



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년06월28일

(11) 등록번호 10-2413767

(24) 등록일자 2022년06월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B22F 1/00 (2022.01)

(52) CPC특허분류

B22F 1/17 (2022.01)

B22F 2301/255 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0019297

(22) 출원일자 2021년02월10일

심사청구일자 2021년02월10일

(56) 선행기술조사문헌

JP2016153519 A*

Yue Li et al., "Gold nanorod@iron oxide core-shell ... photocatalytic performance", Nanoscale, Vol. 9, p.3925 (2017).*

H. Zhang et al., "Studies of gold nanorod-iron oxide nanohybrids for immunoassay based on SPR biosensor", Talanta, Vol.125, pp 29-35 (2014).*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이재범

경기도 화성시 동탄순환대로21길 54, 1331-204

찬밴딴

대전광역시 유성구 유성대로822번길 29, 401호 (장대동, 신성빌라)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인오암

전체 청구항 수 : 총 11 항

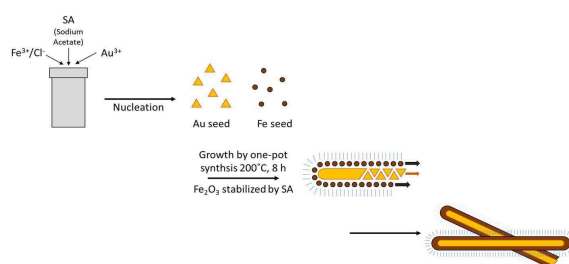
심사관 : 정현진

(54) 발명의 명칭 금-철산화물 코어셸 나노로드 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 금(Au) 나노로드 코어 및 철산화물 셸을 포함하는 금-철산화물 코어셸 나노로드로, 상기 철산화물은 산화철(III)(Fe₂O₃) 및 산화철(II,III)(Fe₃O₄)의 혼합물인 것을 특징으로 하는 금-철산화물 코어셸 나노로드, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B22F 2301/35 (2013.01)

B22F 2304/054 (2013.01)

(72) 발명자

황다정

대전광역시 유성구 유성대로729번길 3, 201호 (장대동, 다올하우스)

원유광

대전광역시 유성구 유성대로822번길 29, 401호 (장대동, 신성빌라)

김영미

대전광역시 중구 평촌로 111, 108동 403호 (태평동, 태평아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711122468
과제번호	2019K1A3A1A18116066
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	한-오스트리아 협력기반조성
연구과제명	무질서한 광-자기 구조에 관한 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2020.08.01 ~ 2022.07.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711114632
과제번호	2019R1A2C2007825
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(유형1-2)중견연구
연구과제명	카이랄성 안정제에 따른 나노구조체의 카이랄성 변동 연구 및 물리/진단센서 응용
기 여 율	1/2
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

금(Au) 나노로드 코어 및 철산화물 셸을 포함하는 금-철산화물 코어셸 나노로드로,
상기 금 나노로드 코어:철산화물 셸의 평균 두께비는 1 : 1.5 내지 2이며,
상기 철산화물은 산화철(III)(Fe_2O_3) 및 산화철(II,III)(Fe_3O_4)의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 금-철산화물 코어셸 나노로드.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 산화철(III)(Fe_2O_3) : 산화철(II,III)(Fe_3O_4)의 중량비는 10:90 내지 90:10인, 금-철산화물 코어셸 나노로드.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,
상기 금 나노로드 코어의 평균 두께는 40 내지 60 nm이고, 철산화물 셸의 평균 두께는 70 내지 100 nm인, 금-철산화물 코어셸 나노로드.

청구항 5

제 1항에 있어서,
상기 금-철산화물 코어셸 나노로드의 평균 종횡비(average aspect ratio)는 10 내지 30인, 금-철산화물 코어셸 나노로드.

청구항 6

원뿔 합성법을 통해 제1항의 금-철산화물 코어셸 나노로드를 제조하기 위한 방법으로,

- 글리콜계 용매에 염화철(III)(FeCl_3) 및 이의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 철전구체를 녹인 제1용액을 제조하는 단계;
- 상기 제1용액에 금전구체 및 안정화제를 녹인 제2용액을 제조하는 단계;
- 상기 제2용액을 교반하여 철 씨드 및 금 씨드가 생성된 제3용액을 제조하는 단계; 및
- 상기 제3용액을 가열 반응시켜 금(Au) 나노로드 코어 및 철산화물 셸을 포함하는 금-철산화물 코어셸 나노로드를 제조하는 단계;를 포함하며,

상기 금 나노로드 코어:철산화물 셸의 평균 두께비는 1 : 1.5 내지 2이고,

상기 철산화물은 산화철(III)(Fe_2O_3) 및 산화철(II,III)(Fe_3O_4)의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 금-철산화물 코어

셀 나노로드의 제조 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 금전구체는 테트라클로로금(III)산(HAuCl_4) 및 이의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인, 금-철산화물 코어셀 나노로드의 제조 방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 글리콜계 용매는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 헥실렌 글리콜 및 1,2 헥사데칸디올로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인, 금-철산화물 코어셀 나노로드의 제조 방법.

청구항 10

제 6항에 있어서,

상기 안정화제는 아세트산나트륨, 아세트산칼슘, 아세트산칼륨 및 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인, 금-철산화물 코어셀 나노로드의 제조 방법.

청구항 11

제 6항에 있어서,

상기 제조 방법은 금전구체 1 몰(mol)에 대하여, 철전구체 3 내지 10 몰 및 안정화제 30 내지 100 몰이 첨가되는 것인, 금-철산화물 코어셀 나노로드의 제조 방법.

청구항 12

제 6항에 있어서,

상기 c)단계의 교반은 15 내지 40℃의 온도에서 0.5 내지 6시간 동안 수행되는 것인, 금-철산화물 코어셀 나노로드의 제조 방법.

청구항 13

제 6항에 있어서,

상기 d)단계의 가열 반응은 200 내지 220℃의 온도에서 5 내지 12시간 동안 수행되는 것인, 금-철산화물 코어셀 나노로드의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금-철산화물 코어셸 나노로드 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노 크기의 마그네토플라즈모닉 나노구조체(magnetoplasmonic nano-material)는 큰 입자들과 다르게 원소 각각의 결합된 기능뿐만 아니라 크기와 모양에 따라 물리화학적으로 달라지는 특이한 성질을 가지기 때문에, 세계적으로 마그네토플라즈모닉 나노구조체의 설계와 합성은 나노분야 과학자들에게 상당한 관심을 받아왔다.

[0003] 예를 들어, 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 백금(Pt)과 같은 플라즈모닉 나노입자가 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 망간(Mn)과 같은 자성 전이 금속과 결합되면 이미징 응용을 위한 혼합 기능을 할 수 있을 뿐만 아니라, 증강된 촉매 효과와 쉬운 재활용성(recyclability)을 얻게 될 수 있다.

[0004] 보다 구체적으로, 금이 코팅된 자성 코어-셸 나노 입자 또는 자성 전이 금속이 코팅된 금 코어-셸 나노 입자를 제조하기 위해 산화철과 금을 융합하는 기술에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0005] 코어-셸 철-금 (Fe@Au) 나노 입자를 제작하기 위해서 몇 가지 방법들이 이용되었다. 예를 들어, 나트륨(Na)이 1-메틸-2-피롤리디논 안에 용해된 FeCl_3 을 환원하고, 계면활성제로 세틸트리메틸암모늄을 이용하는, 역미셀(reverse micelle) 반응을 진행한 다음 다른 용매 안에 용해된 HAuCl_4 의 환원반응을 통해 금을 코팅하는 방법이 있으며, 그 밖의 다른 용매에서도 FeCl_3 을 환원하여 철(Fe) 코어를 제작하기도 한다. 산화철-금 (FeOx@Au)의 코어-셸 구조에서는, 철전구체(precursor)를 열분해 한 후, 금 전구체를 산화시켜 제작하는 방법과 공침법(co-precipitation)에 의해 FeCl_2 - FeCl_3 로부터 핵을 형성한 후, HAuCl_4 를 환원하여 금을 코팅하는 방법들이 알려져 있다.

