(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년04월19일
(11) 등록번호 10-2387805
(24) 등록일자 2022년04월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 1/00 (2017.01) *A61K 49/18* (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01) *C01G 49/02* (2006.01)
C01G 9/02 (2006.01) *C07C 53/08* (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01) *C30B 29/16* (2006.01)
G01N 33/543 (2006.01) *B82Y 15/00* (2017.01)
B82Y 5/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
B82B 1/008 (2013.01)
A61K 49/1824 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0143429
(22) 출원일자 2020년10월30일
심사청구일자 2020년10월30일
(56) 선행기술조사문헌
Nature communications 2020, 11:298 (2020.01.15.)

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김영근
서울특별시 강남구 압구정로61길 37, 72동 1109호(압구정동, 한양아파트)
고민준
서울특별시 양천구 목동중앙본로22길 63, 104동 203호(목동, 건영아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

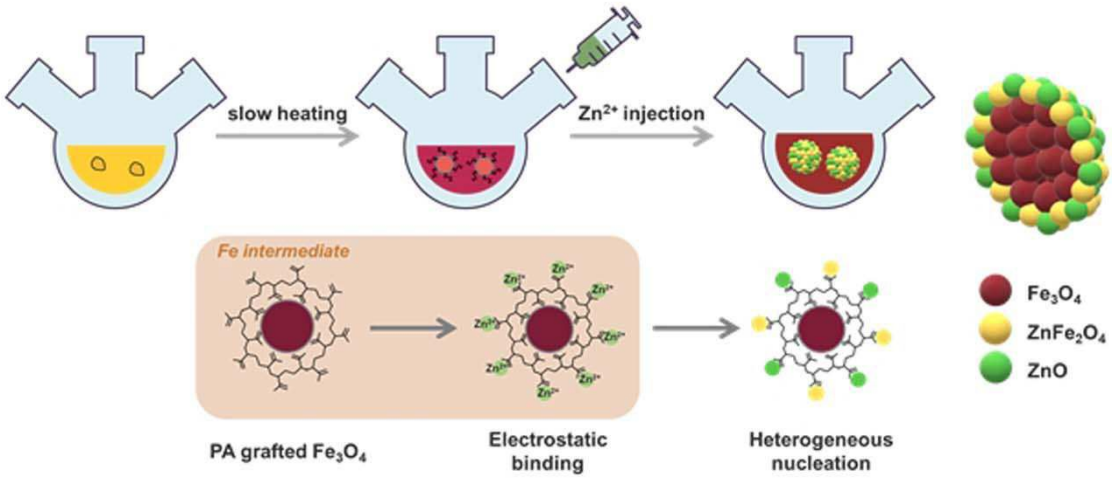
전체 청구항 수 : 총 23 항 심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 **복합구조 메조결정 나노입자 및 그의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 복합구조 메조결정 나노입자에 관한 것으로, 구체적으로, 산화철 나노클러스터; 및 상기 산화철의 표면에 결합된 금속산화물 나노결정을 포함하는 복합구조 메조결정 나노입자에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01G 49/0063 (2013.01)
C01G 49/02 (2013.01)
C01G 9/02 (2013.01)
C07C 53/08 (2013.01)
C07C 57/04 (2013.01)
C30B 29/16 (2013.01)
G01N 33/54346 (2013.01)
B82Y 15/00 (2013.01)
B82Y 5/00 (2013.01)

(72) 발명자
변상원
서울특별시 성북구 개운사길 56 (안암동5가) 504호
박범철
서울특별시 성동구 마장로 137(상왕십리동, 텐즈힐)

구명석
서울특별시 성동구 마장로 137, 201동 703호(상왕십리동, 텐즈힐)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415166850
과제번호	10080408
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발(R&D)
연구과제명	복합기능 나노입자를 활용한 고감도 체외진단 혁신기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711112978
과제번호	2019R1A2C3006587
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	금속 및 금속산화물 기반 항암 면역치료용 복합스캐폴드 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

산화철 나노클러스터; 및

상기 산화철 나노클러스터의 산화철 표면에 결합된 금속산화물 나노결정을 포함하며,

상기 금속산화물 나노결정은 상기 산화철 표면에 형성된 아크릴레이트기에 결합되어 있는 복합구조 메조결정 나노입자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

산화철 나노클러스터에서 산화철은 Fe_2O_3, Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ 및 $MnFe_2O_4$로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 것인 복합구조 메조결정 나노입자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

금속산화물 나노결정에서 금속산화물은 산화아연(ZnO), 산화세륨(CeO_2), 산화망간(MnO_2), 산화니켈(NiO, Ni_2O_3), 산화코발트(Co_3O_4, CoO), 산화마그네슘(MgO), 아연페라이트($ZnFe_2O_4$), 세륨페라이트($CeFe_2O_4$), 망간페라이트($MnFe_2O_4$), 니켈페라이트($NiFe_2O_4$), 코발트페라이트($CoFe_2O_4$), 마그네슘페라이트($MgFe_2O_4$) 및 세륨도핑된 산화철($Ce_xFe_{3-x}O_4$)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 것인 복합구조 메조결정 나노입자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

산화철 나노클러스터의 평균 입경은 10 내지 500 nm이고,

금속산화물 나노결정의 평균 입경은 1 내지 100 nm인 복합구조 메조결정 나노입자.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

금속산화물 나노결정은 구형, 스파이크형 또는 침상형인 복합구조 메조결정 나노입자.

청구항 6

철 이온 전구물질, 음이온 리간드 및 용매를 포함하는 혼합물을 100 내지 300℃에서 반응시키는 단계; 및

상기 단계의 반응물에 금속 이온 전구물질 용액을 주입하여 반응시키는 단계를 포함하며,

상기 음이온 리간드는 아세테이트계 화합물 및 아크릴레이트계 화합물을 포함하는 것인 제1항에 따른 복합구조 메조결정 나노입자의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

단일 반응기에서 수행되는 것인 복합구조 메조결정 나노입자의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

철 이온 전구물질은 철 클로라이드 헥사하이드레이트(iron chloride hexahydrate, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$)인 복합구조 메조결정 나노입자의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

혼합물은 아연 클로라이드(zinc chloride, $ZnCl_2$), 마그네슘 클로라이드 헥사하이드레이트(magnesium chloride hexahydrate, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$), 망간 클로라이드 테트라하이드레이트(manganese chloride tetrahydrate, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$), 니켈 클로라이드 헥사하이드레이트(nickel chloride hexahydrate, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$) 및 코발트 클로라이드 헥사하이드레이트(cobalt chloride hexahydrate, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 추가로 포함하는 것인 복합구조 메조결정 나노입자의 제조 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

아세테이트계 화합물은 소듐 아세테이트(sodium acetate), 포타슘 아세테이트(potassium acetate), 및 암모늄 아세테이트(ammonium acetate)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상이고,

아크릴레이트계 화합물은 소듐 아크릴레이트(sodium acrylate), 폴리아크릴산(poly(acrylic acid)) 및 폴리아크릴산 소듐 솔트(poly(acrylic acid sodium salt))로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 복합구조 메조결정 나노입자의 제조 방법.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

아세테이트계 화합물 및 아크릴레이트계 화합물의 비율은 10000:1 내지 1:1인 복합구조 메조결정 나노입자의 제조 방법.

