

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 10월 13일 (13.10.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/126269 A2

- (51) 국제특허분류: *B01J 13/00* (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
H01F 1/44 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/002369
- (22) 국제출원일: 2011년 4월 5일 (05.04.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2010-0031018 2010년 4월 5일 (05.04.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 서울대학교산학협력단 (SNU R & DB FOUNDATION) [KR/KR]; 서울특별시 관악구신림동 산 56-1, 151-010 Seoul (KR). 주식회사 나노브릭 (NANOBRICK CO., LTD.) [KR/KR]; 경기도 수원시 영통구 이의동 906-5 차세대첨단융합기술원 씨동 4층, 443-270 Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 이진규 (LEE, Jin Kyu) [KR/KR]; 서울특별시 강남구 도곡1동 현대아파트 2-606, 135-857 Seoul (KR). 차진명 (CHA, Jin Myung) [KR/KR]; 서울특별시 관악구 낙성대동 1596-21 리치빌 403호, 151-835 Seoul (KR).
- (74) 대리인: 김한 (KIM, Han); 서울특별시 강남구 역삼동 641-3 노바빌딩 2층, 135-909 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

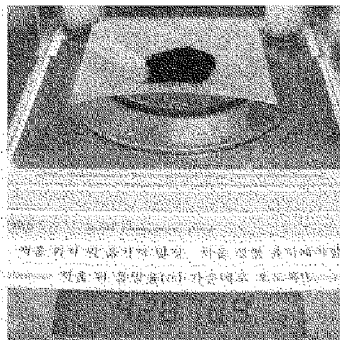
[다음 쪽 계속]

(54) Title: PREPARATION METHOD OF MAGNETIC CLUSTER COLLOID, AND MAGNETIC CLUSTER COLLOID PREPARED THEREBY

(54) 발명의 명칭 : 자성 클러스터 콜로이드의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 자성 클러스터 콜로이드

[Fig. 3]

(a)



AA ... Reference 1
BB ... Reference 2
CC ... Reference 3

(b)

AA	BB	CC
참고문헌1	참고문헌2	원시예
0.386g	0.031g	4.288g

[1] Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 2732
[2] Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46, 4342

(57) Abstract: The present invention relates to a preparation method of a colloid containing magnetic nanoclusters, and a magnetic nanocluster colloid prepared thereby. More specifically, the present invention relates to a preparation method of a colloid containing magnetic nanoclusters, which comprises a magnetic precursor and precursor of heterometals in a predetermined ratio, and a colloid containing magnetic nanoclusters prepared thereby.

(57) 요약서: 본 발명은 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 자성 나노클러스터 콜로이드에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 자성 선구물질 및 이종 금속 선구물질을 일정 비율로 포함하여 제조되는 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드의 제조 방법 및 이에 의하여 제조되는 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드에 관한 것이다.

WO 2011/126269 A2



공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 자성 클러스터 콜로이드의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 자성 클러스터 콜로이드

기술분야

- [1] 본 발명은 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 자성 선구 물질 및 이중 금속 선구물질을 일정 비율로 포함하여 제조되는 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드의 제조 방법 및 이에 의하여 제조되는 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 나노입자는 크기가 1 nm에서 100 nm 정도의 크기를 가지는 입자를 말한다. 나노입자들은 양자 크기 효과에 의해 마이크론 크기 이상의 입자가 가지고 있지 않는 독특한 특성을 가지고 있을뿐더러, 동일한 특성을 가지고 있더라도 상대적으로 표면적이 대단히 크기 때문에 발광 특성, 자기 특성, 촉매 특성과 같은 우수한 특성을 가지고 있어, 과거 수십 년 동안 다양한 나노입자들이 합성되어 왔다.
- [3] 그 중에서도 특히 자성 나노입자는 우수한 자기적 특성을 가지고 있을 뿐만 아니라, 입자의 크기가 대략 20nm 이하의 크기가 되면 개개의 나노입자들이 초상자성을 가지게 되어 관심의 대상이 되어왔다. 초상자성 나노입자는 평상시에는 일반적인 자기적 특성도 보이지 않고 잘 분산되어 있다가 외부 자기장에 의해서 나노 입자간의 간격이 조절될 수 있기 때문에 다양한 분야에 응용될 수 있는 이상적인 물질로 생각되고 있다.
- [4] 자성 나노입자들이 효과적으로 이용되기 위해서는 우수한 자기적 성질을 가지고 다양한 환경에서 안정적으로 분산되고 기능성 물질과 쉽게 결합될 수 있어야 한다.
- [5] 일반적으로 자성 나노입자는 2가와 3가의 금속염을 100°C 정도의 염기 수용액에서 합성하는 공침법을 이용하여 합성되었으며, 합성된 나노입자는 수용액에서의 분산성이 우수하기 때문에 페로플루이드라고 불리우기도 한다. [US 4,019,994: J. R. Kelley 'Process for the preparation of aqueous magnetic material suspensions', J. Mol. Liq., 1999, 83, 217; R. Massart et al. 'New aqueous magnetic fluids', J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 1168; J. Depeyrot et al. 'New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures'] 그러나 이렇게 공침법으로 제조된 자성 나노입자는 크기 조절이 어렵고 불균일한 크기 분포를 가지고 있을 뿐만 아니라, 저온에서 합성되기 때문에 결정성이 낮으며 낮은 결정성은 자기적 특성 저하로 이어진다.
- [6] 이 문제를 해결하기 위하여 자기적 특성이 우수하고 크기가 균일한 나노

입자들을 합성할 수 있는 방법들이 연구되었는데, 대표적으로 유기 용액에서 금속 염이나 콤플렉스를 열분해하는 방법이 알려져 있다. [미국 특허 US 6,676,729 B2: S. Sun 'Metal salt reduction to form alloy nanoparticles', 미국 특허 US 7,407,527 B2: T. Hyeon 'Synthesis of mono-disperse and highly crystalline nano-particles of metals, alloys, metal-oxides, and multi-metallic oxides without a size-selection process']. 그러나 이러한 열분해 방법으로 합성된 자성 나노입자들은 표면에 긴 알킬 사슬 유기 분자 리간드에 의해 보호 또는 강하게 결합되어 있기 때문에, 표면 처리가 어렵고 표면에 존재하는 유기 리간드들은 물리적 특성을 저해하며, 나노입자 표면의 긴 알킬 사슬 유기 분자 리간드에 의해 수용액에는 분산이 되지 않아 생분야로의 응용을 제한한다.