[0006] 나노 입자의 크기와 크기 분포는 블록킹 온도(blocking temperature), 포화 자화(saturation magnetization), 보자력(coercivity) 같은 변수에 영향을 주며, 이것은 결국 자기 공명 영상과 바이오센서 등의 응용에 영향을 주는 인자로 작용한다.

[0007] 한편, 이에 대한 유사 선행문헌으로는 대한민국 등록특허공보 제10-0759715호가 제시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-0759715호 (2007.09.12)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 플라즈모닉 효과뿐만 아니라 강한 자성까지 가진 마그네토플라즈모닉 특성을 가진 금-철산화물 코어셸 나노로드를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 금 나노막대의 표면에 철산화물이 균일하게 코팅된 코어셸 구조의 금-철산화물 코어셸 나노로드를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 아울러, 원팟(one-pot) 합성법을 통해 매우 간단하게 균일한 형태 및 사이즈를 가지는 금-철산화물 코어셸 나노로드를 합성할 수 있는 금-철산화물 코어셸 나노로드의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 다만 상기 목적은 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 금(Au) 나노로드 코어 및 철산화물 셸을 포함하는 금-철산화물 코어셸 나노로드로, 상기 철산화물은 산화철(III)(Fe_2O_3) 및 산화철(II,III)(Fe_3O_4)의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 금-철산화물 코어셸 나노로드에 관한 것이다.

- [0014] 상기 일 양태에 있어, 상기 산화철(III)(Fe_2O_3) : 산화철(II,III)(Fe_3O_4)의 중량비는 10:90 내지 90:10일 수 있다.
- [0015] 상기 일 양태에 있어, 상기 금 나노로드 코어:철산화물 셸의 평균 두께비는 1 : 1 내지 3일 수 있다.
- [0016] 상기 일 양태에 있어, 상기 금 나노로드 코어의 평균 두께는 40 내지 60 nm이고, 철산화물 셸의 평균 두께는 70 내지 100 nm일 수 있다.
- [0017] 상기 일 양태에 있어, 상기 금-철산화물 코어셸 나노로드의 평균 종횡비(average aspect ratio)는 10 내지 30일 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 a) 글리콜계 용매에 철전구체를 녹인 제1용액을 제조하는 단계; b) 상기 제1용액에 금전구체 및 안정화제를 녹인 제2용액을 제조하는 단계; c) 상기 제2용액을 교반하여 철 씨드 및 금 씨드가 생성된 제3용액을 제조하는 단계; 및 d) 상기 제3용액을 가열 반응시켜 금(Au) 나노로드 코어 및 철산화물 셸을 포함하는 금-철산화물 코어셸 나노로드를 제조하는 단계;를 포함하며, 상기 철산화물은 산화철(III)(Fe_2O_3) 및 산화철(II,III)(Fe_3O_4)의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 금-철산화물 코어셸 나노로드의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0019] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 철전구체는 염화철(III)(FeCl_3) 및 이의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인, 금-철산화물 코어셸 나노로드의 제조 방법일 수 있다.
- [0020] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 금전구체는 테트라클로로금(III)산(HAuCl_4) 및 이의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0021] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 글리콜계 용매는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 헥실렌 글리콜 및 1,2 헥사데칸디올로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0022] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 안정화제는 아세트산나트륨, 아세트산칼슘, 아세트산칼륨 및 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0023] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 제조 방법은 금전구체 1 몰(mol)에 대하여, 철전구체 3 내지 10 몰 및 안정화제 30 내지 100 몰이 첨가되는 것일 수 있다.
- [0024] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 c)단계의 교반은 15 내지 40℃의 온도에서 0.5 내지 6시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0025] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 d)단계의 가열 반응은 200 내지 220℃의 온도에서 5 내지 12시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따른 금-철산화물 코어셸 나노로드는 금 나노로드 코어 및 철산화물 셸을 포함함에 따라 금 나노로드에 의한 플라즈모닉 특성과 철산화물에 의한 자기 특성을 모두 가진 마그네토플라즈모닉 특성을 가질 수 있으며, 특히, 철산화물이 산화철(III)(Fe_2O_3) 및 산화철(II,III)(Fe_3O_4)의 혼합물로 구성됨에 따라 빠른 자기 회수가 가능한 산화철(II,III)(Fe_3O_4)의 특성과 최적의 밴드갭(band gap)으로 인해 가시광 영역에서 광촉매 활성을 제공하는 산화철(III)(Fe_2O_3)의 특성을 모두 확보할 수 있다는 장점이 있다.
- [0027] 아울러, 본 발명에 따른 금-철산화물 코어셸 나노로드의 제조 방법은 기존의 다단계 합성법이 아닌 원팟(one pot) 합성법을 통해 금(Au) 나노로드 코어의 표면에 철산화물 셸이 균일한 두께로 코팅된 코어-셸 구조의 나노로드를 용이하게 합성할 수 있다는 장점이 있으며, 이에 따라 금-철산화물 코어셸 나노로드의 대량 생산이 가능할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 일 예에 따른 금-철산화물 코어셸 나노로드의 제조 방법을 간략하게 도시한 것이다.
- 도 2는 실시예 1에 따라 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 주사전자현미경(SEM) 이미지(a)와 투과전자현미

경(TEM) 이미지(b 및 c)이다.

도 3은 네오디뮴 영구 자석으로 수성 현탁액에서 금-철산화물 코어셸 나노로드를 수집하는 것을 촬영한 실사진이다.

도 4는 실시예 1에 따라 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 X선 광전자 분광(XPS) 스펙트럼이다.

도 5는 실시예 1에 따라 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 X선 광전자 분광(XPS) 스펙트럼의 일부 영역(결합 에너지 700 내지 740 eV 영역)을 확대한 것이다.

도 6은 반응온도를 달리하여 각각 제조된 금-철산화물 코어셸 복합체의 SEM 이미지이다.

도 7은 반응온도를 달리하여 각각 제조된 금-철산화물 코어셸 복합체의 X선 회절(XRD) 패턴이다.

도 8은 반응시간을 달리하여 각각 제조된 금-철산화물 코어셸 복합체의 SEM 이미지이다.

도 9는 반응시간을 달리하여 각각 제조된 금-철산화물 코어셸 복합체의 XRD 패턴이다.

도 10은 실시예 1 및 실시예 4 내지 8에 따라 각각 제조된 금-철산화물 코어셸 복합체의 SEM 이미지이다.

도 11은 실시예 1에 따라 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 로다민 염료의 분해 촉매 활성을 조사한 실사진과 촉매 작용 메커니즘을 도시한 것이다.

도 12는 로다민 B의 분해에 대한 시간에 따른 UV-가시광선 스펙트럼(a) 및 $\ln(C_0/C_t)$ 플롯(b)과, 로다민 6G의 분해에 대한 시간에 따른 UV-가시광선 스펙트럼(c) 및 $\ln(C_0/C_t)$ 플롯(d)이다.

도 13의 a는 자기장 하에서 실시예 1에 따라 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 조립을 제어(assembly)하는 방법을 간략하게 나타낸 것으로, 도 13의 b는 자기장 없이 조립되기 전 금-철산화물 코어셸 나노로드의 SEM 이미지이며, 도 13의 c는 자기장 하에서 조립된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 SEM 이미지이다.