청구항 12

제 6 항에 있어서,

용매는 에틸렌 글리콜, 다이 에틸렌 글리콜, 트리 에틸렌 글리콜 또는 테트라 에틸렌 글리콜인 복합구조 메조결정 나노입자의 제조 방법.

청구항 13

제 6 항에 있어서,

금속 이온 전구물질 용액에서 금속 이온 전구물질은 아연 아세테이트 이수화물(zinc acetate dehydrate, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), 망간 아세테이트 테트라하이드레이트(manganese acetate tetrahydrate, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), 세륨 아세테이트(cerium acetate, $Ce(CH_3COO) \cdot xH_2O$), 마그네슘 아세테이트 테트라하이드레이트(magnesium acetate tetrahydrate, $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$), 코발트 아세테이트 테트라하이드레이트(cobalt acetate tetrahydrate, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) 및 니켈 아세테이트 테트라하이드레이트(nickel acetate tetrahydrate($Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 복합구조 메조결정 나노입자의 제조 방법.

청구항 14

제 6 항에 있어서,

금속 이온 전구물질의 함량은 0.01 mmol 내지 1 mol인 복합구조 메조결정 나노입자의 제조 방법.

청구항 15

제 6 항에 있어서,

제조된 복합구조 메조결정 나노입자에서 금속산화물 나노결정을 성장시키는 단계를 추가로 포함하는 것인 복합구조 메조결정 나노입자의 제조 방법.

청구항 16

제 1 항에 따른 복합구조 메조결정 나노입자를 포함하는 촉매용 조성물.

청구항 17

자외선 또는 가시광선 하에서 제1항에 따른 복합구조 메조결정 나노입자 및 오염수를 반응시켜 오염수 중의 오염물을 분해시키는 단계; 및

자석을 이용하여 복합구조 메조결정 나노입자를 회수하는 단계를 포함하는 오염수 정화 방법.

청구항 18

제 1 항에 따른 복합구조 메조결정 나노입자의 표면에 검출하고자 하는 분석물과 결합할 수 있는 바이오분자를 기능화하는 단계;

상기 기능화된 복합구조 메조결정 나노입자를 하나 이상의 분석물을 포함하는 시료에 노출시키는 단계; 및

복합구조 메조결정 나노입자에 결합된 분석물을 확인하는 단계를 포함하는

분석물을 검출 또는 영상화하는 방법.

청구항 19

제 1 항에 따른 복합구조 메조결정 나노입자를 포함하는 온열 치료용 조성물.

청구항 20

제 1 항에 따른 복합구조 메조결정 나노입자를 포함하는 영상진단용 조성물.

청구항 21

제 1 항에 따른 복합구조 메조결정 나노입자를 포함하는 분석물 검출용 키트.

청구항 22

제 1 항에 따른 복합구조 메조결정 나노입자를 포함하는 분자진단 칩.

청구항 23

제 1 항에 따른 복합구조 메조결정 나노입자를 포함하는 약물 전달용 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 복합구조 메조결정 나노입자에 관한 것으로, 구체적으로, 산화철 나노클러스터; 및 상기 산화철 나노클러스터의 산화철 표면에 결합된 금속산화물 나노결정을 포함하는 복합구조 메조결정 나노입자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 자기적 특성을 갖는 나노입자는 질병을 진단하는 바이오센서, 온열치료, 약물전달시스템 및 자기공명영상의 조영제 등 나노-메디컬 분야에서 주목을 받고 있다. 상기 언급한 응용 분야에서 높은 효율을 얻기 위하여 자성 나노입자의 특성 조절에 관한 연구들이 활발히 이뤄지고 있다. 이러한 자성 나노입자는 고온 열분해법, 공침법, 졸겔법, 전기화학법, 음향합성법, 고온 분무법 등 다양한 합성공정을 이용하여 합성된다. 상기 언급한 나노-메디컬 분야에 나노입자를 응용하기 위해서는 각각의 나노입자가 균일한 형상, 즉 균일한 물리적 특성을 나타내야 한다. 따라서 균일한 형상의 나노입자를 제조하기 위하여 고온 열분해법, 졸겔법과 같은 용매열합성법이 주로 사용되고 있다.

[0004] 나노기술이 발전함에 따라, 나노입자에 자기적 특성뿐만 아니라 플라즈모닉, 발광, 강유전, 촉매 특성과 같은 다른 기능성을 부여하여 기존의 단일기능 소재의 한계를 극복하는 나노 소재 기술, 이를 제조하는 기술 및 응용하는 기술에 많은 연구가 진행되고 있다. 하나의 나노입자에 다기능성을 부여하기 위해서 코어-쉘, 야누스, 이합체, 복합구조 메조결정 나노입자 클러스터 구조 등의 형태로 다른 소재를 복합화하는 연구가 진행되고 있다.

[0005] 상기 언급한 여러 구조체 중, 복합구조 메조결정 나노입자 클러스터 구조는 각각의 빌딩블럭 소재에서 나타나는 특성, 개별 빌딩블럭의 크기에 의존하는 특성을 활용할 수 있을 뿐 아니라, 빌딩블럭 간의 배열 등 상호작용으로부터 나타나는 집합적 특성을 동시에 조절할 수 있다는 장점을 가진다.

[0006] 일반적으로, 클러스터 구조의 나노복합체를 형성하기 위해서는, 빌딩블럭으로 사용하는 2종의 나노입자를 각각 제조하고, 상기 나노입자 표면에 존재하는 금속 이온 전구물질 및 계면활성제 제거 공정, 반응 용매의 치환 공정 등의 추가적인 준비단계가 필요하다. 또한 이후, 자기조립고분자를 이용하여 복합화하는 공정이 필요하다(특허문헌 1).