- [7] 이를 극복하기 위한 방법으로, 유·무기 물질을 이용하여 개개의 나노입자들을 응집시키는 것이 아니라, 반응이 진행됨에 따라 스스로 뭉쳐짐으로써 나노클러스터 콜로이드를 형성시키는 방법이 개발되고 있다. [Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 2782: Y. Li et al., 'Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres', J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 12900: A. Gupta et al., 'Controlled growth of monodisperse self-supported superparamagnetic nanostructures of spherical and rod-like CoFe_2O_4 nanocrystals']
- [8] 그러나, 나노물질이 실제로 이용 또는 상업적으로 사용되기 위해서 필수적인 양산 제도가 상기의 합성법으로는 불가능하다. 상기와 같이 제조된 자성 나노클러스터 콜로이드는 우수한 자기적 특성과 분산성을 가지고 있지만, 합성 조건이 복잡하고 위험하며, 일반적으로 고압반응기에서 이루어지기 때문에 양산화를 위한 공정 조건에 부합되지 못한다는 문제점이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은, 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 우수한 자기적 특성을 가지고 분산성이 우수하며, 수회 분산시키고 회수되더라도 나노클러스터들이 서로 엉겨 붙거나 개개의 나노입자로 분해되지 않는 균일한 크기를 갖는 자성 나노클러스터를 포함하는 자성 나노클러스터 콜로이드의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [10] 본 발명의 또 다른 목적은 상기한 제조 방법에 의하여 제조된 자성 나노클러스터를 포함하는 자성 나노클러스터 콜로이드를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명은 상기와 같은 목적을 해결하기 위하여
- [12] (a) 자성 선구물질과 유기 리간드가 용매에 녹아서 가수분해되고, 가수분해된 자성 선구물질 간에 축합으로 비정질 젤이 만들어지는 단계;
- [13] (b) 상기 (a) 단계에서 형성된 비정질 젤이 100°C 내지 200°C 에서 결정성 산화 금속으로 상전이가 일어나는 단계;

- [14] (c) 상기 (b) 단계에서 형성된 결정성 산화 금속이 120 °C 내지 350 °C 에서 환원이 일어나서 결정성 자성 물질로 응집된 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드 분산액을 제조하는 단계;를 포함하는 자성 나노클러스터를 포함하는 자성 나노클러스터 콜로이드의 제조 방법을 제공한다.
- [15] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계에서의 자성 선구물질은 금속 니트레이트 계열의 화합물, 금속 설페이트 계열의 화합물, 금속 플루오르아세토아세테이트 계열의 화합물, 금속 할라이드(MX_a , $M=Cr, Ni, Ti, Zr, Fe, Co, Zn, Gd, Ta, Nb, Pt, Au, Mg, Mn, Pd, Sr, Ag, Ba, Cu, W, Mo, Sn, Pb, X=F, Cl, Br, I, 0 < a \leq 5$) 계열의 화합물, 금속 퍼클로로레이트 계열의 화합물, 금속 셀파메이트 계열의 화합물, 금속 스티어레이트 계열의 화합물 및 유기 금속 계열의 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.
- [16] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계에서의 상기 유기 리간드는 알킬 트라이메틸암모늄 할라이드 계열의 양이온 리간드, 알킬산, 트라이알킬포스핀, 트라이알킬포스핀 옥사이드, 알킬 아민, 알킬 싸이올 등의 중성 리간드 및 소듐 알킬 설페이트, 소듐 알킬 카복실레이트, 소듐 알킬 포스페이트, 소듐아세테이트 등의 음이온 리간드로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 한다.
- [17] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계에서의 상기 용매는 방향족 용매, 헤테로고리 용매, 술포사이드계 용매, 아마이드계 용매, 탄화수소 용매, 에테르계 용매, 폴리머 용매, 이온성 액체 용매, 할로젠 탄화수소 용매, 알콜류 용매, 물로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 한다.
- [18] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계에서 자성 선구 물질과 상기 유기 리간드의 몰비를 조절하여 자성 나노클러스터의 크기를 조절하는 것을 특징으로 한다.
- [19] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계에서 자성 선구 물질과 상기 유기 리간드는 1:0.01 내지 1:500의 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 한다.
- [20] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계에서는 상기 (a) 단계에서 형성된 비정질 젤을 포함하는 용액을 100°C 내지 200°C에서 가열하여 상변화를 일으키는 것을 특징으로 한다.
- [21] 본 발명에 있어서, 상기 (c) 단계는 상기 (b) 단계에서 제조된 결정성 산화 금속을 포함하는 콜로이드 분산액을 120°C 내지 350°C에서 가열하여 환원되어 결정성 자성 나노물질로 응집되는 것을 특징으로 한다.
- [22] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계에서 금속 할라이드(MX_a , $M=Cr, Ni, Ti, Zr, Fe, Co, Zn, Gd, Ta, Nb, Pt, Au, Mg, Mn, Pd, Sr, Ag, Ba, Cu, W, Mo, Sn, Pb, X=F, Cl, Br, I, 0 < a \leq 5$) 계열의 화합물로 구성되는 이중 금속 선구 물질을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [23] 본 발명에 있어서, 상기 이중 금속 선구 물질은 상기 자성 선구물질 100 중량부당 1 중량부 내지 99 중량부 첨가되는 것을 특징으로 한다.
- [24] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의하여 제조된 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드를 제공한다.

- [25] 본 발명에 있어서, 상기 자성 나노클러스터 콜로이드에 포함된 자성 나노클러스터는 자성 나노입자가 응집되어 형성되며, 상기 자성 나노입자의 지름은 1nm 내지 100nm 이고, 상기 자성 나노클러스터의 지름은 10nm 내지 1000nm인 것을 특징으로 한다.
- [26] 본 발명에 있어서, 상기 자성 나노클러스터는 하기 일반식 1 내지 4로 표시되는 것을 특징으로 한다.
- [27] 일반식 1
- [28] M (M 은 자성을 띠는 금속 원자 또는 이들의 합금)
- [29] 일반식 2
- [30] M_aO_b ($0 < a \leq 20$, $0 < b \leq 20$, M 은 자성을 띠는 금속 원자 또는 이들의 합금)
- [31] 일반식 3
- [32] $M_cM'_d$ ($0 < c \leq 20$, $0 < d \leq 20$, M 은 자성을 띠는 금속 원자 또는 이들의 합금; M' 은 2족 원소, 전이 금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 란타늄 원소, 악티늄족 원소로 구성된 군으로부터 선택되는 원소)
- [33] 일반식 4
- [34] $M_aM'_eO_b$ ($0 < a \leq 20$, $0 < e \leq 20$, $0 < b \leq 20$, M 은 자성을 띠는 금속 원자 또는 이들의 합금; M' 은 2족 원소, 전이 금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 란타늄 원소, 악티늄족 원소로 구성된 군으로부터 선택되는 원소)
- [35] 본 발명에 있어서, 상기 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드는, 상자성, 반자성, 강자성, 반강자성, 페리자성, 초상자성의 자기적 특성 중 선택되는 하나 이상의 자기적 특성을 갖는다.
- [36] 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드를 유효 성분으로 하는 조성물로서, 상기 조성물은 반사형 디스플레이, 조영제, 고밀도 자기 기록 매체, 나노 스케일·일렉트로닉스, 영구 자석 재료, 생체 분자 표식제, 약제 캐리어, 광학 필름, 보안용 패치 필름, 기타 광학 소재 형성을 위한 중합체 매트릭스 혼합용, 및 폐수 처리 등에 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [37] 본 발명에 따르면, 반응물을 용해하고 환류시키는 간단하고 안전한 방법으로 수회 분산시키고 회수되더라도 변하지 않는 우수한 자기적 특성과 분산성을 가지는 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드를 제조할 수 있다.
- [38] 또한 반응물의 양이나 반응물들 간의 비율, 반응 온도 및 시간에 따라 자성 나노클러스터의 크기를 쉽게 조절할 수 있으며, 이종 금속이 함유된 자성 나노클러스터는 이종 금속의 종류 및 첨가량에 따라 자기적 특성이 증강되거나 초상자성, 상자성, 강자성, 반강자성, 페리자성, 강자성 등으로 다양하게 변형될 수 있으므로, 원하는 자기적 특성으로 조절될 수 있다.
- [39] 본 발명은 또한, 상기 제조방법에 따라 다량으로 제조된 자성 나노클러스터의 표면을 자유롭게 개질하여 용매내의 입자 분산성과 용매 선택성을

