



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0097180
(43) 공개일자 2022년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 49/08 (2006.01) C07C 211/01 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01) C07F 7/18 (2006.01)
H01F 1/00 (2006.01) H01F 1/11 (2006.01)
B82Y 15/00 (2017.01) B82Y 25/00 (2017.01)
B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류
C01G 49/08 (2013.01)
C07C 211/01 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0125088

(22) 출원일자 2021년09월17일

심사청구일자 2021년09월17일

(30) 우선권주장
1020200189075 2020년12월31일 대한민국(KR)

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)

(72) 발명자
정연길
경상남도 창원시 성산구 동산로 115, 118동 606호(상남동, 대동아파트)

손정훈
경상남도 김해시 율하1로 90, 603동 603호(율하동, 율상마을모아미래도6단지)

최현희
부산광역시 사하구 감천로139번가길 44-4(감천동)

(74) 대리인
김정수

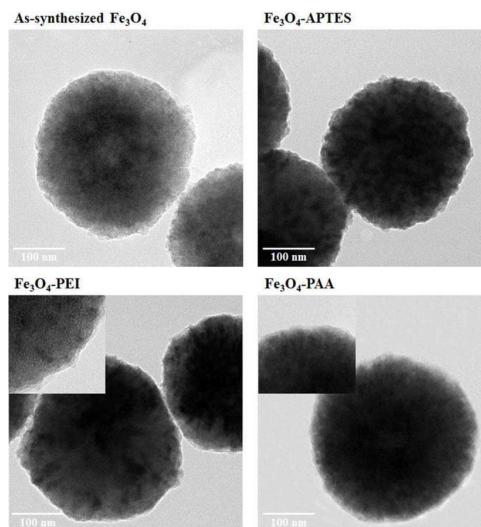
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 킬레이트 리간드가 접합된 자성 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 킬레이트 리간드가 접합된 자성 나노입자

(57) 요약

본 발명은 (a) 마그네타이트(Fe_3O_4) 입자 표면을 개질해 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid, NTA)과 펙타이드 결합을 형성할 수 있는 기능기를 도입하는 단계, 및 (b) 상기 표면에 기능기가 도입된 마그네타이트 입자를 니트릴로트리아세트산과 반응시켜 마그네타이트 입자 표면에 니트릴로트리아세트산을 접합시키는 단계를 포함하는 킬레이트 리간드가 접합된 자성 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 킬레이트 리간드가 접합된 자성 나노입자에 대한 것으로서, 본 발명에 의하면, 마그네타이트(magnetite, Fe_3O_4) 나노입자 표면을, (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) 또는 polyethylenimine (PEI)를 이용해 아미노기 기능화시키거나 polyacrylic acid (PAA)를 이용해 카복실기 기능화시킨 후에 킬레이트 리간드(NTA)를 접합시켜 자성 나노입자를 제조함으로써 종래 기술과 달리 대량 합성이 가능하다는 장점을 가진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 57/04 (2013.01)
C07F 7/1804 (2018.08)
H01F 1/0045 (2013.01)
H01F 1/11 (2013.01)
B82Y 15/00 (2013.01)
B82Y 25/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711113639
과제번호	2018R1A5A6075959
부처명	미래창조과학부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	선도연구센터지원사업
연구과제명	메카트로닉스 융합 부품 소재 연구센터
기 여 율	1/3
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2018.09.01 ~ 2021.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130177
과제번호	2021R1A4A1052059
부처명	미래창조과학부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구실사업
연구과제명	차세대 가스터빈용 코팅 소재 및 공정 원천 핵심기술 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2024.04.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415167893
과제번호	20194030202450
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	에너지인력양성사업
연구과제명	가스터빈 고온부품 고효율화 융복합 연구 및 인력양성 고급트랙
기 여 율	1/3
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2019.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 마그네타이트(Fe_3O_4) 입자 표면을 개질해 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid, NTA)과 펩타이드 결합을 형성할 수 있는 기능기를 도입하는 단계; 및

(b) 상기 표면에 기능기가 도입된 마그네타이트 입자를 니트릴로트리아세트산과 반응시켜 마그네타이트 입자 표면에 니트릴로트리아세트산을 접합시키는 단계;

를 포함하는 킬레이트 리간드가 접합된 자성 나노입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)에서,

마그네타이트(Fe_3O_4) 입자 표면을 (3-아미노프로필)트리에톡시실란(APTES)으로 개질해 아미노기를 도입하고 글루타르알데히드(glutaraldehyde)와 반응시켜 말단에 알데히드기를 형성시키는 것을 특징으로 하는 킬레이트 리간드가 접합된 자성 나노입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)에서,

마그네타이트(Fe_3O_4) 입자 표면을 폴리에틸렌이민(PEI)으로 개질해 아미노기를 도입하고 글루타르알데히드(glutaraldehyde)와 반응시켜 말단에 알데히드기를 형성시키는 것을 특징으로 하는 킬레이트 리간드가 접합된 자성 나노입자의 제조방법.