[0007] 따라서 다기능성을 갖는 복합구조 메조결정 나노입자를 제조하는 새로운 방법이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 1. 한국공개특허 제10-2011-0006624호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위하여, 단일 반응기에서 간단하고, 안정한 방법으로 복합구조 메조결정 나노입자를 제조하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 산화철 나노클러스터; 및

[0013] 상기 산화철 나노클러스터의 산화철 표면에 결합된 금속산화물 나노결정을 포함하며,

[0014] 상기 금속산화물 나노결정은 상기 산화철 표면에 형성된 아크릴레이트기에 결합되어 있는 복합구조 메조결정 나노입자를 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 철 이온 전구물질, 음이온 리간드 및 용매를 포함하는 혼합물을 100 내지 300℃에서 반응시키는 단계; 및

[0017] 상기 단계의 반응물에 금속 이온 전구물질 용액을 주입하여 반응시키는 단계를 포함하며,

[0018] 상기 음이온 리간드는 아세테이트계 화합물 및 아크릴레이트계 화합물을 포함하는 것인 전술한 복합구조 메조결정 나노입자의 제조 방법을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 자외선 또는 가시광선 하에서 전술한 복합구조 메조결정 나노입자 및 오염수를 반응시켜 오염수 중의 오염물을 분해시키는 단계; 및

[0021] 자석을 이용하여 복합구조 메조결정 나노입자를 회수하는 단계를 포함하는 오염수 정화 방법을 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은 전술한 복합구조 메조결정 나노입자의 표면에 검출하고자 하는 분석물과 결합할 수 있는 바이오분자를 기능화하는 단계;

[0024] 상기 기능화된 복합구조 메조결정 나노입자를 하나 이상의 분석물을 포함하는 시료에 노출시키는 단계; 및

[0025] 복합구조 메조결정 나노입자에 결합된 분석물을 확인하는 단계를 포함하는 분석물을 검출 또는 영상화하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에서는 간단하고 안전한 방법으로 이종의 금속산화물로 이루어지며, 자기적 성질과 더불어 촉매(구체적으로, 광촉매), 발광 및 항산화 작용과 같은 다른 특성을 갖는 복합구조 메조결정 나노입자를 제조할 수 있다. 또한, 이종의 금속 이온 전구물질의 함량 및 용매와의 비율을 조절하여 산화철 나노클러스터의 크기 및 빌딩블럭인 금속산화물 나노결정의 크기를 독립적으로 조절할 수 있으며, 이를 통해 소재 고유 특성, 크기 특성, 집합적 특성을 조절할 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명에 의해 제조된 복합구조 메조결정 나노입자의 표면을 자유롭게 개질하여 용매 내 분산성, 생체기능화, 다른 나노구조체와의 복합화를 수행할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명에 따른 복합구조 메조결정 나노입자의 합성 매커니즘을 나타내는 모식도이다.

도 2는 실시예 1-1의 제조 방법으로 제조된 복합구조 메조결정 나노입자의 투과전자현미경 사진 및 에너지 분산형 분광분석법(EDS) 사진을 나타낸다.

도 3은 비교예 1-1의 제조 방법으로 제조된 복합구조 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 사진(a,b)과 에너지분산형 분광분석법(EDS) 사진(c,d)을 나타낸다.

도 4은 실시예 1-1에서 제조된 복합구조 메조결정 나노입자의 X선회절패턴 결과 및 제한시야 전자회절패턴

(selected area electron diffraction, SAED) 사진을 나타낸다.

도 5는 실시예 1-1의 제조 방법으로 제조된 복합구조 메조결정 나노입자에 대하여, 라만분광계를 이용하여 미세구조를 분석한 결과를 나타낸다.

도 6은 복합구조 메조결정 나노입자의 투과전자현미경 사진 및 에너지분산형 분광분석법 사진을 나타낸다.

도 7은 sodium acrylate의 첨가에 따른 아연 이온 전구물질의 주입 시점의 표면 상태를 분석한 결과를 나타낸다.

도 8은 복합구조 메조결정 나노입자의 투과전자현미경 사진을 나타낸다.

도 9는 아연 이온 전구물질의 함량에 따른 복합구조 메조결정 나노입자의 투과전자현미경 사진 및 제한시야 전자회절패턴 사진 등을 나타낸다.

도 10은 아연 이온 전구물질의 함량에 따른 복합구조 메조결정 나노입자의 X선 광전자 분광 스펙트럼 결과를 나타낸다.

도 11은 실시예 2-1의 제조 방법으로 제조된 복합구조 메조결정 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 사진, 에너지분산형 분광분석법(EDS) 사진 및 X선 광전자 분광 스펙트럼 결과를 나타낸다.

도 12는 실시예 3-1의 제조 방법으로 제조된 복합구조 메조결정 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 사진, 에너지분산형 분광분석법(EDS) 사진 및 X선 광전자 분광 스펙트럼결과를 나타낸다.

도 13은 실시예 1-1의 방법으로 제조된 복합구조 메조결정 나노입자를 이용한 광촉매 특성을 나타낸다.

도 14는 실시예 1-2에서 수열합성법으로 합성된 스파이크형 복합구조 나노입자의 모식도 및 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명은 산화철 나노클러스터; 및

[0032] 상기 산화철 나노클러스터의 산화철 표면에 결합된 금속산화물 나노결정을 포함하며,

[0033] 상기 금속산화물 나노결정은 상기 산화철 표면에 형성된 아크릴레이트기에 결합되어 있는 복합구조 메조결정 나노입자에 관한 것이다.

[0034] 본 발명에서 "메조결정"은 작은 단위결정들이 서로 뭉쳐있는 구조를 의미하며, 낱개의 단위결정에서는 나타나지 않는 새로운 집합적 특성을 나타낼 수 있다. 본 발명에서 복합구조 메조결정 나노입자"는 산화철 및 금속산화물이 메조결정 구조를 형성할 수 있다.

[0036] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0037] 본 발명에서 "나노클러스터"는 당 업계에서 일반적으로 사용되는 용어로서, 나노입자들이 모여서 응집된 응집물(aggregates)을 의미하며, 상기 나노입자들은 메조결정 구조를 형성할 수도 있다.

[0038] 즉, 본 발명에서 산화철 나노클러스터는 산화철 나노입자들이 모여서 응집된 응집물을 의미한다.

[0039] 일 구체예에서, 산화철 나노입자(또는 산화철이라 할 수 있다.)는 철과 산소의 화합물인 사전적 의미 외에 그 구조 중에 코발트, 니켈, 망간 등의 다른 금속을 포함할 수도 있다. 이러한 산화철의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, Fe_2O_3, Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ 및 $MnFe_2O_4$로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 본 발명에서는 상기 산화철 클러스터를 통해 복합구조 메조결정 나노입자에 자성을 부여할 수 있다.

[0040] 일 구체예에서, 산화철 나노클러스터는 구형일 수 있다. 본 발명에서 용어 "구형"은 한 점에서 같은 거리에 있는 모든 점으로 이루어진 입체 모양이라는 수학적 정의의 구뿐 아니라, 외견상 둥글게 생긴 형상의 것을 모두 포괄할 수 있다.

[0041] 일 구체예에서, 산화철 나노클러스터를 구성하는 산화철 나노입자의 평균 입경은 제한되지 않으나, 예를 들어, 예를 들어, 1 내지 20 nm일 수 있다. 또한, 산화철 나노클러스터의 평균 입경은 10 내지 500 nm일 수 있다. 산화철 클러스터의 크기가 너무 작으면 자기모멘트의 양이 적어 자성 검출 등의 용도로의 적용이 불가능하다

또한, 산화철 나노입자의 입경이 20 nm를 초과할 경우 강자성체가 되어 산화철 입자들이 서로 붙어버리는 현상이 발생하므로, 상기 범위로 산화철 나노입자 및 산화철 클러스터의 크기를 설정하는 것이 좋다.