부여함으로써 복잡한 표면 코팅과 이로 인한 손실을 최소화 할 수 있는 자성 나노클러스터를 안정한 콜로이드 용액 상태로 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [40] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드의 제조 및 형성 과정을 나타낸 도이다.
- [41] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 준비된 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드가 용매에 잘 분산되고, 외부 자력으로 회수 및 재분산되는 것을 나타낸 도이다.
- [42] 도 3은 (a) 본 발명의 실시예에 따른 제조 방법을 1회 실시했을 때 회수된 자성 나노클러스터의 양을 나타낸 사진, (b) 기존의 방법으로 합성시 회수된 양과 본 발명의 실시예에 따른 방법으로 합성시 회수된 양을 나타낸 도이다.
- [43] 도 4는 실시예에서 제조된 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드를 고배율 투과 전자 현미경으로 관찰한 도이다.
- [44] 도 5는 실시예에서 제조된 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드를 투과 전자 현미경으로 관찰한 도이다.
- [45] 도 6은 실시예에서 제조된 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드를 주사 전자 현미경으로 관찰한 도이다.
- [46] 도 7은 실시예에서 제조된 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드의 결정 분석의 도이다.
- [47] 도 8은 실시예에서 제조된 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드의 자기적 특성의 도이다.
- [48] 도 9는 실시예에서 제조된 이중 금속 선구 물질이 함유된 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드의 원소분석의 도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [49] 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [50] 본 발명의 자성 나노클러스터의 제조 방법은 (a) 금속 선구물질과 유기 리간드가 용매에 녹아서 가수분해되고, 가수분해된 금속 선구물질 간에 축합으로 비정질 젤이 만들어지는 단계, (b) 상기 (a) 단계에서 형성된 비정질 젤이 100°C 내지 200°C에서 결정성 산화 금속으로 상전이가 일어나는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 형성된 결정성 산화 금속이 120°C 내지 350°C에서 환원이 일어나서 결정성 자성 물질로 응집된 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드 분산액을 제조하는 단계로 이루어진다.
- [51] 이하, 상기 자성 나노클러스터의 제조 방법에 대하여 보다 구체적으로 살펴보도록 한다.
- [52] 먼저, (a) 단계에서 자성 선구물질과 유기 리간드를 용매에 첨가하여

녹임으로써 비정질의 금속 젤 용액을 제조한다.

- [53] 상기 혼합 용액 제조시 제조 조건의 변수들을 조절하면 최종적으로 얻게 되는 자성 나노클러스터의 크기를 조절할 수 있다. 이러한 제조 조건의 변수는 금속 선구물질의 농도, 유기 리간드의 농도, 반응 온도, 반응 시간 등이다. 금속 선구물질의 농도가 증가할수록, 유기 리간드의 농도가 감소할수록, 반응 온도가 높을수록 자성 나노클러스터의 크기는 증가한다.
- [54] 금속 선구물질과 유기 리간드의 몰비를 조절하여 자성 나노클러스터의 크기를 조절할 경우, 바람직한 금속 선구물질과 유기 리간드의 몰비는 1:0.01~1:500의 범위, 가장 바람직하게는 1:0.1~1:50의 범위이다. 유기 리간드가 상기 범위보다 소량일 경우에는 나노클러스터의 수득률이 떨어지고, 유기 리간드가 상기 범위보다 과량일 경우에는 나노클러스터의 크기가 일정 수준 이상으로 크게 형성되지 않기 때문이다. 이와 같이 금속 선구물질과 유기 리간드의 농도를 조절함으로써 10nm에서 1000nm의 크기의 자성 나노클러스터를 제조할 수 있다.
- [55] 상기 금속 선구물질은 금속 니트레이트 계열의 화합물, 금속 셀페이트 계열의 화합물, 금속 플루오르아세토아세테이트 계열의 화합물, 금속 할라이드(MXa, M=Cr, Ni, Ti, Zr, Fe, Co, Zn, Gd, Ta, Nb, Pt, Au, Mg, Mn, Pd, Sr, Ag, Ba, Cu, W, Mo, Sn, Pb, X=F, Cl, Br, I, 0<a≤5) 계열의 화합물, 금속 퍼클로로레이트 계열의 화합물, 금속 셀파메이트 계열의 화합물, 금속 스티어레이트 계열의 화합물 및 유기 금속 계열의 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [56] 상기 유기 리간드는 알킬 트라이메틸암모늄 할라이드 계열의 양이온 리간드, 알킬산, 트라이알킬포스핀, 트라이알킬포스핀 옥사이드, 알킬 아민, 알킬 싸이올 등의 중성 리간드 및 소듐 알킬 셀페이트, 소듐 알킬 카복실레이트, 소듐 알킬 포스페이트, 소듐아세테이트 등의 음이온 리간드로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [57] 상기 유기 용매는 방향족 용매, 헤테로고리 용매, 술록사이드계 용매, 아마이드계 용매, 탄화수소 용매, 에테르계 용매, 폴리머 용매, 이온성 액체 용매, 할로젠 탄화수소 용매, 알콜류 용매, 물로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 경우에 따라서는, 상기 유기 리간드에서 선택된 2 종류 이상이 함께 또는 순차적으로 사용될 수 있다.
- [58] 이 때, 단일 종류의 자성 선구물질에 더하여, 금속 할라이드(MXa, M=Cr, Ni, Ti, Zr, Fe, Co, Zn, Gd, Ta, Nb, Pt, Au, Mg, Mn, Pd, Sr, Ag, Ba, Cu, W, Mo, Sn, Pb, X=F, Cl, Br, I, 0<a≤5) 계열의 화합물로 구성되는 금속 선구물질이 더 포함할 수 있다. 추가되는 금속 선구물질의 금속(M)은 상기 금속 선구물질에 함유된 금속과는 상이한 종류의 금속이다. 결과적으로 이중 금속 함유 자성 나노클러스터를 제조할 수 있다. 상기 금속 선구물질은 상기 금속 선구물질 100 중량부당 1 중량부 내지 99 중량부 첨가되는 것이 바람직하나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 이중 금속이 함유된 자성 나노클러스터가 용매에 분산된 콜로이드는

함유되는 이종 금속의 특성에 따라 자기적 특성이 증강되거나, 초상자성, 상자성, 강자성, 반강자성, 페리자성, 반자성 등으로 다양하게 변형될 수 있으므로, 원하는 자기적 특성으로 조절될 수 있다.