청구항 4

상기 단계 (a)에서,

마그네타이트(Fe_3O_4) 입자 표면을 폴리아크릴산(PAA)으로 개질해 카르복실기를 도입하는 것을 특징으로 하는 킬레이트 리간드가 접합된 자성 나노입자의 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 킬레이트 리간드가 접합된 자성 나노입자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 표면에 킬레이트 리간드가 부착된 자성 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 킬레이트 리간드가 접합된 자성 나노입자에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 킬레이트(chelate) 기반 센서는 금속 및 화학 검출기, 습도 센서, 바이오 센서 등 환경 및 생물학 분야에서 중요한 역할을 한다.

[0003] 킬레이트 기반 센서에 있어서 금속 이온은 센싱 입자 표면의 킬레이트 리간드에만 부착되어 자극제(stimulator) 역할을 하며, 또한, 센싱 입자는 킬레이트와 금속 이온으로 이루어진 짝에 이차적으로 부착되는 화학 물질에 의

해 자극될 수 있다.

[0004] 이러한 메커니즘은 일반적으로 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid, NTA), 에틸렌디아민디아세테이트(EDDA), 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 등 기능기와 다른 물질에 대한 친화도 서로 다른 킬레이트의 유형에 의해 결정된다.

[0005] 킬레이트 기반 센서의 성능 개선과 센서 입자의 용이한 회수를 위해, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAM}(\text{polyacrylamide})/\text{NTA-Ni}^{2+}$ 등과 같이 킬레이트로 표면 개질된 자성나노입자를 합성하는 방법에 대한 연구가 보고된 바 있으나, 해당 합성 방법 등 종래 기술에 의하면 장시간의 환류(reflux)와 합성 중 비활성 기체 주입 등 복잡한 반응 조건이 요구되어 대량 합성에 부적합하다는 단점을 가진다.

[0006]

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) M.T. Gabr and F.C. Pigge, Dalton T. 45 (2016) 14039-14043.
(비특허문헌 0002) H. Guo, M. Li, S. Tu, and H. Sun, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 322 (2018) 022017.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 종래 기술과 달리 킬레이트로 표면 개질된 자성나노입자의 대량 합성이 가능한 새로운 제조방법 및 이에 의해 제조된 킬레이트 리간드가 접합된 자성 나노입자를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 (a) 마그네타이트(Fe_3O_4) 입자 표면을 개질해 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid, NTA)과 펩타이드 결합을 형성할 수 있는 기능기를 도입하는 단계, 및 (b) 상기 표면에 기능기가 도입된 마그네타이트 입자를 니트릴로트리아세트산과 반응시켜 마그네타이트 입자 표면에 니트릴로트리아세트산을 접합시키는 단계를 포함하는 킬레이트 리간드가 접합된 자성 나노입자의 제조방법을 제안한다.

[0010] 또한, 상기 단계 (a)에서, 마그네타이트(Fe_3O_4) 입자 표면을 (3-아미노프로필)트리에톡시실란(APTES)으로 개질해 아미노기를 도입하고 글루타르알데히드(glutaraldehyde)와 반응시켜 말단에 알데히드기를 형성시키는 것을 특징으로 하는 킬레이트 리간드가 접합된 자성 나노입자의 제조방법을 제안한다.

[0011] 또한, 상기 단계 (a)에서, 마그네타이트(Fe_3O_4) 입자 표면을 폴리에틸렌이민(PEI)으로 개질해 아미노기를 도입하고 글루타르알데히드(glutaraldehyde)와 반응시켜 말단에 알데히드기를 형성시키는 것을 특징으로 하는 킬레이트 리간드가 접합된 자성 나노입자의 제조방법을 제안한다.

[0012] 또한, 상기 단계 (a)에서, 마그네타이트(Fe_3O_4) 입자 표면을 폴리아크릴산(PAA)으로 개질해 카르복실기를 도입하는 것을 특징으로 하는 킬레이트 리간드가 접합된 자성 나노입자의 제조방법을 제안한다.

[0013] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 제조방법에 따라 제조된 킬레이트 리간드가 접합된 자성 나노입자를 제안한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 의하면, 마그네타이트(magnetite, Fe_3O_4) 나노입자 표면을, (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) 또는 polyethylenimine (PEI)를 이용해 아미노기 기능화시키거나 polyacrylic acid (PAA)를 이용해 카르복실기 기능화시킨 후에 킬레이트 리간드(NTA)를 접합시켜 자성 나노입자를 제조함으로써 종래 기술과 달리 대량 합성