[0042] 본 발명에서 산화철 나노클러스터를 구성하는 산화철 나노입자의 표면에는 금속산화물 나노결정이 결합된다. 상기 금속산화물 나노결정은 복합구조 메조결정 나노입자에 광학 촉매 및 항산화 특성을 부여할 수 있다.

[0043] 일 구체예에서, 금속산화물의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 산화아연(ZnO), 산화세륨(CeO_2), 산화망간(MnO_2), 산화니켈(NiO, $Ni2O_3$), 산화코발트(Co_3O_4, CoO), 산화마그네슘(MgO), 아연페라이트($ZnFe_2O_4$), 세륨페라이트($CeFe_2O_4$), 망간페라이트($MnFe_2O_4$), 니켈페라이트($NiFe_2O_4$), 코발트페라이트($CoFe_2O_4$), 마그네슘페라이트($MgFe_2O_4$) 및 세륨도핑된 산화철($Ce_xFe_{3-x}O_4$)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0044] 또한, 일 구체예에서, 금속산화물 나노결정은 구형이거나 스파이크형 또는 참상형일 수 있다. 상기 스파이크형은 기둥형태의 결정을 의미할 수 있다. 이때 기둥은 원기둥이거나, 또는 다각기둥일 수 있다. 또한, 침상형은 스파이크형에서 끝이 좁아지는 결정을 의미할 수 있다.

[0045] 일 구체예에서, 금속산화물 나노결정이 구형일 경우, 평균 입경은 1 내지 100 nm 또는 5 내지 50 nm일 수 있다. 또한, 스파이크형 또는 침상형일 경우, 평균 높이는 100 내지 2000 nm일 수 있으며, 스파이크형일 경우, 두께는 10 내지 150 nm 일 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명은 전술한 복합구조 메조결정 나노입자의 제조 방법에 관한 것이다.

[0048] 본 발명에 따른 복합구조 메조결정 나노입자는 (S1) 철 이온 전구물질, 음이온 리간드 및 용매를 포함하는 혼합물을 100 내지 300℃에서 반응시키는 단계; 및

[0049] (S2) 상기 단계의 반응물에 금속 이온 전구물질 용액을 주입하여 반응시키는 단계를 통해 제조될 수 있다.

[0050] 본 발명에서 도 1은 금속 이온 전구물질이 아연 이온 전구물질인 경우의 복합구조 메조결정 나노입자의 합성 매커니즘을 나타낸다. 상기 도 1에 나타난 바와 같이, 복합구조 메조결정 나노입자의 합성 과정에서 산화철 나노입자의 표면에 폴리아크릴레이트가 형성되고, 상기 폴리아크릴레이트가 정전기적 인력으로 아연 이온과 결합하며, 그 후 heterogeneous nucleation & growth 과정을 통해 산화아연 결정이 형성될 수 있다.

[0051] 본 발명의 단계 (S1) 및 (S2)는 단일 반응기에서 수행될 수 있다. 따라서, 단순하고 간단한 공정으로 안전하게 복합구조 메조결정 나노입자를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조 방법은 높은 환원력을 가지는 디에틸렌글리콜과 같은 용매로의 용매 치환 없이 복합구조 메조결정 나노입자를 제조할 수 있으며, 산화철 나노입자의 결정립의 크기가 감소되고 또한 넓은 비표면적을 가지는 복합구조 메조결정 나노입자를 제조할 수 있다.

[0052] 본 발명에서, 단계 (S1)은 철 이온 전구물질, 음이온 리간드 및 용매를 포함하는 혼합물을 100 내지 300℃에서 반응시키는 단계이다. 본 발명의 실시예에서는 음이온 리간드 중의 하나인 소듐 아크릴레이트를 산화철 나노입자 표면에 균일하게 코팅한다.

[0053] 일 구체예에서, 철 이온 전구물질의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 철 클로라이드 헥사하이드레이트(iron chloride hexahydrate, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$)일 수 있다. 또한, 본 발명에서는 철 이온 전구물질과 함께 아연 클로라이드(zinc chloride, $ZnCl_2$), 마그네슘 클로라이드 헥사하이드레이트(magnesium chloride hexahydrate, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$), 망간 클로라이드 테트라하이드레이트(manganese chloride tetrahydrate, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$), 니켈 클로라이드 헥사하이드레이트(nickel chloride hexahydrate, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$) 및 코발트 클로라이드 헥사하이드레이트(cobalt chloride hexahydrate, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 추가로 사용할 수 있다.

[0054] 일 구체예에서, 음이온 리간드의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 아세테이트계 화합물 및 아크릴레이트계 화합물을 사용할 수 있다. 상기 아세테이트계 화합물은 소듐 아세테이트(sodium acetate), 포타슘 아세테이트(potassium acetate), 및 암모늄 아세테이트(ammonium acetate)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있으며, 아크릴레이트계 화합물은 소듐 아크릴레이트(sodium acrylate), 폴리아크릴산(poly(acrylic acid)) 및 폴리아크릴산 소듐 솔트(poly(acrylic acid sodium salt))로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0055] 상기 아세테이트계 화합물 및 아크릴레이트계 화합물의 함량 비율은 10000:1 내지 1:1일 수 있다.

[0056] 또한, 음이온 리간드 및 철 이온 전구물질의 함량 비율은 100:1 내지 1:100 일 수 있다.

[0057] 일 구체예에서, 용매는 용매로서의 역할뿐 아니라, 환원제로서의 역할을 함께 수행할 수 있다. 이러한 용매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 에틸렌 글리콜일 수 있으며, 구체적으로, 에틸렌 글리콜, 다이 에틸렌 글리콜, 트리 에틸렌 글리콜 또는 테트라 에틸렌 글리콜일 수 있다.

[0058] 상기 용매의 함량은 철 이온 전구물질 대비 1:1 내지 1:100,000(용매: 철 이온 전구물질)일 수 있다.

[0059] 상기 단계에서는 철 이온 전구물질 및 음이온 리간드가 용매에 녹아 가수분해되고, 가수분해된 철 이온 전구물질 간의 축합반응에 의해 비정질 겔이 만들어진다. 상기 과정에서, 철 이온 전구물질로 철 클로라이드 헥사하이드레이트를 사용할 경우 해당 반응이 일어나는 온도 구간은 60 내지 80℃로 소듐 아크릴레이트가 폴리아크릴레이트로 중합되는 온도 대역과 겹치므로, 반응 온도를 충분히 천천히 승온시켜 결정성 레피도크로사이트의 표면에 폴리아크릴레이트를 코팅(형성)할 수 있다. 상기 레피도크로사이트는 고온에서 결정성 산화 금속으로 상전이가 일어나 산화 금속이 형성된다. 또한, 상기 형성된 산화 금속은 환원이 일어나 결정성 자성 물질로 응집될 수 있다.

