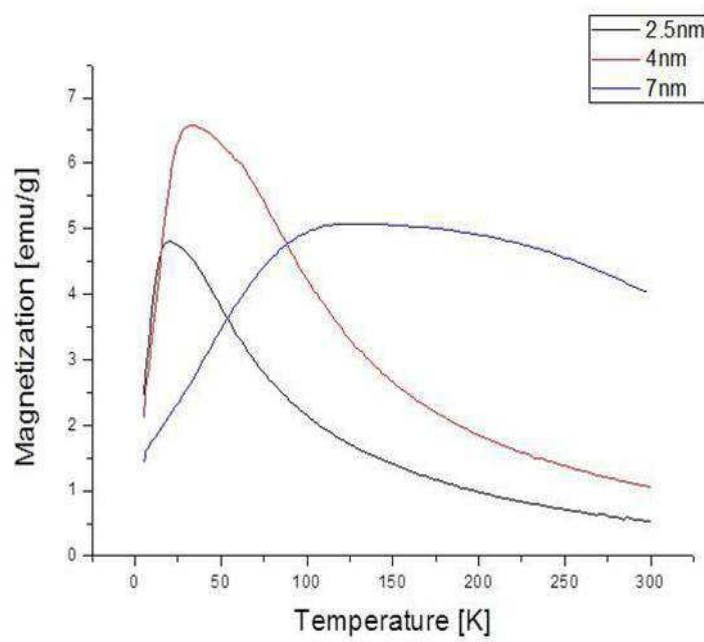
도면4



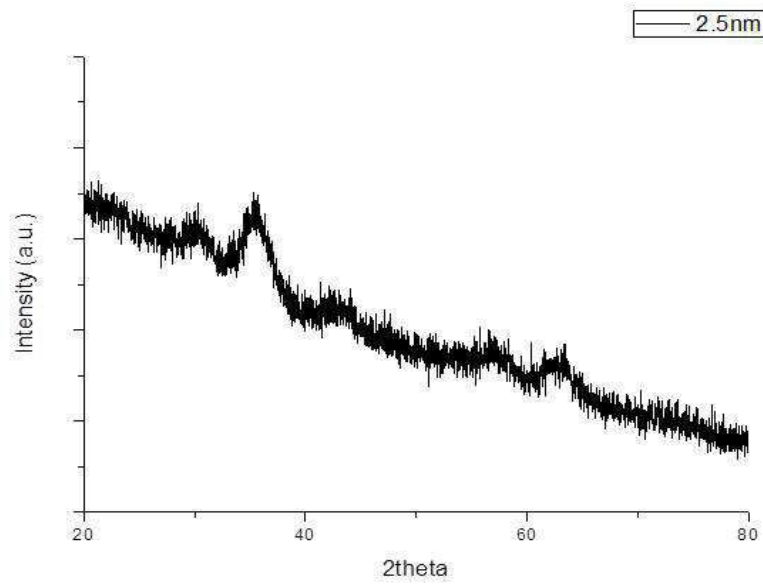
도면5



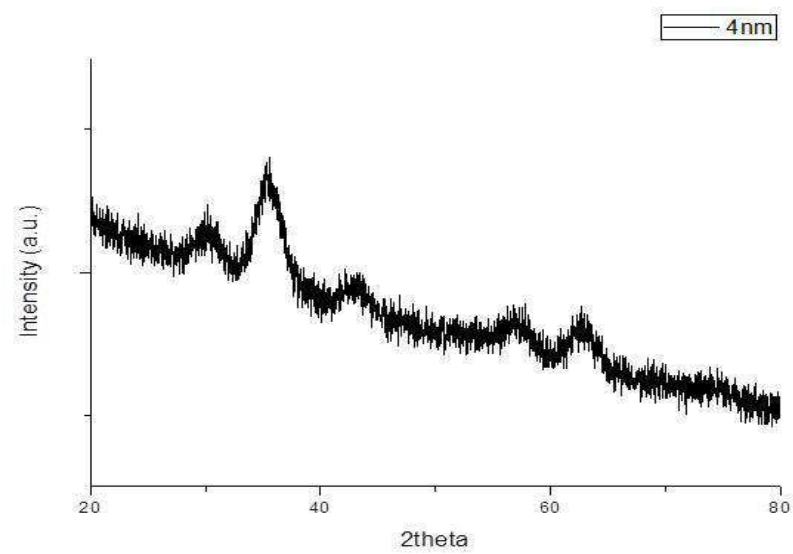
도면6



도면7



도면8



도면9