이 가능하다는 장점을 가진다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 합성된 상태 그대로의(as-synthesized) Fe_3O_4 및 중간 기능화된(intermediate functionalized) Fe_3O_4 나노입자의 TEM 이미지이다.
- 도 2는 합성된 상태 그대로의(as-synthesized) Fe_3O_4 및 중간 기능화된(intermediate functionalized) Fe_3O_4 나노입자의 FT-IR 스펙트럼이다.
- 도 3는 다양한 유형의 중간 기능화(intermediate functionalization)를 통해 합성된 NTA 접합 Fe_3O_4 나노입자의 화학 구조를 보여주는 모식도이다.
- 도 4는 다양한 유형의 중간 기능화(intermediate functionalization)를 통해 합성된 NTA 접합 Fe_3O_4 나노입자의 FT-IR 이미지이다.
- 도 5는 다양한 유형의 중간 기능화(intermediate functionalization)를 통해 합성된 NTA 접합 Fe_3O_4 나노입자의 TEM 스펙트럼이다.
- 도 6은 합성된 상태 그대로의(as-synthesized) Fe_3O_4 나노입자, 중간 기능화된(intermediate functionalized) Fe_3O_4 나노입자 및 NTA 접합 Fe_3O_4 나노입자의 표면 전하를 측정한 결과이다.
- 도 7은 합성된 상태 그대로의(as-synthesized) Fe_3O_4 나노입자 및 NTA 접합 Fe_3O_4 나노입자의 히스테리시스 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [0017] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0018] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0019] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0020] 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0021] <실시예>

[0022] 1. 중간 기능화된(intermediate functionalized) Fe_3O_4 나노입자 및 NTA 접합 Fe_3O_4 나노입자의 합성

[0023] (1-1) APTES를 사용해 아미노기 기능화한 코어-셸 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 나노입자의 합성

- [0024] 먼저, Fe_3O_4 나노입자는 공지의 in-situ SiO_2 코팅 공정에 따라 합성하였다[G.S. An, S.W. Choi, D.H. Chae, H.S. Lee, H.-J. Kim, Y. Kim, Y.-G. Jung, and S.-C. Choi, Ceram. Int. 43 (2017) 12888-12892.; G.S. An, J.S. Han, J.R. Shin, D.H. Chae, J.U. Hur, H.-Y. Park, Y.-G. Jung, and S.-C. Choi, Ceram. Int. 44 (2018) 12233-12237]

[0025] 450mL 에탄올과 50mL 증류수를 포함하는 혼합 용매에 분산된 Fe_3O_4 나노입자(2g) 용액을 염기성 pH로 조정된 후, (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) 4 wt%의 에탄올계 용액을 적가하였다. 8시간 동안 격렬하게 교반한 후, 아미노기 관능화된 나노입자를 자기장에 의해 수집하고 에탄올과 증류수로 수회 세척하였다.

[0026] **(1-2) PEI를 사용해 아미노기 기능화한 Fe_3O_4 나노입자의 합성**

[0027] Fe_3O_4 나노입자(2g)를 100mL의 증류수와 4 wt%의 polyethylenimine (PEI) 용액에 녹였다. 다음으로, 이 용액을 실온에서 30분 동안 혼합한 후 80℃로 가열한 다음 격렬하게 교반하면서 10시간 동안 반응시키고 실온에 도달할 때까지 냉각시켰다. 얻어진 나노입자는 자기장을 유도하여 수집하고 증류수로 수회 세척한 후 증류수 내에 용액 상태로 보관하였다.

[0028] **(1-3) 아미노기 기능화된 Fe_3O_4 나노입자 표면에 NTA 킬레이트 리간드 형성**

[0029] APTES 및 PEI를 포함하는 아미노기 기능화된 Fe_3O_4 나노입자 총 0.1g을 100mL의 증류수와 함께 용액으로 제조하고 반응 전에 기계적으로 교반하였다. 그런 다음, 글루타르알데히드(glutaraldehyde) 용액을 주입하고 8시간 동안 기계적으로 교반하였다. 자기장을 인가해 입자를 수집하고 증류수로 세척하여 미반응 시약을 제거하고 산성도를 중성으로 조정하였다. 그런 다음, 100mL의 증류수에 재분산하고 Na,Na-Bis(carboxymethyl)-Llysine hydrate (ABNTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 용액과 혼합하였다. 반응은 격렬한 교반 조건하에서 실온에서 24시간 동안 이루어졌다. 마지막으로, 킬레이트 리간드가 부착된 Fe_3O_4 나노입자를 자석을 통해 수집하였다. 그런 다음 세척하고 증류수 내에 용액 상태로 보관하였다.

[0030] **(2) PAA를 이용해 카르복실기 기능화시킨 Fe_3O_4 나노입자의 킬레이트 기능화**

[0031] 증류수로 여러 번 세척한 10g의 Fe_3O_4 나노입자가 포함된 분산용액(300mL)을 제조하고, polyacrylic acid (PAA)는 4 wt%의 100mL 용액으로 제조하였다. 이들 용액을 둥근 바닥 플라스크에서 혼합하고 75℃로 4시간 동안 가열한 후, 실온으로 냉각될 때까지 혼합 용액을 300rpm으로 기계적으로 교반하였다. 다음으로, PAA가 부착된 Fe_3O_4 0.25g을 증류수 100mL에 재분산하고 ABNTA 100mL와 혼합하여 농도 0.1 wt%의 용액을 얻은 후 기계적 교반을 통해 8시간 동안 반응시켰다. 이후 반응된 Fe_3O_4 나노입자를 세척하여 증류수 내에 용액 상태로 보관하였다.