도 14는 도 13에서 조립된 금-철산화물 코어셸 나노로드 필름을 측정 각도를 달리하여 달라지는 색상을 확인한 실사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하 본 발명에 따른 금-철산화물 코어셸 나노로드 및 이의 제조 방법에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0031] 본 발명의 일 양태는 금(Au) 나노로드 코어 및 철산화물 셸을 포함하는 금-철산화물 코어셸 나노로드로, 상기 철산화물은 산화철(III)(Fe_2O_3) 및 산화철(II,III)(Fe_3O_4)의 혼합물인 것을 특징으로 하는 금-철산화물 코어셸 나노로드에 관한 것이다.
- [0032] 이와 같이, 본 발명에 따른 금-철산화물 코어셸 나노로드는 금 나노로드 코어 및 철산화물 셸을 포함함에 따라 금 나노로드에 의한 플라즈모닉 특성과 철산화물에 의한 자기 특성을 모두 가진 마그네토플라즈모닉 특성을 가질 수 있으며, 특히, 철산화물이 산화철(III)(Fe_2O_3) 및 산화철(II,III)(Fe_3O_4)의 혼합물로 구성됨에 따라 빠른 자기 회수가 가능한 산화철(II,III)(Fe_3O_4)의 특성과 최적의 밴드갭(band gap)으로 인해 가시광 영역에서 광촉매 활성을 제공하는 산화철(III)(Fe_2O_3)의 특성을 모두 확보할 수 있다는 장점이 있다.
- [0034] 이하, 본 발명의 일 예에 따른 금-철산화물 코어셸 나노로드에 대하여 보다 상세히 설명한다.
- [0035] 본 발명의 일 예에 따른 금-철산화물 코어셸 나노로드는 금 코어 및 철산화물 셸을 포함할 수 있다. 도 2를 참조하면, 상기 금 나노로드 코어:철산화물 셸의 평균 두께비는 1 : 1 내지 3일 수 있으며, 보다 좋게는 1 : 1.5 내지 2일 수 있다. 이와 같은 범위에서 강한 자성 특성 및 플라즈모닉 특성을 모두 가진 마그네토플라즈모닉 특성을 확보할 수 있다. 구체적인 일 예시로, 상기 금 나노로드 코어의 평균 두께는 40 내지 60 nm이고, 철산화물

셀의 평균 두께는 70 내지 100 nm일 수 있으며, 보다 좋게는 금 나노로드 코어의 평균 두께는 45 내지 55 nm이고, 철산화물 셀의 평균 두께는 75 내지 90 nm일 수 있다. 아울러, 상기 금-철산화물 코어셀 나노로드의 평균 종횡비(average aspect ratio)는 10 내지 30일 수 있으며, 보다 좋게는 15 내지 25일 수 있으나, 이는 필요에 따라 달리 조절하여 사용할 수 있음에 따라 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 한편, 전술한 바와 같이, 본 발명의 일 예에 따른 철산화물 셀은 산화철(III)(Fe_2O_3) 및 산화철(II,III)(Fe_3O_4)의 혼합물로 구성될 수 있으며, 구체적인 일 예시로, 상기 산화철(III)(Fe_2O_3) : 산화철(II,III)(Fe_3O_4)의 중량비는 10:90 내지 90:10일 수 있으며, 보다 좋게는 30:70 내지 90:10일 수 있고, 더욱 좋게는 50:50 내지 85:15일 수 있으며, 특히 좋게는 70:30 내지 80:20일 수 있다. 이와 같은 범위에서 빠른 자기 회수가 가능한 산화철(II,III)(Fe_3O_4)의 특성과 최적의 밴드갭(band gap)으로 인해 가시광 영역에서 광촉매 활성을 제공하는 산화철(III)(Fe_2O_3)의 특성을 모두 확보할 수 있다는 장점이 있다.

[0037] 나아가, 이와 같은 금-철산화물 코어셀 나노로드는 자성 나노입자의 특성을 유지하는 플라즈모닉 로드 입자의 기능적 특성을 응용 목적에 따라 이용할 수 있으며, 예를 들어 의료 영상, 바이오 센싱 및 테스트 키트 및 고감도 체외 진단 키트, 의료적 진단을 위한 MRI 및 AC 자기장 보조 암 치료와 같은 의료 응용분야 등뿐만 아니라, 촉매 또는 슈퍼 커패시터, 광전기 화학셀(PEC Cell), 바이오-퀀주게이션으로서도 적용이 가능할 수 있다.

[0039] 한편, 본 발명의 다른 일 양태는 전술한 금-철산화물 코어셀 나노로드를 제조하기 위한 방법에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명의 일 예에 따른 금-철산화물 코어셀 나노로드의 제조 방법은 a) 글리콜계 용매에 철전구체를 녹인 제1용액을 제조하는 단계; b) 상기 제1용액에 금전구체 및 안정화제를 녹인 제2용액을 제조하는 단계; c) 상기 제2용액을 교반하여 철 씨드 및 금 씨드가 생성된 제3용액을 제조하는 단계; 및 d) 상기 제3용액을 가열 반응시켜 금(Au) 나노로드 코어 및 철산화물 셀을 포함하는 금-철산화물 코어셀 나노로드를 제조하는 단계;를 포함하며, 상기 철산화물은 산화철(III)(Fe_2O_3) 및 산화철(II,III)(Fe_3O_4)의 혼합물인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0040] 이처럼, 기존의 다단계 합성법이 아닌 원팟(one pot) 합성법을 통해 금(Au) 나노로드 코어의 표면에 철산화물 셀이 균일한 두께로 코팅된 코어-셀 구조의 나노로드를 용이하게 합성할 수 있다는 장점이 있으며, 이에 따라 금-철산화물 코어셀 나노로드의 대량 생산이 가능할 수 있다.

[0041] 먼저, a) 글리콜계 용매에 철전구체를 녹인 제1용액을 제조하는 단계를 수행할 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 철전구체는 염화철(III)(FeCl_3) 및 이의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 이를 철전구체로 사용함으로써 균일한 나노로드 형태의 금-철산화물 코어셀 입자를 제조할 수 있어 좋다. 반면, 다른 종류의 철전구체를 사용할시 나노로드 형태의 금-철산화물 코어셀 입자의 제조가 어렵거나 수득량이 현저하게 저하될 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 글리콜계 용매는 높은 합성 온도에서 분해되지 않으면서 철전구체를 잘 용해시킬 수 있는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 구체적으로 예를 들면 상기 글리콜계 용매는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 헥실렌 글리콜 및 1,2 헥사데칸디올 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는 에틸렌글리콜과 디에틸렌글리콜의 혼합용매를 사용하는 것이 균일한 형태를 가진 금-철산화물 코어셀 나노로드를 효과적으로 제조함에 있어 특히 좋다. 이때 에틸렌글리콜:디에틸렌글리콜의 부피비는 1 : 0.5 내지 2일 수 있으며, 보다 좋게는 1 : 0.8 내지 1.2일 수 있다.

[0044] 나아가, 상기 제1용액의 철전구체 농도는 0.01 내지 1 M일 수 있으며, 보다 좋게는 0.03 내지 0.5 M, 더욱 좋게는 0.05 내지 0.2 M일 수 있다. 이와 같은 범위에서 c)단계 시 철 씨드가 효과적으로 형성되어 금 코어의 표면에 철산화물 셀이 잘 코팅될 수 있으며, 균일한 셀 두께를 가진 코어셀 나노로드를 합성할 수 있다.