[59] 그 다음, (b) 단계에서는 상기 (a) 단계에서 형성된 비정질 젤이 100°C 내지 200°C에서 결정성 산화 금속으로 상전이가 일어나도록 한다. 100°C 내지 200°C에서 비정질 젤들은 상전이가 일어남으로써 더 안정한 결정 구조를 갖는 금속 산화물이 형성된다.

[60] 이후, (c) 단계에서는 상기 (b) 단계에서 형성된 결정성 산화 금속이 120°C 내지 350°C에서 환원이 일어나서 결정성 자성 물질로 응집된 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드 분산액을 제조한다.

[61] 자성 나노클러스터는 나노입자들의 덩어리로, 결정성 산화 금속이 환원되면서 자발적으로 응집되어 형성된다. 자성 산화물 나노입자들의 응집에 관하여, 본 발명은 유기성 표면안정제나 고분자를 가교제로 사용하여 응집시킨 것이 아니라, 환류 조건하에서 상변화가 되는 반응이 진행됨에 따라 스스로 뭉쳐짐으로써 자성 나노클러스터를 형성하는 것이다. 그렇기 때문에 자성 나노클러스터를 수회 분산시키고 회수하더라도 자성 나노클러스터들이 서로 엉겨 붙거나 개개의 나노 입자로 분해되지 않게 된다. 자성 나노클러스터들이 뭉치지 않고 용매에 분산되어 있는 용액을 콜로이드 분산액이라고 한다.

[62] 자성 나노입자의 지름은 1nm 내지 100nm 인 것들이 응집되어 10nm 내지 1000nm인 자성 나노클러스터를 형성할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 자성 나노클러스터의 지름이 10nm 미만이면, 내부에 함유되는 자성체의 함량이 적어져, 자기적 성질이 저하될 우려가 있고, 1000nm를 초과하면, 자성 나노클러스터의 생체로의 적용이 어려워질 우려가 있다.

[63] 본 단계에서 반응이 진행되는 온도가 높을수록 제조되는 자성 나노클러스터의 크기가 커진다. 본 발명의 반응 온도는 금속 선구물질, 유기 리간드, 반응 용매에 따라 실온 또는 그 이하의 온도에서도 자성 나노클러스터 콜로이드가 형성될 수 있으나, 일반적으로는 이를 위해서 약간의 가열이 필요하다. 따라서 반응 온도는 100°C 내지 350°C의 범위로 가열 및 유지시키는 것이 필요하며, 상기 온도가 100°C 미만이면 나노클러스터의 분산성이 다소 좋지 않고 반응 온도가 350°C를 초과하는 경우에는 나노클러스터의 결정이 커져서 강자성을 띄어 이들끼리 서로 뭉쳐 침전을 형성하는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[64] 상기의 제조 방법으로 제조된 자성 나노클러스터는 하기 일반식 1 내지 4로 표시될 수 있다.

[65] 일반식 1

[66] M (M은 자성을 띠는 금속 원자 또는 이들의 합금)

[67] 일반식 2

[68] M_aO_b ($0 < a \leq 20$, $0 < b \leq 20$, M은 자성을 띠는 금속 원자 또는 이들의 합금)

- [69] 일반식 3
- [70] $M_cM'_d$ ($0 < c \leq 20$, $0 < d \leq 20$, M은 자성을 띠는 금속 원자 또는 이들의 합금; M'는 2족 원소, 전이 금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 란타늄 원소, 악티늄족 원소로 구성된 군으로부터 선택되는 원소)
- [71] 일반식 4
- [72] $M_aM'_eO_b$ ($0 < a \leq 20$, $0 < e \leq 20$, $0 < b \leq 20$, M은 자성을 띠는 금속 원자 또는 이들의 합금; M'는 2족 원소, 전이 금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 란타늄 원소, 악티늄족 원소로 구성된 군으로부터 선택되는 원소)
- [73] 일반식 1 및 3은 단일 금속 또는 합금, 이중 이상의 금속으로 이루어진 자성 나노클러스터고, 일반식 2 및 4는 단일 금속 또는 합금, 이중 이상의 금속을 포함한 금속 산화물로 이루어진 자성 나노클러스터를 나타낸다.
- [74] 상기와 같은 자성 나노클러스터를 이용하면, 높은 분산성을 이용하여 자성 나노클러스터가 용매에 분산되어 만들어지는 자성 나노클러스터 콜로이드를 제공할 수 있다. 1 내지 수천 나노미터 사이의 크기를 가지는 콜로이드 입자는 넓은 표면적과 콜로이드상의 안정성을 가지며, 이를 바탕으로 한 여러 가지 촉매 및 광학적 특성을 나타낸다. 본 발명에 따라 제조된 자성 나노클러스터 콜로이드 분산액은 넓은 표면적과 콜로이드상의 안정성을 바탕으로 분산성이 탁월하여 침전이 생성되지 않고 고르게 잘 분산되고 안정하다.
- [75] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 자성 나노클러스터를 포함하는 콜로이드를 유효성분으로 하는 조성물로서, 반사형 디스플레이, 조영제, 고밀도 자기 기록 매체, 나노 스케일·일렉트로닉스, 영구 자석 재료, 생체 분자 표식제, 약제 캐리어, 보안용 패치 필름, 폐수 처리 등에 사용되는 조성물을 제공한다.
- [76] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.
- [77]
- [78] <실시예 1>
- [79] <실시예 1-1>
- [80] 유기용매로써 500mL 에틸렌 글라이콜에 자성 선구물질로써 0.05mol 염화철 수화물, 유기 리간드로써 0.26mol 수산화나트륨 및 14.3g 물을 넣고 70°C에서 용해하였다. 300°C의 고온에서 이 용액을 환류하고, 반응이 완료된 후 검은색의 침전물인 자성 나노클러스터가 분산된 콜로이드 분산액을 얻었다. 제조된 자성 나노클러스터 콜로이드 분산액을 원심 분리기를 이용하여 4,000rpm에서 30분 동안 원심 분리한 다음, 에탄올과 물로 세척함으로써 정제하여 자성 나노클러스터를 회수하였다.
- [81] <실시예 1-2>
- [82] 상기 실시예 1-1과 모든 조건이 동일하나, 물의 첨가량을 28.6g 로 바꾸었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.

[83] <실시예 1-3>

[84] 상기 실시예 1-2와 모든 조건이 동일하나, 수산화나트륨의 첨가량을 0.78mol 로 바꾸었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.

[85]

[86] <실시예 2>

[87] <실시예 2-1>

[88] 상기 실시예 1-1과 모든 조건이 동일하나, 수산화나트륨 대신 암모니아를 0.26mol 넣었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.