[0032] **2. Fe_3O_4 및 중간 기능화(intermediate functionalized) Fe_3O_4 의 형태 변화**

[0033] 합성된 상태 그대로의(as-synthesized) Fe_3O_4 나노입자, APTES와 PEI로 아미노 기능화된 Fe_3O_4 , PAA로 카르복실기로 기능화된 Fe_3O_4 의 표면과 미세 구조를 조사하기 위해 투과 전자현미경(TEM) 분석을 수행했다(도 1). 합성된 Fe_3O_4 나노입자는 약 300 nm 크기로 관찰되었다. APTES 개질 입자의 크기 및 형태는 합성된 입자와 거의 동일하였다. 그러나, PEI로 기능화된 Fe_3O_4 입자는 대략 300 nm 크기의 반구형 형태인 것으로 드러났다. PEI 처리된 Fe_3O_4 입자의 표면에 3~4 nm 두께의 코팅층이 형성되었다. 이와는 대조적으로, 카르복실기로 기능화하기 위해 PAA 처리된 Fe_3O_4 나노입자는 표면에 5~6 nm 두께의 매끄럽고 불투명한 층이 형성되어 있었다. PAA 처리된 Fe_3O_4 의 코어 크기는 약 320 nm로 합성된 상태의 Fe_3O_4 보다 약간 크며, PEI 처리된 Fe_3O_4 입자와 비교하여 거의 완벽한 구형을 이루고 있었다.

[0034] **3. Fe_3O_4 및 중간 기능화(intermediate functionalized) Fe_3O_4 의 기능기**

[0035] 합성된 상태 그대로의(as-synthesized) Fe_3O_4 , APTES와 PEI를 사용한 아미노기 기능화된 Fe_3O_4 , PAA를 사용한 카르복실기 기능화된 Fe_3O_4 의 FT-IR 스펙트럼을 도 2에 도시하였다. 각 입자에 대해 Fe-O 피크는 약 600 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 표면 개질 후 N-H 굽힘(bending) 결합의 굽힘으로 인해 $1,500 \sim 1,700 \text{ cm}^{-1}$ 에서 두드러진 아민 피크가 관찰되었다. SiO_2 의 축합(condensation)이 APTES의 기능화에 의해 동반되기 때문에 O-H 신장(stretching) 피크와 Si-O-Si 피크가 각각 약 3,000과 $950 \sim 1,250 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다. PEI를 사용한 또 다른 아미노 기능화의 경우, 고분자 탄소 사슬이 입자 표면에 붙어 있음에 따라 C-H 굽힘 피크가 $1,300 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다. 또한,

PEI가 사용된 입자의 스펙트럼에서 1,000 ~ 1,200 및 3,300 ~ 3,500 cm^{-1} 에서 각각 C-N 굽힘 및 N-H 신장 결합이 관찰되었으며, 이 범위는, APTES가 사용된 입자의 스펙트럼에서 O-H 신장 결합 및 Si-O-Si 결합에 따른 강한 피크가 나타나는 범위였다. 약간의 차이가 관찰되었지만, 표면 처리된 두 입자 모두 아민기로 성공적으로 기능화되었음을 확인하였다. 대조적으로, PAA 처리된 입자의 경우, 고분자 탄소 사슬에서 유래한 C-H 굽힘 결합이 1,300 ~ 1,400 cm^{-1} 에서 관찰되었으며, 이는 PEI 처리된 입자와 유사하였다. 현저한 카르복실기 결합이 C=O 및 O-H 신장 결합 각각에 대해 1,600 ~ 1,800 및 3,000 cm^{-1} 에서 발견되었다. O-H 신장 결합은 2,700 ~ 3,300 cm^{-1} 에서 관찰되었으며, 이는 APTES 처리 입자의 범위(3,000 ~ 3,700 cm^{-1})보다 약간 낮았다. O-H 신장 결합에서의 차이를 고려하여 Fe_3O_4 표면에 카르복실기가 성공적으로 부착되었으며 O-H 결합의 대부분은 히드록실기가 아닌 카르복실산에서 유래함을 확인했다.

[0036] **4. Fe_3O_4 의 중간 기능화 과정에 대한 논의**

[0037] 상기 분석 결과로부터 APTES 및 PEI을 이용해 아미노 관능화된 입자에서 차이가 있음이 관찰되었다. APTES의 기능화 메커니즘은 Stober 방법과 유사한 가수분해 및 축합을 기반으로 한다. APTES 처리시 기존의 SiO_2 층을 암모니아 용액으로 식각하고 가수분해 반응을 통해 미반응 수산기를 노출시켰다. 이들 수산기는 APTES와의 축합 지점(condensation site)으로 사용되었으며, 이 기능기는 APTES으로 처리된 Fe_3O_4 의 FT-IR 스펙트럼에서 3,000 ~ 3,700 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 그러나, PEI 및 PAA로 기능화된 Fe_3O_4 에서 분명히 알 수 있듯이, 기능화 프로세스에는 중간층이 포함되지 않았다. 따라서, 이들 전구체는 Fe_3O_4 나노입자의 표면에 직접 부착되었다. 그러나, APTES의 분자 구조로 인해 Si-O-Si 결합이 연속적으로 형성될 수 없었다. 따라서, APTES 처리된 입자의 표면에는 코팅층이 관찰되지 않았다. PEI 및 PAA 처리된 입자의 경우 직접 결합된 탄소 사슬이 Fe_3O_4 나노입자 표면에 불투명한 층을 생성했다.