[0045] 다음으로, b) 상기 제1용액에 금전구체 및 안정화제를 녹인 제2용액을 제조하는 단계를 수행할 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 금전구체는 테트라클로로금(III)산(HAuCl_4) 및 이의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 상기 안정화제는 아세트산나트륨, 아세트산칼슘, 아세트산칼륨 및 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 이들을 상기 제1용액에 첨가함으로써 원팟 합성법을 통해 금-철산화물 코어셀 나노로드를 효과적으로 제조할 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 안정화제는 아세트산나트륨일 수 있으며, 이를 단독으로 사용할 시 보다 균일한 형태의 금-철산화물 코어셀 나노로드

를 합성할 수 있다.

- [0047] 나아가, 상기 제조 방법은 금전구체 1 몰(mol)에 대하여, 철전구체 3 내지 10 몰 및 안정화제 30 내지 100 몰이 첨가될 수 있으며, 보다 좋게는 철전구체 5 내지 8 몰 및 안정화제 50 내지 70 몰이 첨가될 수 있다. 이와 같은 범위에서 코어셸 구조를 가지며 전술한 두께 및 크기를 만족하는 나노로드를 효과적으로 제조할 수 있다.
- [0048] 다음으로, c) 상기 제2용액을 교반하여 철 씨드 및 금 씨드가 생성된 제3용액을 제조하는 단계를 수행할 수 있다. 구체적인 일 예시로, 상기 c)단계의 교반은 15 내지 40℃의 온도에서 0.5 내지 6시간 동안 수행될 수 있으며, 보다 좋게는 20 내지 30℃의 온도에서 1 내지 3시간 동안 수행될 수 있다. 이와 같은 범위에서 철 씨드 및 금 씨드가 효과적으로 생성될 수 있다. 반면 교반 온도가 40℃를 초과할 시 씨드 생성과 입자의 성장이 동시에 일어날 수 있어 나노로드 외 다양한 형태의 입자가 합성될 수 있어 바람직하지 않으며, 교반 온도가 15℃ 미만 일 시 철 씨드 및 금 씨드의 생성 속도가 너무 늦어질 수 있다.
- [0049] 다음으로, d) 상기 제3용액을 가열 반응시켜 금(Au) 나노로드 코어 및 철산화물 셸을 포함하는 금-철산화물 코어셸 나노로드를 제조하는 단계를 수행할 수 있다. 구체적인 일 예시로, 상기 d)단계의 가열 반응은 200 내지 220℃의 온도에서 5 내지 12시간 동안 수행될 수 있으며, 보다 좋게는 205 내지 215℃의 온도에서 6 내지 10시간 동안 수행될 수 있다. 가열 온도가 200℃ 미만이거나 220℃를 초과할 경우 나노스피어 및 나노플레이트 형상 등 다른 형태의 코어셸 입자가 다량 합성되거나 수율이 크게 저하될 수 있다. 아울러, 가열 시간이 5 시간 미만 일 시 코어셸 나노로드 형태를 완전히 갖추지 못할 수 있으며, 12시간 초과 시에는 다른 형태의 코어셸 입자가 다량 합성될 수 있어 좋지 않다.
- [0050] 이후, 반응 용액을 냉각하여 세척 및 건조하는 단계가 추가적으로 수행될 수 있음은 물론이다.
- [0052] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 금-철산화물 코어셸 나노로드 및 이의 제조 방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0053] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0055] **[실시예 1]**
- [0056] 에틸렌글리콜(EG)과 디에틸렌글리콜(DEG)(1:1 v/v)의 혼합용매 40 ml에 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4 mmol)를 녹여 투명한 노란색의 제1용액을 제조하였다. 상기 제1용액을 격렬하게 교반하면서 아세트산나트륨(35 mmol)과 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.59 mmol)를 첨가하여 제2용액을 제조한 후, 실온(약 25℃)에서 2시간가량 충분히 교반하여 철 씨드 및 금 씨드가 생성된 제3용액(어두운 주황색)을 제조하였다.
- [0057] 다음으로, 상기 제3용액을 오토클레이브(autoclave)로 옮기고, 210℃에서 8시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 반응용액을 실온으로 냉각하고, 생성물을 증류수와 에탄올로 여러 번 세척한 다음 60℃에서 6시간 동안 건조시켜 금-철산화물 코어셸 나노로드를 제조하였다.
- [0058] 도 2는 실시예 1에서 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 주사전자현미경(SEM)이미지(a)와 실시예 1에서 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 투과전자현미경(TEM)이미지(b 및 c)로, 금-철산화물 코어셸 나노로드는 평균 길이 $4.2 \pm 1.6 \mu\text{m}$, 평균 너비 $226 \pm 25 \text{ nm}$ 의 균일한 형태와 크기 분포를 보였으며, 금 코어의 직경은 $51.2 \pm 8.7 \text{ nm}$ 이었고, 종횡비는 19.6 ± 9.1 이었다.
- [0059] 실시예 1에서 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드는 초상 자성 행동을 보였으며, 도 3에 도시된 바와 같이 네오디뮴 영구 자석으로 몇 분의 자화 후 수성 현탁액에서 쉽게 수집 될 수 있었다. VSM(Vibrating Sample Magnetometer) 분석에 따르면, 포화자화(M_s)는 55.0 emu/g이었고, 자기 유지력(M_r) 3.85 emu/g 및 보자력(H_c) 54 Oe로 측정되었다.
- [0060] 도 4는 실시예 1에서 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 X선 광전자 분광(XPS) 스펙트럼으로, 금-철산화물 코어셸 나노로드의 XPS 스펙트럼은 각각 710, 531, 285 및 70 eV에서 결합 에너지를 갖는 Fe2p, 01s, C1s 및 Au4f 고유 피크 클러스터의 존재를 보여주었다. 도 5는 상기 도 4의 XPS 스펙트럼의 결합 에너지 700 내지 740

eV 영역을 확대한 것으로, 710 eV에서 Fe2p_{3/2} 피크는 Fe(II) 및 Fe(III) 형태의 복잡한 피크와 유사하며, 전체 피크 프로파일은 이전에 보고된 Fe₃O₄ 및 γ-Fe₂O₃의 XPS 피크 프로파일과 일치하였다.

[0061] 아울러, 중량 및 분광 광도법(gravimetric and spectrophotometric methods)을 통해 실시예 1에서 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드 50 mg의 원자 구성을 분석하였으며, 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 총 산화철 중 Fe₃O₄ 33.0 중량% 및 Fe₂O₃ 67.0 중량%로 구성됨을 확인할 수 있었다.

표 1

[0062]

		합량 (mg)	중량%
Au		13.30	26.60
Fe	Fe(Ⅱ)	2.87	5.74
	Fe(Ⅲ)	23.21	46.42
O		10.62	21.24
Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ) 중량비		8.09 (중량비)	-
Fe ₃ O ₄		8.61	33.0
Fe ₂ O ₃		17.47	67.0

[0063] 이처럼, 실시예 1에서 제조된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 철산화물 셸은 마그네타이트 Fe₃O₄와 마그헤마이트 γ-Fe₂O₃의 혼합물로 존재하는 것을 명확하게 확인할 수 있었으며, 둘 다 상대적으로 유사한 광학적, 물리적 및 자기적 특성을 가지고 있다는 결론을 내릴 수 있다.

[0065] [실시예 2] 합성 온도를 달리한 금-철산화물 코어셸 나노로드의 합성

[0066] 모든 공정을 실시예 1과 동일하게 진행하되 오토클레이브에서의 반응 온도를 150℃, 180℃, 200℃, 220℃ 및 240℃로 다르게 조절하였다(240℃ 초과에서는 용매의 분해가 일어남).