[89] 상기 자성 나노클러스터 콜로이드의 투과 전자 현미경 관찰 사진은 도 5(a), 주사 전자 현미경 관찰 사진은 도 6(a), 포화 자화율은 도 8에 나타나 있다. 도 5(a)에서 볼 수 있듯이, 본 실시예에 의한 자성 나노클러스터는 지름이 약 30nm인 것이 확인되었다.

[90] <실시예 2-2>

[91] 상기 실시예 2-1과 모든 조건이 동일하나, 물의 첨가량을 28.6g 로 바꾸었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.

[92] <실시예 2-3>

[93] 상기 실시예 2-2와 모든 조건이 동일하나, 암모니아의 첨가량을 0.78mol 로 바꾸었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.

[94]

[95] <실시예 3>

[96] <실시예 3-1>

[97] 상기 실시예 1-1과 모든 조건이 동일하나, 수산화나트륨 대신 소듐 프로피오네이트를 0.26mol 넣었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.

[98] <실시예 3-2>

[99] 상기 실시예 3-1과 모든 조건이 동일하나, 물의 첨가량을 28.6g 로 바꾸었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.

[100] 상기 자성 나노클러스터 콜로이드의 투과 전자 현미경 관찰 사진은 도 5(b), 주사 전자 현미경 관찰 사진은 도 6(b), 포화 자화율은 도 8에 나타나 있다. 도 5(b)에서 볼 수 있듯이, 본 실시예에 의한 자성 나노클러스터는 지름이 약 50nm인 것이 확인되었다.

[101] <실시예 3-3>

[102] 상기 실시예 3-2와 모든 조건이 동일하나, 소듐 프로피오네이트의 첨가량을 0.78mol 로 바꾸었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.

[103]

[104] <실시예 4>

[105] <실시예 4-1>

[106] 상기 실시예 1-1과 모든 조건이 동일하나, 수산화나트륨 대신 소듐 아세테이트를 0.26 mol 넣었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.

- [107] 상기 자성 나노클러스터 콜로이드의 투과 전자 현미경 관찰 사진은 도 5(c), 주사 전자 현미경 관찰 사진은 도 6(c), 결정성 분석 결과는 도 7, 포화 자화율은 도 8, 금속 이온 함유량을 분석한 결과는 도 9(a)에 나타나있다. 도 5(c)에서 볼 수 있듯이, 본 실시예에 의한 자성 나노클러스터는 지름이 약 100nm인 것이 확인되었다.
- [108] <실시예 4-2>
- [109] 상기 실시예 4-1과 모든 조건이 동일하나, 물의 첨가량을 28.6g 로 바꾸었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.
- [110] <실시예 4-3>
- [111] 상기 실시예 4-2와 모든 조건이 동일하나, 소듐 아세테이트를 첨가량을 0.78mol 로 바꾸었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.
- [112]
- [113] <실시예 5>
- [114] <실시예 5-1>
- [115] 상기 실시예 1-1과 모든 조건이 동일하나, 수산화나트륨 대신 소듐 아크릴레이트를 0.26mol 넣었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.
- [116] <실시예 5-2>
- [117] 상기 실시예 5-1과 모든 조건이 동일하나, 물의 첨가량을 28.6g 바꾸어 넣었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.
- [118] <실시예 5-3>
- [119] 상기 실시예 5-2와 모든 조건이 동일하나, 소듐 아크릴레이트의 첨가량을 0.78mol 로 바꾸었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.
- [120]
- [121] <실시예 6>
- [122] <실시예 6-1>
- [123] 상기 실시예 1-1과 모든 조건이 동일하나, 수산화나트륨 대신 소듐 벤조에이트를 0.26mol 넣었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.
- [124] <실시예 6-2>
- [125] 상기 실시예 6-1과 모든 조건이 동일하나, 물의 첨가량을 28.6g 바꾸어 넣었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.
- [126] <실시예 6-3>
- [127] 상기 실시예 6-2와 모든 조건이 동일하나, 소듐 벤조에이트의 첨가량을 0.78mol 로 바꾸었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.
- [128] 상기 자성 나노클러스터 콜로이드의 투과 전자 현미경 관찰 사진은 도 5(d), 주사 전자 현미경 관찰 사진은 도 6(d), 포화 자화율은 도 8에 나타나 있다. 도 5(d)에서 볼 수 있듯이, 본 실시예에 의한 자성 나노클러스터는 지름이 약 200nm인 것이 확인되었다.
- [129]

[130] <실시예 7>

[131] <실시예 7-1>

[132] 상기 실시예 1-1과 모든 조건이 동일하나, 수산화나트륨 대신 소듐 피루베이트를 0.26mol 넣었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.

[133] <실시예 7-2>

[134] 상기 실시예 7-1과 모든 조건이 동일하나, 물의 첨가량을 28.6g 로 바꾸었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.

[135] <실시예 7-3>

[136] 상기 실시예 7-2와 모든 조건이 동일하나, 소듐 피루베이트의 첨가량을 0.78mol 로 바꾸었다. 반응이 완료된 후 검은색의 침전물을 얻었다.

[137]

[138] <실시예 8> 망간이 함유된 자성 나노클러스터의 제조

[139] <실시예 8-1>

[140] 유기용매로써 500mL 에틸렌 글라이콜에 자성 선구물질로써 0.05mol 염화철 수화물 및 금속 선구물질로써 0.025mol 염화망간 수화물, 유기 리간드로써 0.26mol 소듐 아크릴레이트 및 14.3g 물을 넣고 100°C에서 용해하였다. 300°C의 고온에서 이 용액을 환류하고, 반응이 완료된 후 침전물인 자성 나노클러스터가 분산된 콜로이드 분산액을 얻었다. 제조된 자성 나노클러스터 콜로이드 분산액을 원심 분리기를 이용하여 4,000rpm에서 30분 동안 원심 분리한 다음, 에탄올과 물로 세척함으로써 정제하여 자성 나노클러스터를 회수하였다.

[141] 상기 자성 나노클러스터의 금속 이온 함유량을 분석한 결과는 도 8(b)에 나타나있다.

[142] <실시예 8-2>

[143] 상기 실시예 8-1과 모든 조건이 동일하나, 물의 첨가량을 28.6g 로 바꾸었다.

[144] <실시예 8-3>

[145] 상기 실시예 8-2와 모든 조건이 동일하나, 수산화나트륨을 0.78mol 넣었다.

[146]

[147] <실시예 9>코발트가 함유된 자성 나노클러스터의 제조

[148] <실시예 9-1>

[149] 상기 실시예 8-1과 모든 조건이 동일하나, 금속 선구물질로 염화망간 대신 염화코발트 수화물 0.025mol을 넣었다.

[150] <실시예 9-2>

[151] 상기 실시예 9-1과 모든 조건이 동일하나, 물의 첨가량을 28.6g 로 바꾸었다.

[152] <실시예 9-3>

[153] 상기 실시예 9-2와 모든 조건이 동일하나, 소듐아세테이트를 0.78mol 넣었다.