[0038] **5. Fe_3O_4 의 NTA 접합 및 중간 기능화 과정의 개요**

[0039] 도 3은 Fe_3O_4 나노입자 표면에 대한 NTA 부착 메커니즘과 다양한 방법으로 기능화된 Fe_3O_4 의 화학 구조를 보여준다. NTA 부착 메커니즘은 정전기적 인력을 포함하는 축합 반응을 이용하였기 때문에, 아민의 경우 NTA와의 접합 전에 Fe_3O_4 입자가 글루타르알데히드(glutaraldehyde)와 부착되었다. FT-IR 스펙트럼에서 알 수 있듯이 중간 SiO_2 층 또는 탄소층은 APTES 처리 Fe_3O_4 와 PEI 처리 Fe_3O_4 사이에서 가장 큰 차이를 보였다. 이와 같은 차이는 다른 농도의 활성화 부위, 정전기력 및 글루타르알데히드와의 화학적 친화성으로 인해 글루타르알데히드와의 다른 접합 특성을 유도할 수 있다. 글루타르알데히드는 NTA의 아민기와 또 다른 펩타이드 결합을 형성하여 Ni 및 W와 같은 여러 금속 이온과 결합할 수 있다. 그러나, PAA 처리된 Fe_3O_4 입자에는 아민기와 펩타이드 결합을 형성할 수 있는 카르복실산이 포함되어 있다. 따라서, PAA 처리된 Fe_3O_4 는 NTA와 직접 접합될 수 있으며 가교제(cross-linker)로서 글루타르알데히드가 필요하지 않다.

[0040] **6. NTA 접합 Fe_3O_4 의 형태 변화**

[0041] 다양한 형태의 중간 기능화를 통해 얻은 NTA가 부착된 Fe_3O_4 입자의 FT-IR 스펙트럼을 도 4에 나타내었다. APTES가 부착된 입자와 대조적으로 NTA가 부착된 입자의 스펙트럼에서 강조된 피크가 관찰되었다. 도 2에 도시한 APTES으로 처리한 Fe_3O_4 의 FT-IR 스펙트럼에서도 관찰된 독특한 피크가 600 cm^{-1} (Fe-O)와 1,300 cm^{-1} (C-H)에서도 관찰되었다. 카르복실기의 대표적인 결합인 C=O 피크는 1,500 ~ 1,700 cm^{-1} 에서 N-H 피크와 공존하였다. NTA의 이러한 독특한 피크는 PEI에 NTA가 부착된 입자의 FT-IR 스펙트럼에서도 관찰되었다. 이러한 피크는 PEI가 부착된 Fe_3O_4 나노입자의 스펙트럼과 대조를 이룬다. 일반적으로 NTA 부착된 각 입자의 FTIR 스펙트럼의 차이 대부분은 아미노 기능화 입자의 스펙트럼 차이와 거의 동일함을 알 수 있었다. 이와는 대조적으로, PAA로 카르복실화 반응을 통해 얻은 NTA가 부착된 Fe_3O_4 나노입자는, APTES 및 PEI 처리 입자와 유사하게 1,300 cm^{-1} (C-H), 1,395 ~ 1,440 cm^{-1} (O-H), 1,500 ~ 1,700 cm^{-1} (N-H 및 C=O 공존)에서 두드러진 NTA 피크를 나타냈으나, 그 강도는 APTES 및 PEI 처리 입자보다 낮았다. 또한, O-H 신장 결합은 2,700 ~ 3,300 cm^{-1} (PAA 처리 입자)에서 3,000 ~

3,700 cm^{-1} 로 이동하였다. 아미노 또는 카르복실 기능화 입자와 NTA 결합 입자 사이의 이러한 차이는 NTA가 Fe_3O_4 입자의 표면에 성공적으로 부착되었음을 시사한다.

7. NTA 접합 Fe_3O_4 의 기능기

도 5에서 APTES으로 처리한 Fe_3O_4 입자 상에 부착된 NTA의 TEM 이미지에서 코어-셸(core-shell) 구조는 구형의 Fe_3O_4 코어와 솜털 같은(fluffy) 셸을 관찰할 수 있었다. 코어의 크기는 약 300 nm였으며, 코팅층의 표면은 물결 모양으로 관찰되었다. 그러나, 입자 각각이 개별적으로 코팅되지 않고 덩어리 상태에서 코팅층으로 덮였다. 코팅층의 두께는 15 ~ 30 nm로 측정되었으며, 이는 APTES 처리 입자보다 두꺼운 것으로 나타났다. 대조적으로, PEI 처리된 Fe_3O_4 입자의 이미지에서는 300 nm 크기의 둥근 입자가 다른 작은 입자(크기 150 ~ 250 nm)와 함께 관찰되었다.