[0060] 일 구체예예서, 상기 단계는 100 내지 300℃, 또는 180 내지 250℃ 에서 수행될 수 있으며, 구체적으로 상온(R.T)에서 0.1 내지 20℃/분으로 반응온도까지 승온시켜 수행할 수 있다. 또한, 반응 시간은 1 내지 24 시간일 수 있다. 상기 반응 조건에서 산화철 나노입자의 표면에 아크릴레이트기가 형성된 산화철 나노클러스터를 제조할 수 있다.

[0061] 본 발명에서 단계 (S2)는 단계 (S1)의 반응물에 금속 이온 전구물질 용액을 주입하여 반응시키는 단계이다.

[0062] 상기 단계를 통해, 산화철의 표면에 금속산화물 나노결정이 형성될 수 있다. (S1) 단계에서는 음이온 리간드로 아크릴레이트계 화합물을 사용하므로, 제조된 산화철 나노입자의 표면에는 폴리아크릴레이트기가 형성된다. 따라서, 본 단계에서는 상기 폴리아크릴레이트기에 금속 이온이 정전기적 인력으로 결합하고 그 후 heterogeneous nucleation & growth 과정을 통해 나노결정이 합성될 수 있다.

[0063] 일 구체예에서, 금속 이온 전구물질 용액에서 금속 이온 전구물질은 아연 아세테이트 이수화물(zinc acetate dehydrate, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), 망간 아세테이트 테트라하이드레이트(manganese acetate tetrahydrate, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), 세륨 아세테이트(cerium acetate, $Ce(CH_3COO) \cdot xH_2O$), 마그네슘 아세테이트 테트라하이드레이트(magnesium acetate tetrahydrate, $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$), 코발트 아세테이트 테트라하이드레이트(cobalt acetate tetrahydrate, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) 및 니켈 아세테이트 테트라하이드레이트(nickel acetate tetrahydrate($Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 이때, 용액의 용매는 단계 (S1)에서 전술한 용매를 사용할 수 있으며, 동일한 용매를 사용할 수 있다.

[0064] 상기 금속 이온 전구물질의 함량은 0.01 mmol 내지 1 mol일 수 있다. 또한, 철 이온 전구물질의 철 이온 및 금속 이온 전구물질의 금속 이온의 몰비는 1:0.01 내지 1:1, 또는 1:0.1 내지 1:0.2일 수 있다.

[0065] 일 구체예에서, 반응은 단계 (S1)에서 전술한 온도에서 10 분 내지 5 시간 동안 수행될 수 있다.

[0066] 본 발명에서는 단계 (S2)를 수행한 후, 금속산화물 나노결정을 성장시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에서는 성장 전의 나노결정을 나노시드(seed)로 표현할 수 있다.

[0067] 금속산화물 나노시드는 그 크기가 작으며, 낮은 광학적 특성 때문에 산업적인 이용에 한계를 가질 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 나노시드의 크기를 조절하여 광학적 특성을 더 강하게 만들기 위해 또는 나노결정의 촉매 효과를 강하게 하기 위해 산화철 나노클러스터의 표면에 결합된 상기 금속산화물 나노시드를 시드로 이용하여 상기 시드를 중심으로 결정을 성장시킬 수 있다.

[0068] 일 구체예에서, 나노시드는 구형이며, 상기 단계에 의해 상기 구형의 입경이 증가하거나, 또는 스파이크형 또는 침상형으로 성장할 수 있다.

[0069] 일 구체예에서, 상기 단계는 전술한 단계에서 제조된 복합구조 메조결정 나노입자를 금속 이온 전구물질 용액, 보조제 및 첨가제와 혼합하여 수행할 수 있다. 상기 금속 이온 전구물질로는 전술한 종류를 사용할 수 있다. 보조제는 결정의 성장을 보조하는 역할을 수행하며, hexamethylenetetramine($C_6H_{12}N_4$, HMTA)를 사용할 수 있다. 또한, 첨가제는 결정을 수직성장을 보조하는 역할을 수행하며, ammonium chloride(NH_4Cl) 및 polyethylenimine

$(H(NHCH_2CH_2)nNH_2$, PEI)를 사용할 수 있다.

[0070] 일 구체예에서, 산화금속 나노시드의 성장은 금속 이온 전구물질의 함량을 달리하여 조절할 수 있다.

[0072] 또한, 본 발명은 전술한 복합구조 메조결정 나노입자를 포함하는 촉매용 조성물, 온열 치료용 조성물, 영상진단용 조성물, 분석물 검출용 키트, 분자진단 칩 또는 약물 전달용 조성물에 관한 것이다. 이때, 촉매는 광촉매일 수 있다.

[0073] 본 발명에 따른 복합구조 메조결정 나노입자는 핵산 및/또는 단백질 등의 질환 마커의 농축 및 고감도 진단기기용 시약으로 사용될 수 있으며, 현장진단검사(POCT) 용 rapid kit 및 진단 검사 스캐너 소재로 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 복합구조 메조결정 나노입자는 촉매 소재, 나노잉크 소재, 수처리 소재 및 항암 약물 전달체로 사용될수 있다.

[0074] 또한, 본 발명은 자외선 또는 가시광선 하에서 본 발명에 따른 복합구조 메조결정 나노입자 및 오염수를 반응시켜 오염수 중의 오염물을 분해시키는 단계; 및

[0075] 자석을 이용하여 복합구조 메조결정 나노입자를 회수하는 단계를 포함하는 오염수 정화 방법에 관한 것이다.

[0076] 본 발명에 따른 복합구조 메조결정 나노입자는 빛을 흡수하여 광전자-정공을 형성하고, 광전하들은 나노결정 접합을 통해 빠르게 분리되고 광촉매 반응으로 수산화라디칼을 형성한다. 또한, 전자는 산화철 Fe^{3+}이온을 Fe^{2+}로 환원시켜 photo-Fenton 촉매반응을 일으켜 수산화라디칼을 형성함으로써, 오염수 내에 존재하는 유독성 물질을 완전히 제거할 수 있다.

[0077] 본 발명에서 오염수는 예를 들어, 2,4,6-트리클로로페놀, 펜타클로로페놀 등의 클로로페놀을 포함하는 염소화 화합물; 또는 페놀, 다이옥신 계열의 환경호르몬, 또는 염료류 등의 방향족 고리를 갖는 환경유해물질을 포함할 수 있다.

[0078] 본 발명에 따른 복합구조 메조결정 나노입자는 자석을 통해 간단히 회수할 수 있으며, 회수한 복합구조 메조결정 나노입자는 물에 잘 분산되어 재사용이 용이하므로 매우 적은 비용으로 유해성 환경오염물질을 제거할 수 있다.