[0067] 그 결과, 도 6의 SEM 이미지에 도시된 바와 같이, 200~220℃에서 금-철산화물 코어셸 나노로드가 효과적으로 합성되었으며, 특히 실시예 1의 210℃에서 가장 균일하게 금-철산화물 코어셸 나노로드가 합성된 것을 확인할 수 있었다.

[0068] 반면, 150℃에서는 수율이 현저히 떨어졌으며, 180℃ 및 240℃에서는 나노스피어 및 나노플레이트 형상 등 다른 형태의 코어셸 입자가 다량 합성되는 문제가 발생하였다.

[0069] 도 7은 반응 온도를 달리하여 제조된 금-철산화물 코어셸 복합입자의 X선 회절(XRD) 패턴으로, 35.7° 2θ에서 Fe₃O₄의 (311) 격자 피크와 38.3° 2θ에서 Au의 (111) 격자 피크의 비율 차이를 분석하여 보면, 합성 온도가 150℃에서 200℃로 증가했을 때 Fe₃O₄의 회절 피크의 비율도 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 200℃ 이상의 온도에서는 이 두 피크의 비율은 비교적 유사하게 유지되는데, 이는 Au 및 Fe₃O₄의 결정 구성과 구조를 안정화하려면 200℃ 이상의 합성 온도가 필요함을 나타낸다. 따라서 SEM 및 XRD 분석 결과는 210℃가 고도로 단분산된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 합성을 위한 최적 온도임을 시사한다.

[0071] [실시예 3] 합성 시간을 달리한 금-철산화물 코어셸 나노로드의 합성

[0072] 모든 공정을 실시예 1과 동일하게 진행하되 오토클레이브에서의 반응 시간을 0.5, 2, 4, 6 및 16시간으로 다르게 조절하였다.

[0073] 그 결과, 도 8에 도시된 바와 같이, 0.5 및 2 시간 반응 시에는 코어셸 나노로드 형태를 완전히 갖추지 못 하였으며, 16시간 이상 반응 시 다른 형태의 코어셸 입자가 다량 합성되는 문제가 발생하였다.

[0074] 한편, 도 9는 반응 시간을 달리하여 제조된 금-철산화물 코어셸 복합입자의 XRD 패턴으로, 이 역시 반응 시간이 길어짐에 따라 Fe₃O₄의 회절 피크의 비율이 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, 6~8시간 동안 반응을 수행하는 것이 고도로 단분산된 금-철산화물 코어셸 나노로드의 합성을 위한 최적 반응 시간임을 시사한다.

[0076] [실시예 4 내지 8] 철전구체, 용매 및 안정화제를 달리하여 금-철산화물 코어셸 나노로드 합성

[0077] 하기 표 2에 기재된 바와 같이, 철전구체, 용매 및 안정화제의 종류를 달리한 것 되 모든 공정 조건(210℃에서 8시간 동안 오토클레이브 반응)을 실시예 1과 동일하게 진행하여 금-철산화물 코어셸 나노로드를 합성하였다.

표 2

	금전구체	철전구체	안정화제	용매 (부피비)
실시예 1	HAuCl ₄ · 3H ₂ O	FeCl ₃ · 6H ₂ O	아세트산나트륨 35 mmol	EG:DEG=50:50
실시예 4		Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	아세트산나트륨 35 mmol	EG:DEG=50:50
실시예 5		FeCl ₃ · 6H ₂ O	아세트산나트륨 35 mmol + 염화나트륨 10 mmol	EG:DEG=50:50
실시예 6		FeCl ₃ · 6H ₂ O	아세트산나트륨 35 mmol	EG 100
실시예 7		Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	아세트산나트륨 35 mmol	EG 100
실시예 8		FeCl ₃ · 6H ₂ O	아세트산나트륨 35 mmol + 염화나트륨 10 mmol	EG 100

[0079] 그 결과, 도 10에 도시된 바와 같이, 실시예 1의 최종 수득물은 균일한 금-철산화물 코어셸 나노로드 형태를 가진 반면, 철전구체로 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O를 사용한 실시예 4 및 7의 경우 대부분 나노스피어 형태의 코어셸 입자가 합성되었으며, 안정화제로 염화나트륨을 추가하거나, 용매로 에틸렌글리콜을 단독으로 사용한 실시예 5 내지 8의 경우 나노로드 형태의 코어셸 입자가 합성되긴 하였으나 그 외 다른 형태의 입자가 다량 합성되었다.

[0081] [촉매 활성 특성 평가]

[0082] 도 11에 도시된 바와 같이, 금-철산화물 코어셸 나노로드의 로다민 염료 분해를 위한 촉매 활성 조사하였다. 구체적으로, 로다민 B 염료액(RhB)과 로다민 B/과산화수소 혼합 염료액(RhB/H₂O₂) 및 금-철산화물 코어셸 나노로드를 첨가한 시료(RhB/H₂O₂/MagPlas NRs)에 12 시간 동안 가시광선을 조사한 후 로다민 B 염료가 분해되는지를 조사하였다.

[0083] 그 결과, 금-철산화물 코어셸 나노로드가 첨가된 시료는 색상이 투명하게 변한 반면, 로다민 B 염료액(RhB)과 로다민 B/과산화수소 혼합 염료액(RhB/H₂O₂)은 여전히 염료 색상을 띠고 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 금-철산화물 코어셸 나노로드에 의해 펜톤(Fenton) 촉매가 생성되어 로다민 B 염료의 분해를 가속화하였기 때문이다.

[0084] 도 12의 a 및 c는 로다민 염료 중 로다민 B 염료액과 로다민 6G 염료액 각각에 과산화수소 및 금-철산화물 코어셸 나노로드를 첨가한 후 가시광선 조사 시간에 따른 자외선-가시광선(UV-VIS) 스펙트럼을 도시한 것으로, 가시광선 조사 시간이 길어질수록 로다민 B(a)와 로다민 6G(c) 모두에서 흡광도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다.

[0085] 도 12의 b 및 d는 로다민 B 염료액과 로다민 6G 염료액의 로다민 염료 농도 변화 플롯으로, C₀는 초기 로다민 염료의 농도이며, C_t는 시간 t(분)에서 로다민 염료의 농도이다. UV-VIS 스펙트럼에서 본 것과 같이 시간이 지날수록 로다민 B(b)와 로다민 6G(d) 모두 로다민 염료의 농도가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

[0087] [구조 착색 필름 제조]

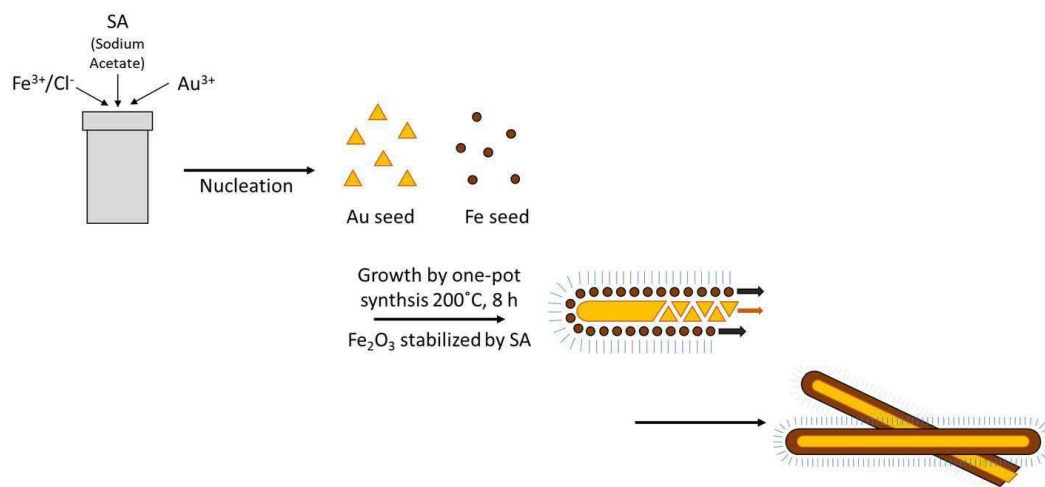
[0088] 도 13 및 14에 도시된 바와 같이, 자기장 하에서 금-철산화물 코어셸 나노로드의 조립을 제어하여 구조 착색 필름을 형성하였으며, 보는 각도에 따라 필름의 색상이 달라지는 것을 확인할 수 있었다.