이들 입자들은 응집되어 얇은 코팅층(8 ~ 15 nm)으로 연결되었다. PAA 처리된 입자의 경우 코어 Fe_3O_4 입자의 크기는 APTES 및 PEI 처리된 입자와 유사하게 약 300nm로 관찰되었다. 그러나, 다른 샘플과 달리 PAA 처리된 입자는 분리된 상태로 유지되었다. 코팅된 층은 Fe_3O_4 나노입자를 개별적으로 피복했고 약 10 nm의 두께인 것으로 관찰되었다.

8. 다양한 종류의 중간 기능기를 가지는 NTA 접합 Fe_3O_4 의 표면 전하

입자에 미치는 반발력을 분석하기 위해, Fe_3O_4 시료의 각 기능화 단계에서의 표면 전하(surface charge)를 도 6에 도시하였다. 합성된 상태 그대로의 Fe_3O_4 는 안정적인 분산에 충분한 반발력을 생성하기에 부족한 약간의 음전하를 가졌다. 그러나, APTES 처리 후에는 양(+)의 아민기로 인해 표면 전하는 35.4 eV로 증가하였다. 하지만, NTA 접합 후에는 -23.1 eV의 음전하로 바뀌었다. 표면 전하가 33.1eV에서 -28.2eV로 변화된 PEI 처리 입자에 대해서도 유사한 경향이 관찰되었다. 그러나, PAA 처리 후에는 입자 표면에 강한 음전하(-58.7 eV)가 형성되었고 NTA 부착 시 -46.2 eV로 변화하였다.

9. 다양한 종류의 중간 기능기를 가지는 NTA 접합 Fe_3O_4 의 자기적 특성

APTES, PEI, PAA 처리를 통해 합성된 Fe_3O_4 와 NTA가 부착된 샘플의 히스테리시스 곡선은 도 7에 도시하였다. 어떤 히스테리시스 곡선에서도 보자력이나 잔류 자화가 발견되지 않았으며, 각 입자는 상자성 곡선을 나타냈다. 그러나, 합성된 상태 그대로의 Fe_3O_4 의 포화 자화는 120 emu/g으로 가장 높았다. 그 다음은 각각 106 및 98 emu/g의 값을 나타내는 APTES 및 PEI 처리 샘플이 뒤따랐으며, 이들 값은 포화 자화 최대값의 각각 88.3%와 81.7%였다. PAA 처리된 입자는 94 emu/g으로 가장 낮은 값을 나타내어 합성된 상태 그대로의 Fe_3O_4 의 78.3%였다.

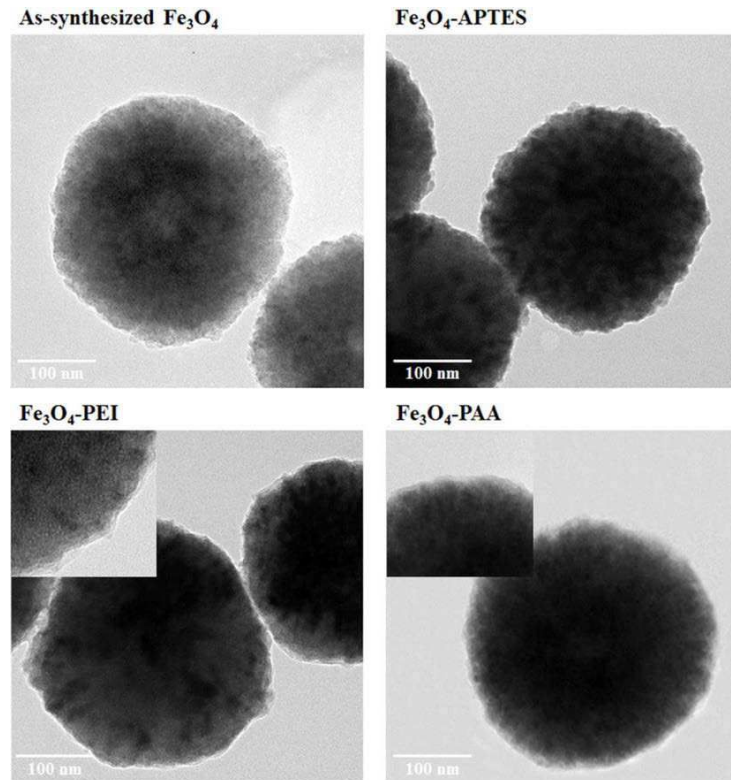
요컨대, NTA 부착 과정을 통해 음(-)의 표면 전하와 함께 NTA가 적절하게 부착되는 것이 관찰되었다. 그러나, APTES 및 PEI에 의해 아미노 기능화된 샘플에서는 표면 전하의 역전(inversion)이 발생했다. 이 역전 과정에서 pH 역전과 기능기의 변화로 인해 정전기력이 약해지고 분산 안정성을 유지하기 어려웠다. 이에 따라, 도 5에 도시된 TEM 이미지에서 관찰할 수 있는 응집이 발생했다. 그러나, PAA로 처리된 입자의 표면 전하는 NTA 접합 과정에서 약간 감소되긴 했으나 분산성 유지 측면에서는 충분히 강했다.