[154] 상기 자성 나노클러스터의 금속 이온 함유량을 분석한 결과는 도 8(c)에 나타나있다.

[155]

- [156] <실시예 10> 아연이 함유된 자성 나노클러스터의 제조
- [157] <실시예 10-1>
- [158] 상기 실시예 8-1과 모든 조건이 동일하나, 금속 선구물질로 염화망간 대신 염화아연 수화물 0.025mol을 넣었다.
- [159] <실시예 10-2>
- [160] 상기 실시예 10-1과 모든 조건이 동일하나, 물의 첨가량을 28.6g 로 바꾸었다.
- [161] 상기 자성 나노클러스터의 금속 이온 함유량을 분석한 결과는 도 8(d)에 나타나있다.
- [162] <실시예 10-3>
- [163] 상기 실시예 10-2와 모든 조건이 동일하나, 소듐피루베이트를 0.78mol 넣었다.

청구범위

[청구항 1]

(a) 자성 선구물질 및 유기 리간드가 용매와 혼합된 상태에서 상기 자성 선구물질 간에 축합 반응이 진행되어 자성 화합물이 형성되는 단계;
 (b) 상기 자성 화합물을 제1 가열하여 복수개의 자성 입자가 형성되는 단계; 및
 (c) 상기 복수개의 자성 입자를 제2 가열하여 상기 복수개의 자성 입자가 서로 응집된 자성 클러스터가 형성되는 단계;
 를 포함하며,
 상기 자성 클러스터가 콜로이드 상태로 상기 용매에 분산된 자성 클러스터 콜로이드가 형성되는 것을 특징으로 하는 자성 클러스터 콜로이드의 제조방법.

[청구항 2]

제1항에 있어서,
 상기 (a) 단계에서의 상기 자성 선구물질은 금속 니트레이트 계열의 화합물, 금속 설페이트 계열의 화합물, 금속 플루오르아세토아세테이트 계열의 화합물, 금속 할라이드(MaXb , $\text{M}=\text{Cr, Ni, Ti, Zr, Fe, Co, Zn, Gd, Ta, Nb, Pt, Au, Mg, Mn, Pd, Sr, Ag, Ba, Cu, W, Mo, Sn, Pb}$, $\text{X}=\text{F, Cl, Br, I}$, $0 < a \leq 5$, $0 < b \leq 5$) 계열의 화합물, 금속 클로로레이트 계열의 화합물, 금속 셀파메이트 계열의 화합물, 금속 스티어레이트 계열의 화합물 및 유기 금속 계열의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자성 클러스터 콜로이드의 제조방법.

[청구항 3]

제1항에 있어서,
 상기 (a) 단계에서의 상기 유기 리간드는 알킬 트라이메틸암모늄 할라이드 계열의 양이온 리간드, 알킬산, 트라이알킬포스핀, 트라이알킬포스핀 옥사이드, 알킬 아민, 알킬 싸이올 등의 중성 리간드 및 소듐 알킬 설페이트, 소듐 알킬 카복실레이트, 소듐 알킬 포스페이트, 소듐 아세테이트의 음이온 리간드로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 자성 클러스터 콜로이드의 제조방법.

[청구항 4]

제1항에 있어서,
 상기 (a) 단계에서의 상기 용매는 방향족 용매, 헤테로고리 용매, 술록사이드계 용매, 아마이드계 용매, 탄화수소 용매, 에테르계 용매, 폴리머 용매, 이온성 액체 용매, 할로젠 탄화수소 용매, 알콜류 용매, 물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 자성 클러스터 콜로이드의 제조방법.

[청구항 5]

제1항에 있어서,

- 상기 (a) 단계에서 상기 자성 선구물질과 상기 유기 리간드의
몰비를 조절하여 상기 자성 클러스터의 크기를 조절하는 것을
특징으로 하는 자성 클러스터 콜로이드의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 (a) 단계에서 상기 자성 선구물질과 상기 유기 리간드는
1:0.01 내지 1:500의 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 자성
클러스터 콜로이드의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 제1 가열은 30°C 내지 200°C에서 이루어지는 것을 특징으로
하는 자성 클러스터 콜로이드의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 제2 가열은 100°C 내지 350°C에서 이루어지는 것을 특징으로
하는 자성 클러스터 콜로이드의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 (a) 단계에서 금속 할라이드(MaXb , $\text{M}=\text{Cr, Ni, Ti, Zr, Fe, Co, Zn, Gd, Ta, Nb, Pt, Au, Mg, Mn, Pd, Sr, Ag, Ba, Cu, W, Mo, Sn, Pb}$,
 $\text{X}=\text{F, Cl, Br, I}$, $0 < a \leq 5$, $0 < b \leq 5$) 계열의 화합물을 포함하는 금속
선구물질을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자성 클러스터
콜로이드의 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 금속 선구물질은 상기 자성 선구물질 100 중량부당 0.1
중량부 내지 99 중량부가 첨가되는 것을 특징으로 하는 자성
클러스터 콜로이드의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조되는
것을 특징으로 하는 자성 클러스터 콜로이드.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 복수개의 자성 입자는 각각 1nm 내지 100nm의 지름을 갖는
나노 입자를 포함하며, 상기 자성 클러스터는 상기 복수개의 자성
입자가 응집되어 10nm 내지 1000nm의 지름을 갖는 것을 특징으로
하는 자성 클러스터 콜로이드.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 자성 클러스터는 하기 일반식 1 내지 4 중 어느 하나로
표시되는 것을 특징으로 하는 자성 클러스터 콜로이드.
일반식 1
 M (M 은 자성을 띠는 금속 원자 또는 이들의 합금)
일반식 2
 MaOb ($0 < a \leq 20$, $0 < b \leq 20$, M 은 자성을 띠는 금속 원자 또는 이들의
합금)

일반식 3

McM'd ($0 < c \leq 20$, $0 < d \leq 20$, M은 자성을 띠는 금속 원자 또는 이들의 합금; M'는 2족 원소, 전이 금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 란타늄족 원소, 악티늄족 원소로 구성된 군으로부터 선택되는 원소)

일반식 4

MaM'eOb ($0 < a \leq 20$, $0 < e \leq 20$, $0 < b \leq 20$, M은 자성을 띠는 금속 원자 또는 이들의 합금; M'는 2족 원소, 전이 금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 란타늄족 원소, 악티늄족 원소로 구성된 군으로부터 선택되는 원소)

[청구항 14]

제11항에 있어서,

상기 자성 클러스터 콜로이드는, 상자성, 반자성, 강자성, 반강자성, 페리자성 및 초상자성의 자기적 특성 중 선택되는 하나 이상의 자기적 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 자성 클러스터 콜로이드.

[청구항 15]

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된 자성 클러스터 콜로이드를 유효 성분으로 하는 것을 특징으로 하는 조성물.