[0090] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

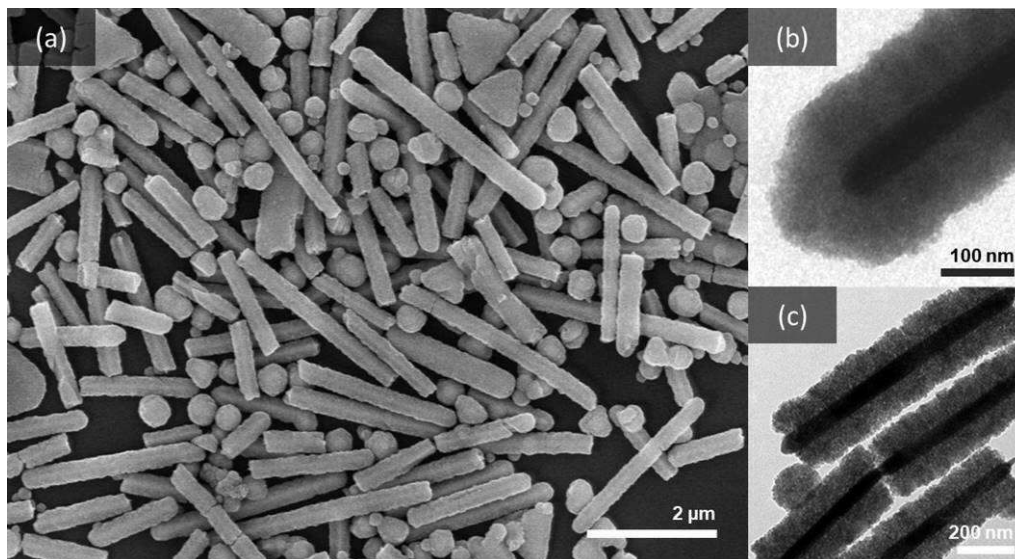
[0091] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