[0079] 또한, 본 발명은 자성-광학 복합 나노구조체의 표면에 검출하고자 하는 분석물과 결합할 수 있는 바이오분자를 기능화하는 단계;

[0080] 상기 복합구조 메조결정 나노입자의 표면에 검출하고자 하는 분석물과 결합할 수 있는 바이오분자를 기능화하는 단계;

[0081] 상기 기능화된 복합구조 메조결정 나노입자를 하나 이상의 분석물을 포함하는 시료에 노출시키는 단계; 및

[0082] 복합구조 메조결정 나노입자에 결합된 분석물을 확인하는 단계를 포함하는, 분석물을 검출 또는 영상화하는 방법에 관한 것이다.

[0083] 본 발명에 따른 복합구조 메조결정 나노입자는 검출하고자 하는 분석물을 인식할 수 있는 바이오분자가 기능화되어, 각종 생체분자들을 검출하는데 응용될 수 있는 프로브로 사용될 수 있다.

[0084] 일 구체예에서, 검출하고자 하는 분석물은 아미노산, 펩타이드, 폴리펩타이드, 단백질, 글리코프로테인, 리포프로테인, 뉴클레오시드, 뉴클레오티드, 올리고뉴클레오티드, 핵산, 당, 탄수화물, 올리고사카라이드, 폴리사카라이드, 지방산, 지질, 호르몬, 대사산물, 사이토카인, 케모카인, 수용체, 신경전달물질, 항원, 알레르겐, 항체, 기질, 대사산물, 보조인자, 억제제, 약물, 약학물, 영양물, 프리온, 독소, 독물, 폭발물, 살충제, 화학무기제, 생체유해성 제제, 방사선동위원소, 비타민, 헤테로사이클릭 방향족 화합물, 발암물질, 돌연변이유발요인, 마취제, 암페타민, 바르비투레이트, 환각제, 폐기물 또는 오염물일 수 있다. 또한, 분석물이 핵산일 경우 상기 핵산은 유전자, 바이러스 RNA 및 DNA, 박테리아 DNA, 곰팡이 DNA, 포유동물 DNA, cDNA, mRNA, RNA 및 DNA 단편, 올리고뉴클레오티드, 합성 올리고뉴클레오티드, 개질된 올리고뉴클레오티드, 단일 가닥 및 이중 가닥 핵산, 자연적 및 합성핵산일 수 있다.

[0085] 일 구체예에서, 분석물을 인식할 수 있는, 본 발명에 따른 복합구조 메조결정 나노입자의 표면에 결합될 수 있는 바이오 분자는 항체, 항체 단편, 유전조작 항체, 단일 쇄항체, 수용체 단백질, 결합 단백질, 효소, 억제제 단백질, 렉틴, 세포 유착 단백질, 올리고뉴클레오티드, 폴리뉴클레오티드, 핵산 또는 압타머일 수 있다

[0087] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오직 본 발명을 쉽게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.

[0089] **실시예**

[0090] **실시예 1-1. 연속 공정(1-step)을 이용한 산화철-아연페라이트-산화아연 복합구조 메조결정 나노입자의 합성**

[0091] 산화철-아연페라이트-산화아연 복합구조 메조결정 나노입자의 합성은 하나의 반응계 안에서 폴리올 방법을 이용하여 수행하였다.

[0092] 철 클로라이드 헥사하이드레이트(iron chloride hexahydrate, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$)를 철 이온 전구물질로, 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)은 환원제이면서 용매로, 소듐 아세테이트(sodium acetate)와 소듐 아크릴레이트(sodium acrylate)는 음이온 리간드로, 증류수(H_2O)는 가수분해를 도와주는 보조제로 사용하였다.

[0093] 상기 재료(iron chloride hexahydrate(FeCl3·6H2O) 0.54 g, ethylene glycol 50 mL, sodium acetate 1.23 g, sodium acrylate 0.05 g 및 증류수 2.70 g)를 섞어 3구 플라스크에 넣은 후, 높은 온도(200℃)로 가열하였다. 일정 시간이 지난 후, 아연 아세테이트 이수화물(zinc acetate dehydrate, $Zn(CH3COO)_22H_2O$) 0.05 g을 에틸렌 글리콜 10 mL에 녹인 용액을 빠르게 반응계 안으로 주입하여 200℃로 가열하였다. 이 후, 반응 용액을 상온까지 냉각시킨 후, 알코올을 넣어 원심분리기로 세척하였다.

[0095] **비교예 1-1. 2단계(2-step) 폴리올법을 이용한 산화철-산화아연 복합구조 나노입자의 합성**

[0096] 산화철 나노입자를 먼저 합성하고, 그 후 산화아연 나노입자를 형성하는 방법으로 복합구조 나노입자를 합성하였다.

[0097] 산화철 나노입자의 합성 반응에서, 철 클로라이드 헥사하이드레이트(iron chloride hexahydrate, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$)는 철 이온 전구물질로, 에틸렌 글리콜은 환원제이면서 용매로, 소듐 아세테이트는 음이온 리간드로, 증류수(H_2O)는 가수분해를 도와주는 보조제로 사용하였다.

[0098] 상기 재료(iron chloride hexahydrate(FeCl3·6H2O) 0.54 g, ethylene glycol 50 mL, sodium acetate 1.23 g 및 증류수 2.70 g)를 섞어 3구 플라스크에 넣은 후, 높은 온도(200℃)로 가열하였다. 그리고 반응 용액을 상온까지 냉각시킨 후, 에탄올을 추가하고 원심분리기를 이용해서 세척하였다(산화철 나노입자 합성).

[0099] 상기 합성된 산화철 나노입자를 다시 에틸렌 글리콜보다 환원력이 강한 디에틸렌 글리콜 30 mL에 분산시키고, 아연 아세테이트 이수화물(zinc acetate dihydrate) 0.05 g를 첨가하여 높은 온도(200℃)로 가열하였다. 그리고 반응 용액을 상온까지 냉각시킨 후, 에탄올을 추가하고 원심분리기를 이용하여 세척하였다. 이 후, 다시 자석을 이용하여 정제하여, 산화철-산화아연 복합구조 나노입자를 제조하였다.

[0101] **비교예 2-1.**

[0102] 복합구조 나노입자의 합성시, 첨가제로 소듐 아크릴레이트를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 복합구조 나노입자를 제조하였다.

[0104] **비교예 3-1.**

[0105] 복합구조 나노입자의 합성시, 모노머인 소듐 아크릴레이트 대신 폴리머인 폴리아크릴산 나트륨 염(poly acrylic acid sodium salt, PAANA)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 복합구조 나노입자를 제조하였다.

[0107] **실시예 1-2. 스파이크형 입자 합성**

[0108] 실시예 1-1에서 제조된 복합구조 메조결정 나노입자를 수용액에 분산하거나 기판 상에 고정하여 수용액에 침지한 후, 수열합성법을 이용하여 스파이크형 입자를 합성하였다. 구체적으로, 실시예 1-1에서 합성한 복합구조 메조결정 나노입자의 외부에 위치한 산화아연 나노입자를 씨앗(시드)으로 이용하여 산화아연 나노선을 성장시켰다.