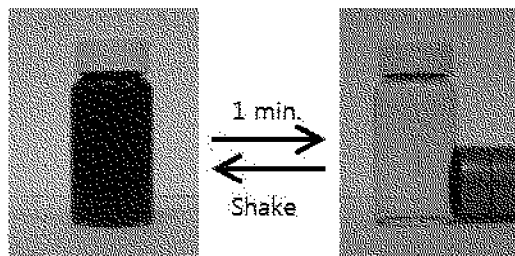
[청구항 16]

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항의 자성 클러스터 콜로이드를 유효 성분으로 하는 것을 특징으로 하는 조성물.

[Fig. 1]

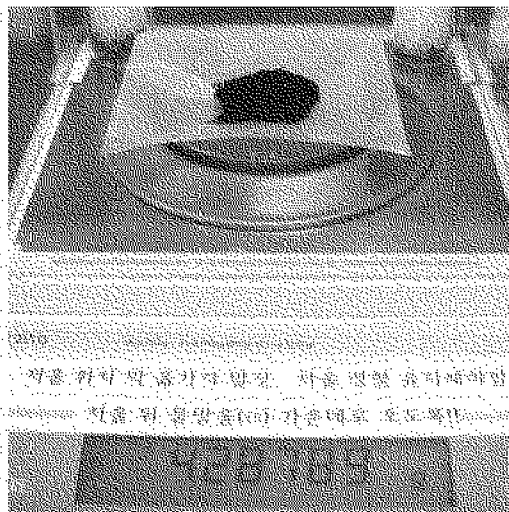


[Fig. 2]



[Fig. 3]

(a)



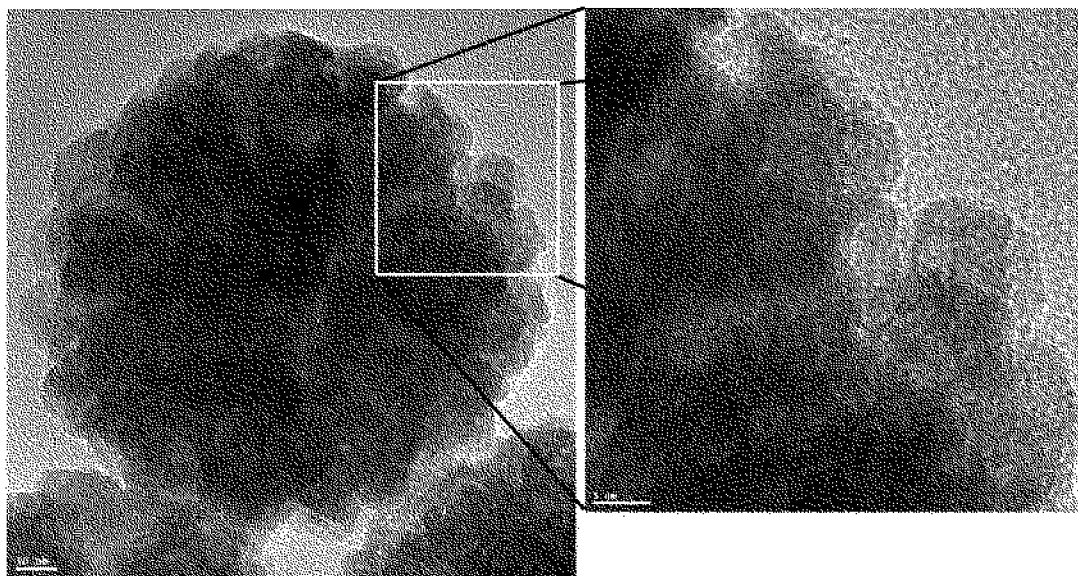
(b)

참고문헌 1	참고문헌 2	실시예
0.386g	0.031g	4.288g

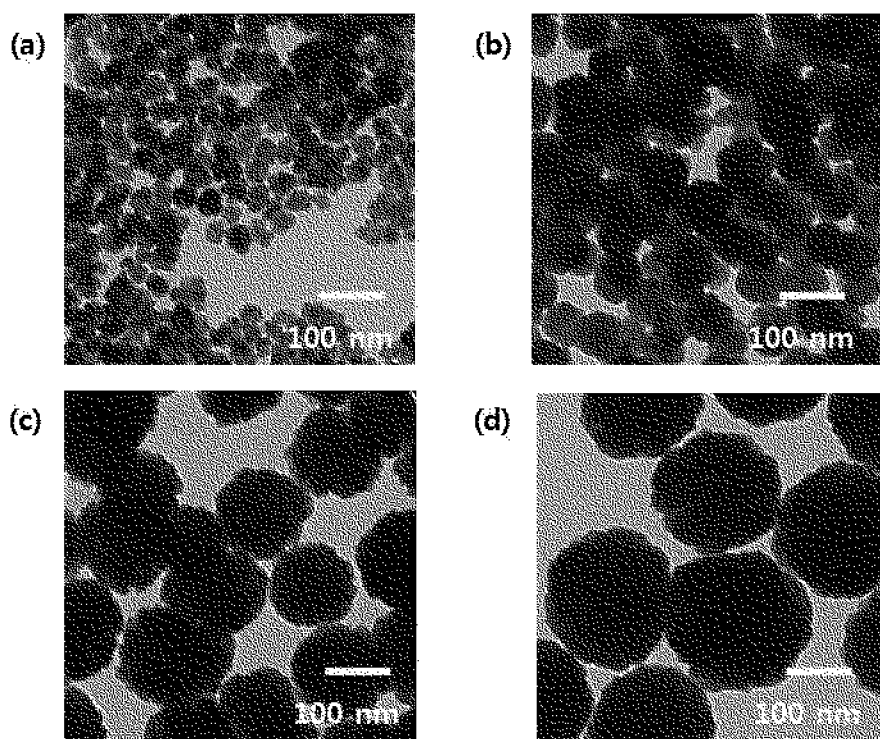
[1] Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 2782.

[2] Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46, 4342.