한편, NTA가 부착된 시편의 자화는 이들 시편의 높은 포화 자화와 낮은 잔류자화를 고려할 때 가역적 분리 및 재분산과 직접적인 관련이 있다. 각 시편의 자기 히스테리시스 곡선은 Fe_3O_4 코어 입자에서 비롯되었으며 코팅층 또는 외부 환경에 의한 상 변화로 인한 차이를 나타낸다. 아미노 또는 카르복실 기능화를 통한 NTA 접합 과정에서 Fe_3O_4 나노입자는 염기성 또는 산성 반응 조건을 거치면서 손상되었을 수도 있으나 NTA 부착 후에 상자성 특성은 그대로 유지되었으며 자기 분리(magnetic separation)를 위해 충분히 높은 포화 자화를 나타냈다.

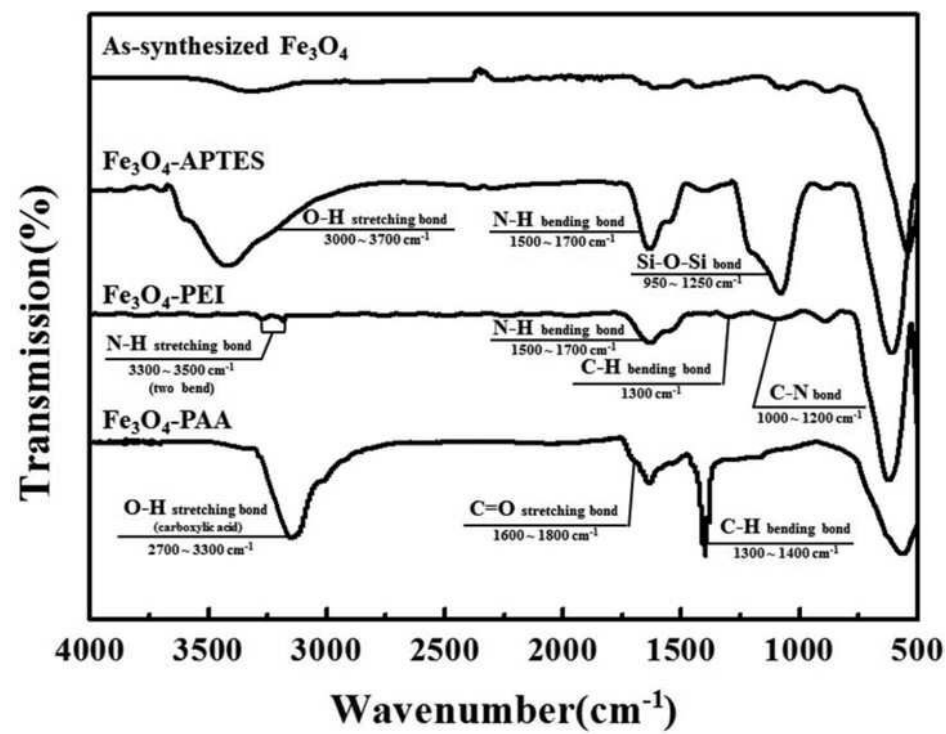
본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