[0109] 이때, 아연 니트레이트 헥사하이드레이트(zinc nitrate hexahydrate, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)를 아연 이온 전구물질로, 헥사메틸렌테트라민(hexamethylenetetramine, $C_6H_{12}N_4$, HMTA)는 나노선 합성을 보조하는 보조제로, 염화 암모늄

(ammonium chloride, NH_4Cl) 및 폴리에틸렌이민(polyethylenimine, $H(NHCH_2CH_2)nNH_2$, PEI)는 나노선의 수직성장을 보조하는 첨가제로 각각 사용하였다. 상기 아연 이온 전구물질, 보조제, 첨가제의 양을 조절하여 표면에서 성장하는 나노선의 형상을 조절할 수 있다.

[0110] 상기 재료(zinc nitrate hexahydrate 0.15 g, hexamethylenetetramine 0.07g, ammonium chloride 0.16 g, polyethylenimine 0.08 g, 물 100 mL)를 섞어 수열합성기에 넣은 후, 94℃로 2시간 동안 가열하였다. 반응 중에는 물리적으로 교반하였다. 그리고 반응 용액을 상온까지 냉각시킨 후, 물을 추가하여 스파이크형 나노입자를 자성분리하고, 에탄올을 추가하여 원심분리기를 이용해서 세척하였다.

[0112] **실시예 2-1. 연속 공정(1-step)을 이용한 산화철-세륨페라이트-산화세륨 복합구조 메조결정 나노입자의 합성**

[0113] 복합구조 메조결정 나노입자의 합성시, 금속 이온 전구물질로 세륨 아세테이트(cerium acetate, $Ce(CH_3COO)\cdot xH_2O$)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 산화철-세륨페라이트-산화세륨 복합구조 메조결정 나노입자를 제조하였다.

[0115] **실시예 3-1. 연속 공정(1-step)을 이용한 산화철-망간페라이트-산화망간 복합구조 메조결정 나노입자의 합성**

[0116] 복합구조 메조결정 나노입자의 합성시, 금속 이온 전구물질로 망간 아세테이트 테트라하이드레이트(manganese acetate tetrahydrate, $Mn(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 산화철-망간페라이트-산화망간 복합구조 메조결정 나노입자를 제조하였다.

[0118] **실험예 1. 복합구조 메조결정 나노입자의 물리적 특성**

[0119] 본 발명에서 도 1은 실시예 1-1의 연속 공정 폴리올법을 이용한 복합구조 메조결정 나노입자 제조 방법의 모식도를 나타낸다.

[0120] 도 2는 실시예 1-1의 연속 공정 폴리올법으로 제조한 복합구조 메조결정 나노입자의 투과전자현미경 사진 및 에너지 분산형 분광분석법(EDS) 사진을 나타낸다.

[0121] 상기 도 2에 나타난 바와 같이, 복합구조 메조결정 나노입자는 산화철, 아연페라이트 및 산화아연 나노결정으로 이루어지는 것을 확인할 수 있으며, 특히, 산화철 나노클러스터의 산화철 나노입자 표면에 아연페라이트 및 산화아연 나노입자가 결합된 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0123] 한편, 도 3은 비교예 1-1의 2단계 폴리올법으로 제조한 복합구조 나노입자의 투과전자현미경 사진(a,b) 및 에너지분산형 분광분석법 사진(c,d)을 나타낸다.

[0124] 상기 도 3에 나타난 바와 같이, 산화철 나노클러스터에 산화아연 쉘이 형성된 것을 확인할 수 있다. 하지만, 실시예 1-1에서 제조된 복합구조 메조결정 나노입자와 비교하여 표면에 존재하는 산화아연층들을 나노입자 별로 균일하게 조절하기 힘들어 뭉쳐있는 입자들이 많은 것을 확인할 수 있다. 따라서, 상기 나노입자는 수용액에 분산하기 어렵다는 단점이 있으며, 무엇보다도 합성 과정이 더 오래 걸리는 문제가 있다.

[0126] 도 4는 실시예 1-1에서 제조된 복합구조 메조결정 나노입자의 X선회절패턴 결과 및 제한시야 전자회절패턴(selected area electron diffraction, SAED) 사진을 나타낸다.

[0127] 상기 도 4에 나타난 바와 같이, 산화아연의 X선회절패턴은 관찰되지 않았으나, XPS, HR-TEM 분석 등으로 산화아연이 단거리 질서(short range order)를 갖는 상태임을 확인할 수 있다. 또한, X선 회절 패턴이 왼쪽으로 살짝 이동하여 아연페라이트($ZnFe_2O_4$) 형성이 일부 일어나는 것을 확인할 수 있다. 한편, 도 9g 에 확대한 X선 회절 패턴이 나타나 있다.

[0129] 도 5는 라만분광계를 이용하여 실시예 1-1에서 제조된 복합구조 메조결정 나노입자의 라만분광스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸다.

[0130] 상기 도 5에 나타난 바와 같이, 아연페라이트에서 나오는 라만 피크가 213, 278, 490, 639 cm^{-1}에서 확인되고, 이는 산화철의 680과 명확히 구별되어 아연페라이트가 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[0131]

[0132] **실험예 2. 아크릴레이트의 사용에 따른 복합구조 메조결정 나노입자의 특성 비교**

[0133] 실시예 1-1에서 제조된 산화철-아연페라이트-산화아연 복합구조 메조결정 나노입자 및 비교예 2-1에서 제조된 산화철-산화아연 복합구조 나노입자를 비교하였다.

[0135] 본 발명에서 도 6은 각각 폴리아크릴레이트가 없는 경우(즉, 비교예 2-1), 존재하는 경우(즉, 실시예 1-1)에 따라 산화철 클러스터, 산화철-아연페라이트-산화아연 복합구조 메조결정 나노입자의 투과전자현미경 사진, 에너지분산형 분광분석법 사진을 나타낸다.

[0136] 구체적으로 도 6에서 a는 비교예 2-1에서 제조된 산화철-산화아연 복합구조 나노입자이고, b는 실시예 1-1에서 제조된 산화철-아연페라이트-산화아연 복합구조 메조결정 나노입자를 나타낸다.

[0137] 상기 도 6에 나타난 바와 같이, Na acrylate를 첨가한 본 발명의 실시예 1-1에 따른 복합구조 메조결정 나노입자는 산화철 나노입자 표면에 산화아연 입자가 형성되었으나, Na acrylate를 첨가하지 않은 비교예의 경우 산화아연 결정이 별도로 형성되는 것을 에너지분산형 분광분석법 사진으로 확인할 수 있다.

[0139] 또한, 본 실시예에서는 sodium acrylate의 첨가에 따른 아연 이온 전구물질의 주입 시점의 표면 상태를 분석하였다.

[0140] 그 결과를 도 7에 나타내었다. 구체적으로, 푸리에변환 적외선 스펙트럼, 열중량분석, 제타 포텐셜 스펙트럼 및 유체역학적 크기 분포 결과를 나타내며, 이때, Bare Fe_3O_4는 비교예 2-1의 결과이고, Fe_3O_4-PA는 실시예 1-1에서의 결과를 나타낸다.