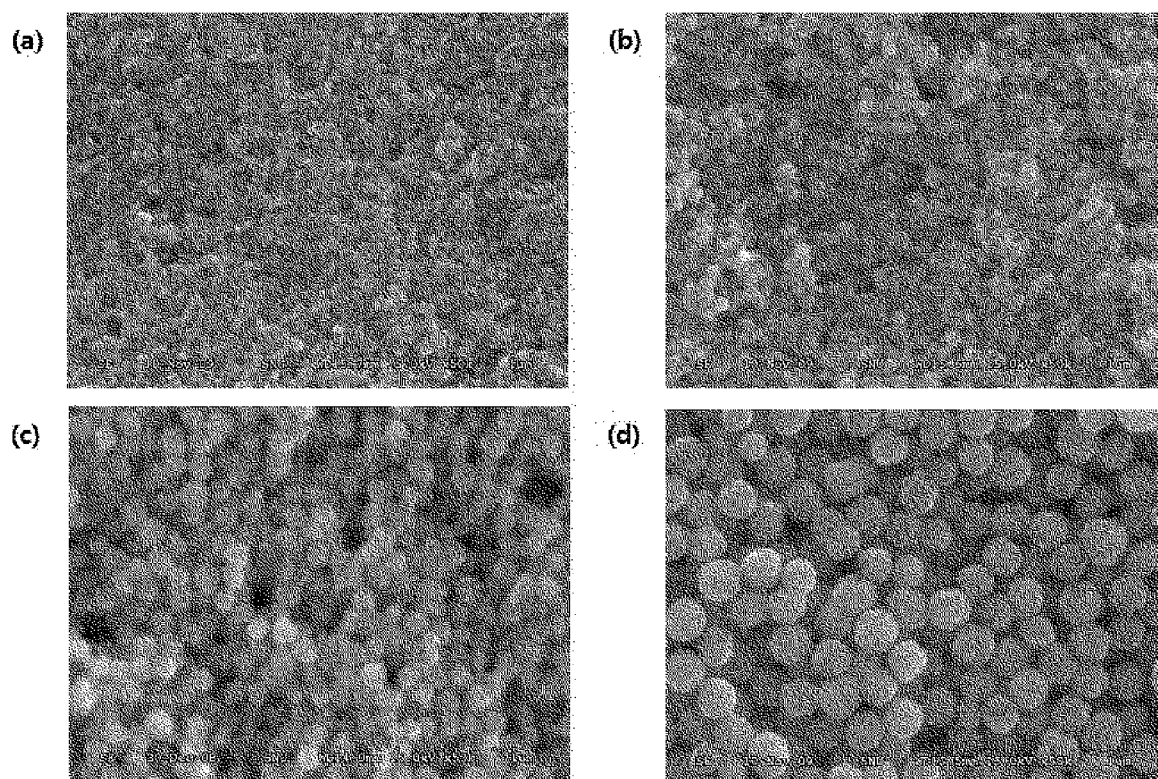
[Fig. 4]



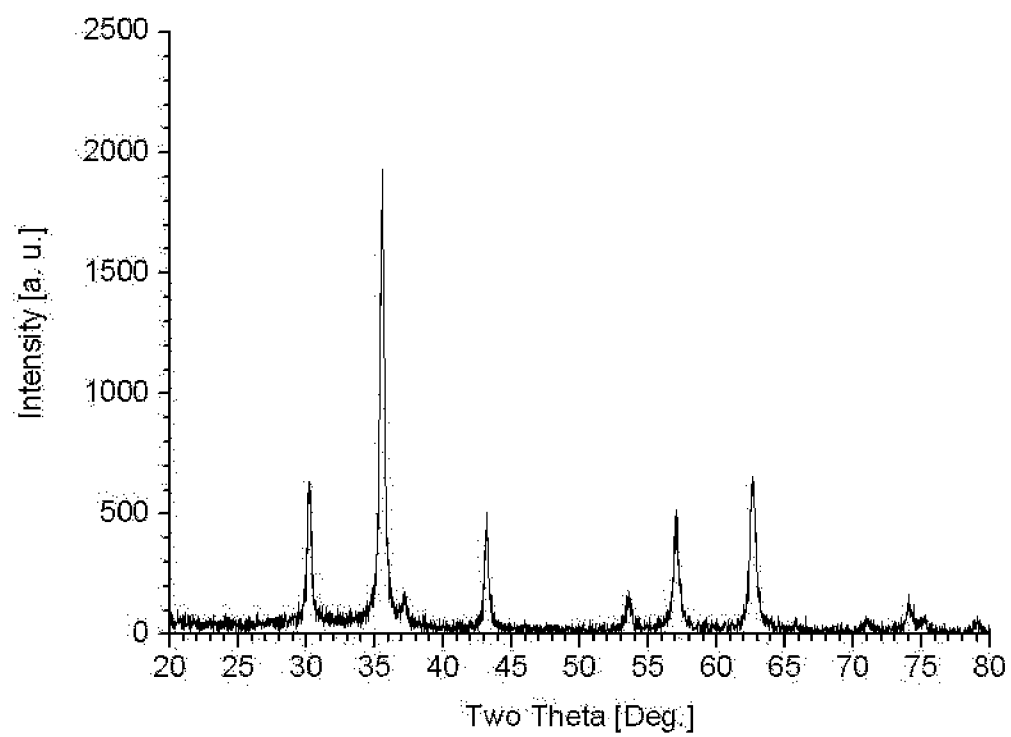
[Fig. 5]



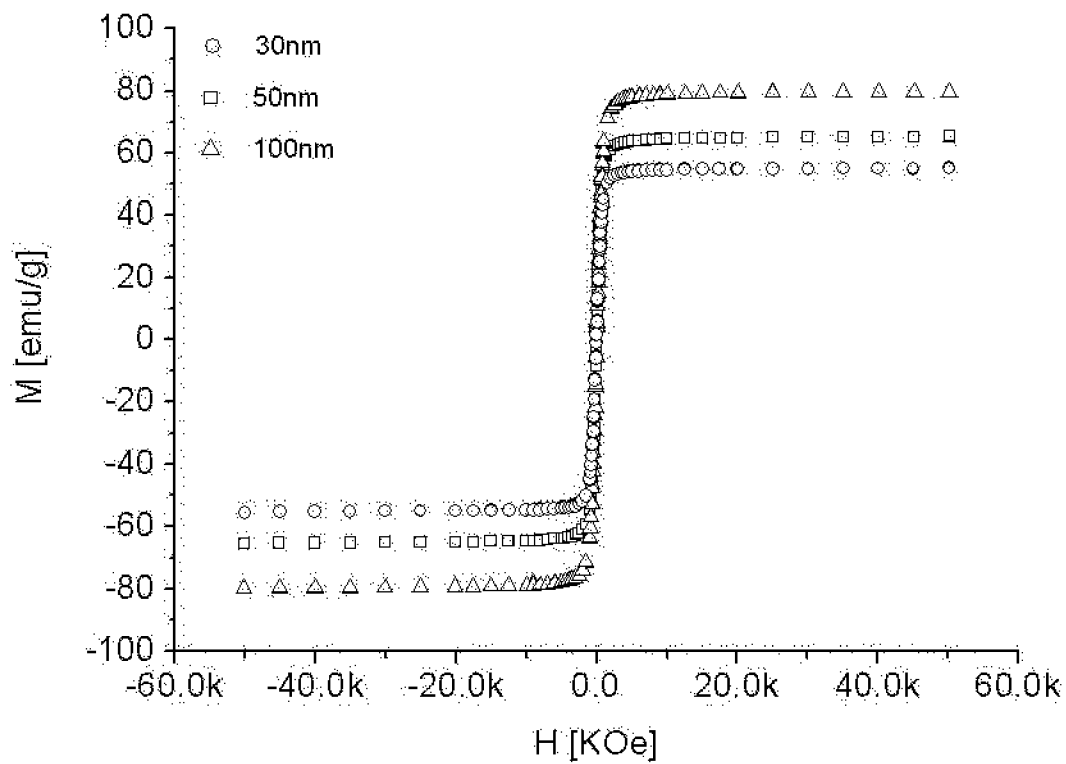
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]