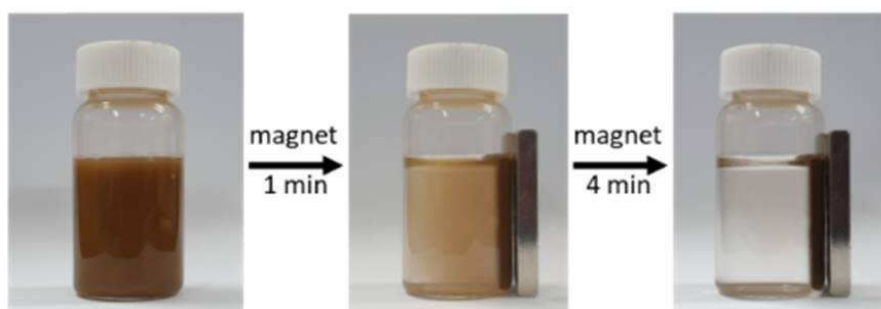
도면1



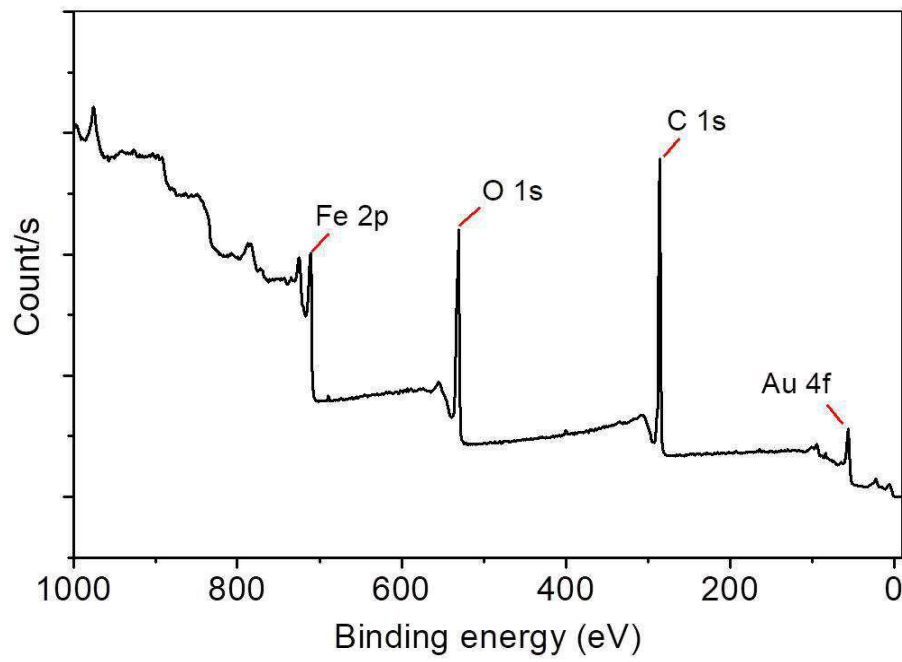
도면2



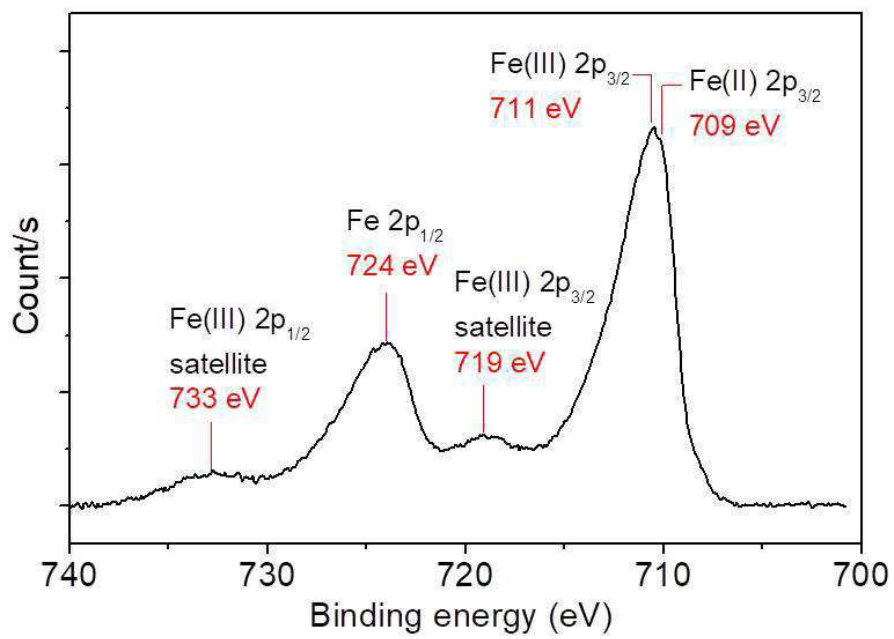
도면3



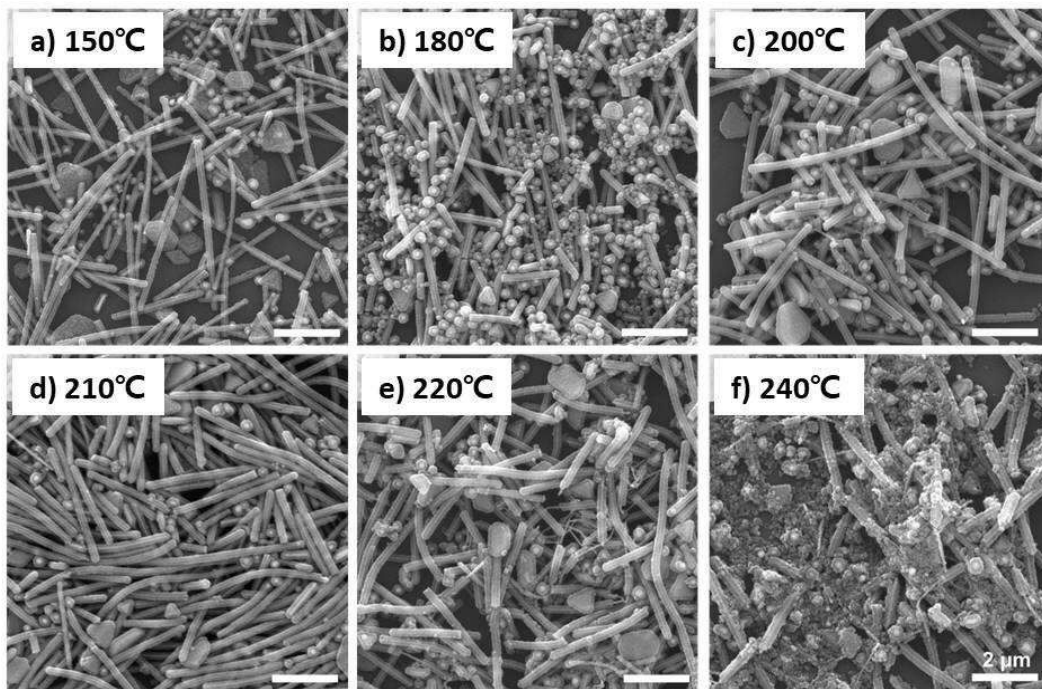
도면4



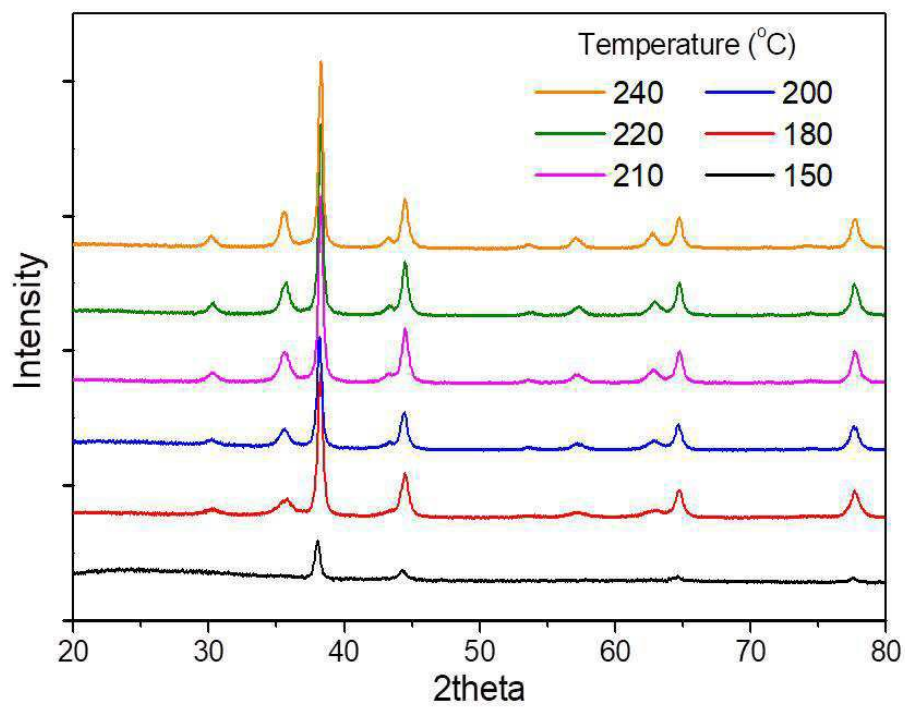
도면5