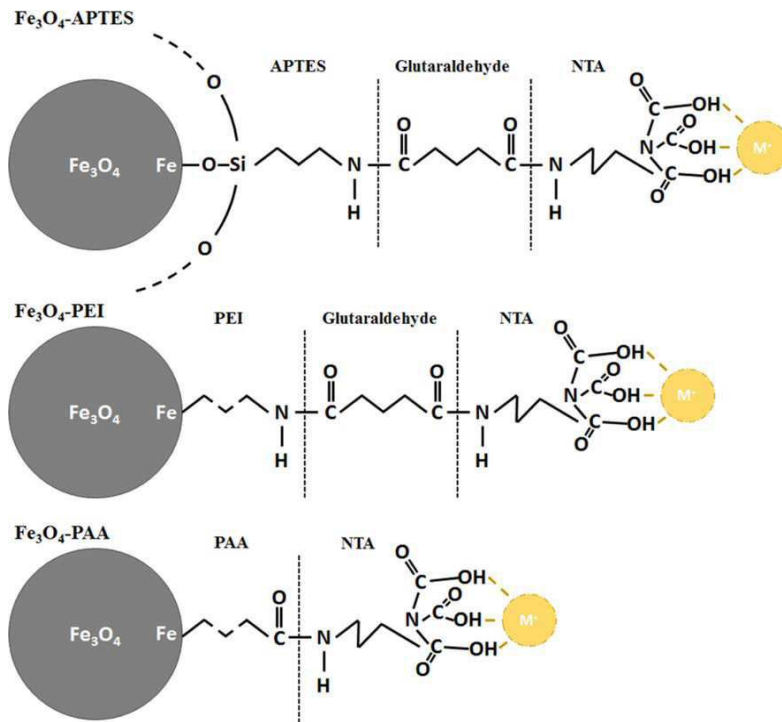
도면1



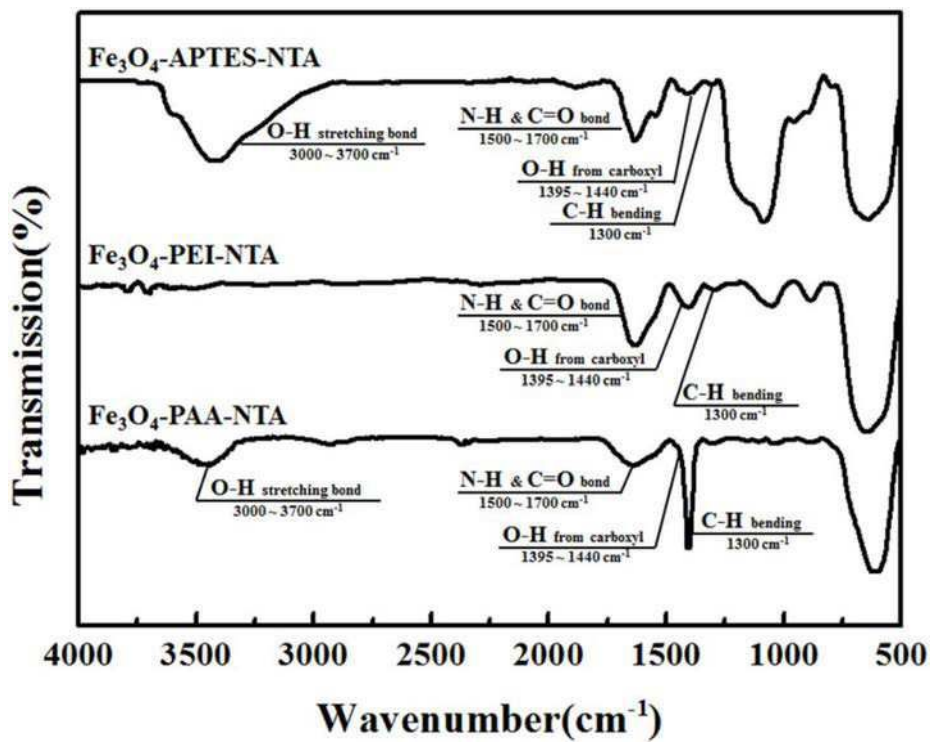
도면2



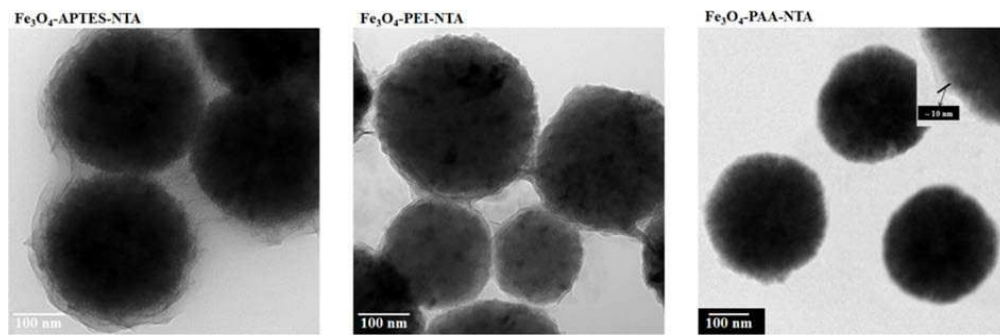
도면3



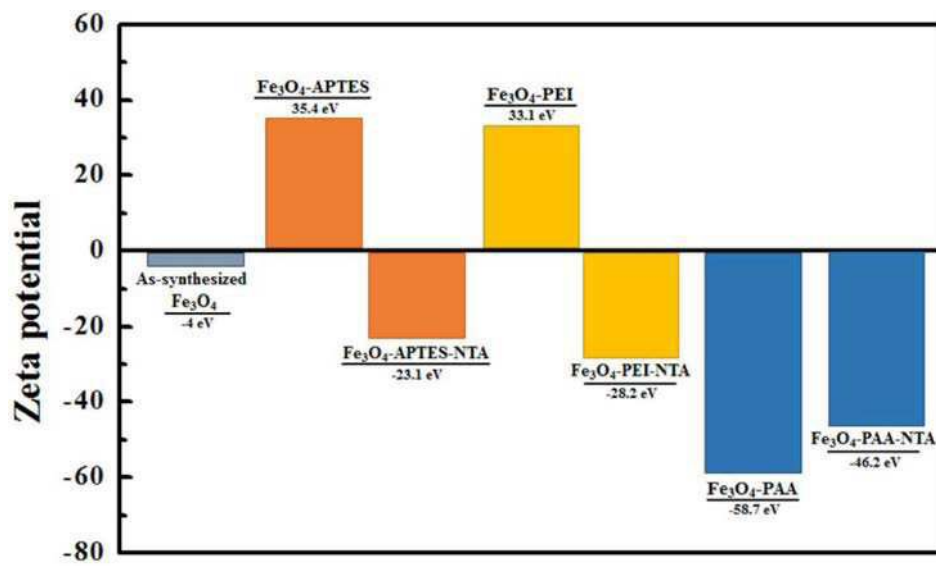
도면4



도면5



도면6



도면7