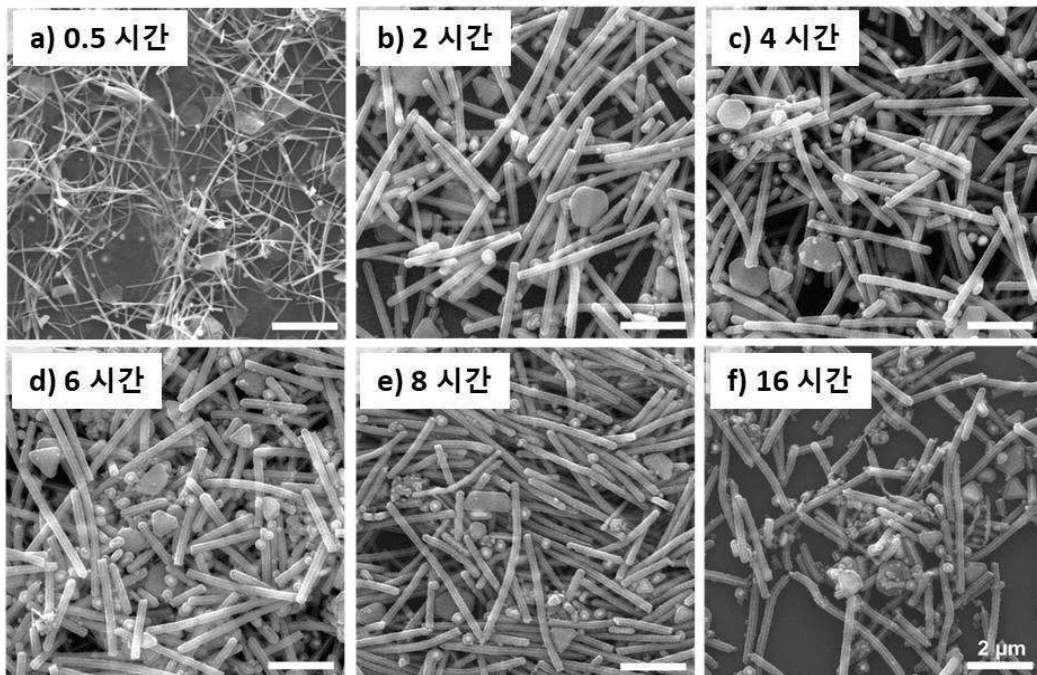
도면6



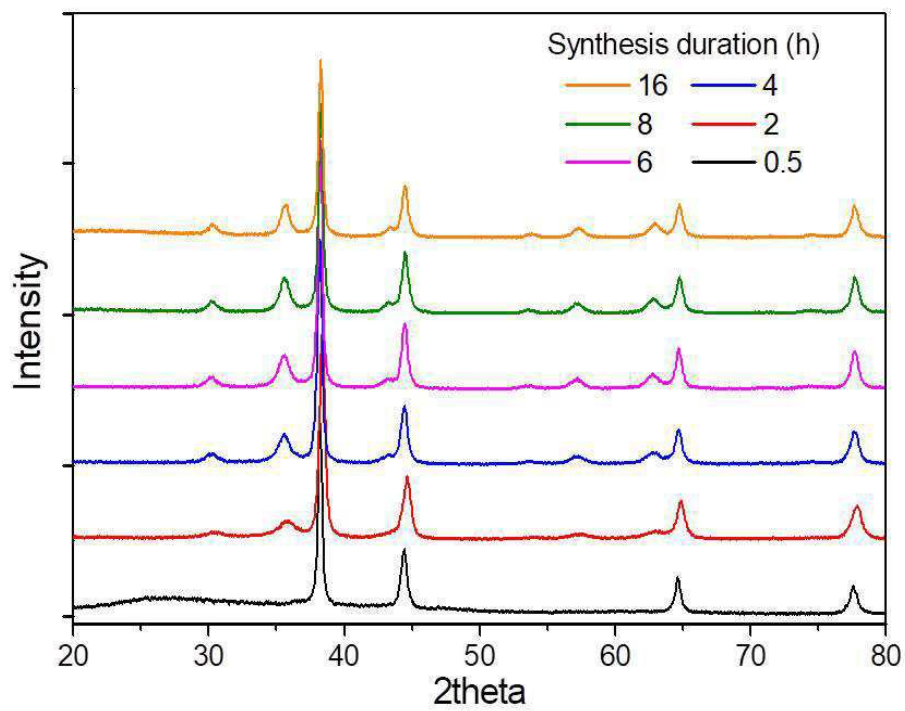
도면7



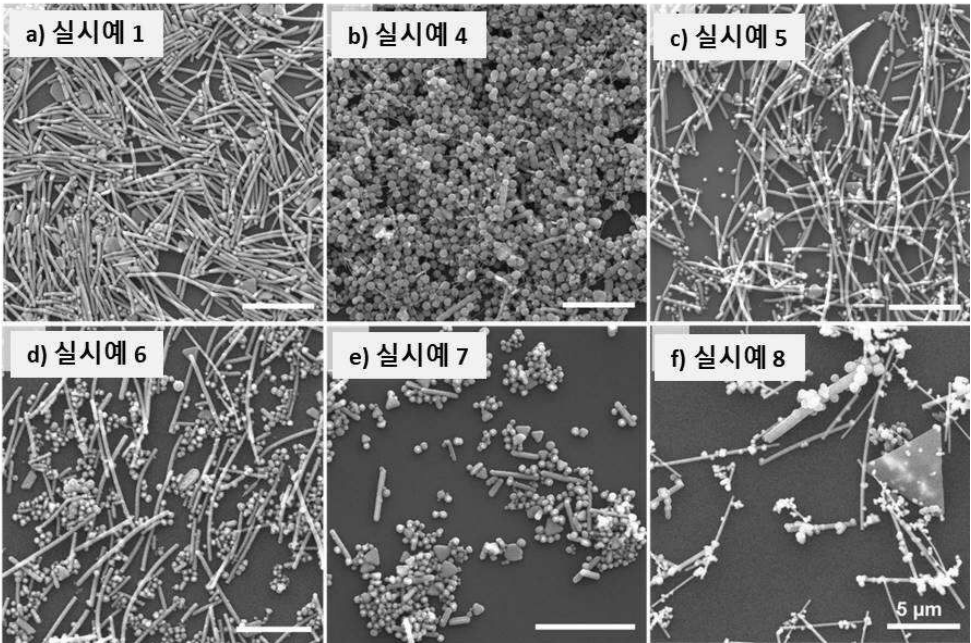
도면8



도면9



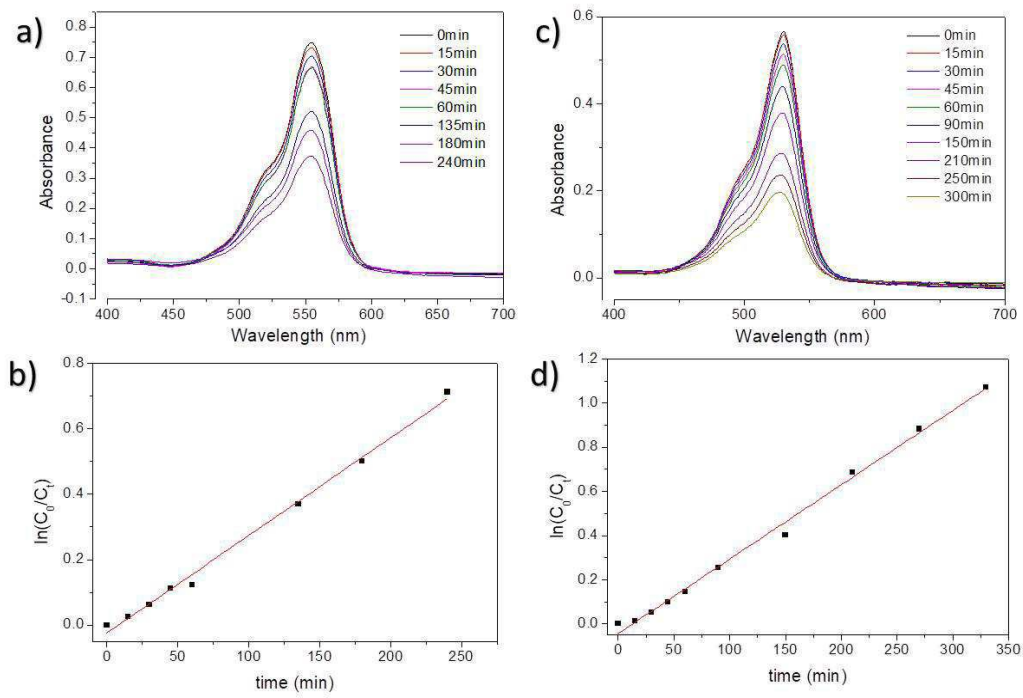
도면10



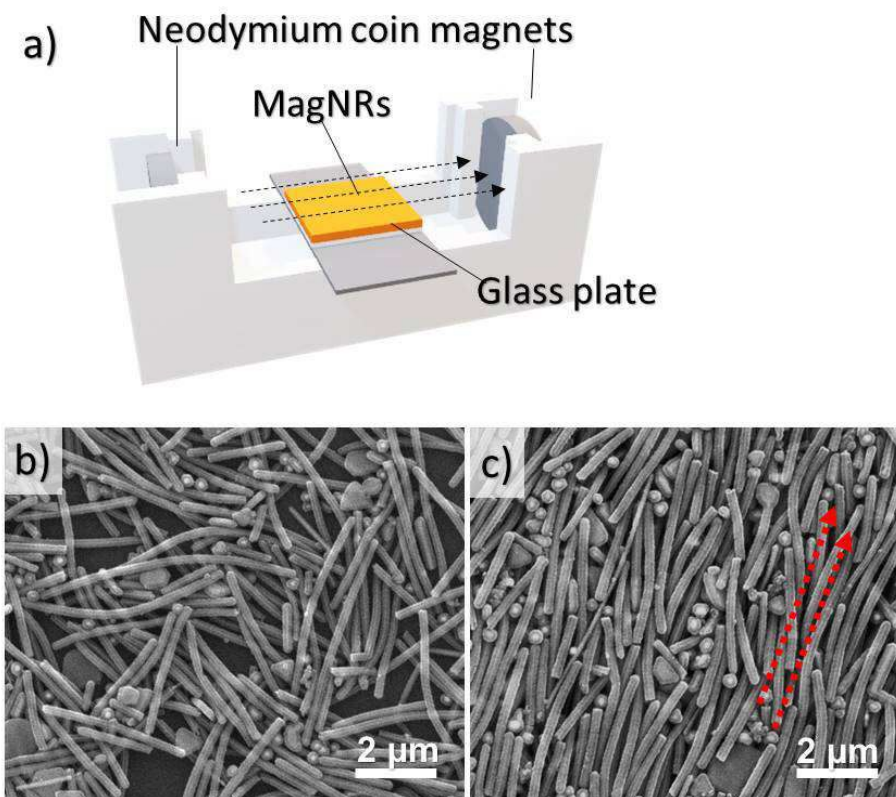
도면11



도면12



도면13



도면14