[0141] 상기 도 7에 나타난 바와 같이, 실시예의 경우 아연 이온 전구물질의 주입 시점에 산화철 나노입자의 표면에 폴리아크릴레이트가 코팅된 것을 확인할 수 있다. 상기 아크릴레이트에 의해 아연페라이트, 산화아연이 결합되어, 본 발명에 따른 복합구조 메조결정 나노입자를 용이하게 제조할 수 있다.

[0142] 또한, 표면 제타 포텐셜이 더 강해짐을 확인할 수 있고, 유체역학적 크기 또한 더 작은 크기에서 좁게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0144] **실험예 3. 아크릴레이트 또는 폴리아크릴레이트의 사용에 따른 복합구조 메조결정 나노입자의 특성 비교**

[0145] 실시예 1-1에서 제조된 산화철-아연페라이트-산화아연 복합구조 메조결정 나노입자 및 비교예 3-1에서 제조된 복합구조 나노입자를 비교하였다.

[0147] 본 발명에서 도 8은 산화철-아연페라이트-산화아연 복합구조 메조결정 나노입자의 투과전자현미경 사진을 나타낸다. 이때, Sodium acrylate는 실시예 1-1에서 제조된 산화철-아연페라이트-산화아연 복합구조 메조결정 나노입자를 나타내고, PAANa는 비교예 3-1에서 제조된, 즉, 폴리머인 PAANa를 사용하여 제조된 복합구조 나노입자를 나타낸다.

[0148] 상기 도 8에 나타난 바와 같이, 폴리머인 PAANa를 사용한 경우, 부산물이 함께 생성되는 것을 확인할 수 있다. 또한 단일 복합기능 메조결정 나노입자의 표면에서 조성을 분석하면 실시예 1-1에서 제조된 나노입자는 Fe:Zn=10:1(주입 비율)로 나타나는 반면 비교예 3-1에서 제조된 나노입자는 Fe:Zn=15:1로 $ZnFe_2O_4$, ZnO 나노결정이 보다 성기게 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0150] **실험예 4. 아연 이온 전구물질의 함량에 따른 복합구조 메조결정 나노입자의 특성 비교**

[0151] 아연 이온 전구물질의 함량에 따른 산화철-아연페라이트-산화아연 복합구조 메조결정 나노입자의 특성을 비교하였다.

[0152] 도 9a는 전구체 주입에 따라 형성되는 복합구조 메조결정 나노입자를 도식적으로 보여준다. 도 9b는 아연 이온 전구물질 주입 전 산화철 클러스터, c는 아연 이온 전구물질을 넣지 않고 아연 이온 전구물질을 넣은 d, e와 동일한 시간만큼 추가로 반응한 산화철 클러스터, d는 Fe:Zn=10:1로 주입한 복합구조 메조결정 나노입자, e는 Fe:Zn=10:2로 주입한 복합구조 메조결정 나노입자의 투과전자현미경 이미지이다. 도 9f, g, h, i에서는 b, c, d 및 e를 각각 순서대로 S1, S2, S3 및 S4로 명명하였다.

[0154] 도 9f에 나타난 바와 같이, 아연 이온 전구물질의 함량이 증가할수록 복합구조 메조결정 나노입자의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0155] 도 9h에 나타난 바와 같이, 산화철 클러스터는 반응시간이 길어짐에 따라 포화자화가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 아연페라이트, 산화아연 나노결정이 형성되면 포화자화가 감소하고 자화율, 보자력이 줄어드는 것을 확

인할 수 있다.

[0156] 또한, 도 9i에 나타난 바와 같이, 산화철 클러스터 위에 존재하는 금속산화물 나노결정의 양이 증가함에 따라 가시광의 흡광이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0158] 또한, 본 발명에서 도 10은 아연 이온 전구물질의 함량에 따른 산화철-아연페라이트-산화아연 복합구조 메조결정 나노입자의 X선 광전자 분광 스펙트럼 결과를 나타낸다. 도 10a는 S2, S3, S4의 Fe 2p 스펙트럼, 도 10b는 Zn 2p 스펙트럼, 도 11c는 O 1s 스펙트럼을 나타낸다.

[0159] 상기 도 10에 나타난 바와 같이, 아연 이온 전구물질이 주입됨에 따라 Fe^{2+}에서 나오는 신호가 감소하여 일부 Fe^{2+}는 Zn^{2+}로 치환됨을 확인할 수 있다. 해당 증/감소량보다 많은 Zn^{2+}가 존재하여 잉여 Zn^{2+}는 산화아연의 형태로 존재하는 것을 도 10c를 통해 확인할 수 있다.

[0161] **실험예 5. 복합구조 메조결정 나노입자의 물리적 특성**

[0162] 본 발명에서 도 11은 실시예 2-1의 제조 방법으로 제조된 복합구조 메조결정 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 사진, 에너지분산형 분광분석법(EDS) 사진 및 X선 광전자 분광 스펙트럼 결과를 나타낸다.

[0163] 상기 도 11에 나타난 바와 같이, 복합구조 메조결정 나노입자는 실시예 1-1의 복합구조 메조결정 나노입자와 같이 이종의 나노결정 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0165] 본 발명에서 도 12는 실시예 3-1의 제조 방법으로 제조된 복합구조 메조결정 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 사진, 에너지분산형 분광분석법(EDS) 사진 및 X선 광전자 분광 스펙트럼 결과를 나타낸다.

[0166] 상기 도 12에 나타난 바와 같이, 복합구조 메조결정 나노입자는 실시예 1-1의 복합구조 메조결정 나노입자와 같이 이종의 나노결정 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0168] **실험예 6. 산화철-아연페라이트-산화아연 복합구조 메조결정 나노입자를 이용한 광촉매 특성 확인**

[0169] 본 발명의 도 13에 나타난 바와 같이, 산화철-아연페라이트-산화아연 복합구조 메조결정 나노입자는 단위결정간 형성된 수많은 접합을 형성하고 있다. 2 eV의 밴드갭을 갖는 아연페라이트 나노결정은 가시광을 흡수하여 광전자-정공을 형성한다. 광전하들은 나노결정 접합을 통해 빠르게 분리되어 정공은 아연페라이트 표면에서 물분자와 반응하여 광촉매 반응으로 수산화라디칼을 형성한다. 이에 반해 전자는 산화아연 나노결정으로 넘어가 그 일부는 과산화수소수와 반응하여 수산화라디칼을 형성하고, 나머지 전자는 산화철로 넘어가 Fe^{3+}이온을 Fe^{2+}로 환원시켜 photo-Fenton 촉매반응을 일으켜 수산화라디칼을 발생시킨다.

[0170] 복합기능 메조결정 나노입자를 유기 오염물질(methylele blue, 모델 분자)이 들어있는 오염수 용액에 넣고 가시광을 쏴주면 수산화라디칼이 형성되어 한시간만에 모든 유기 오염물질을 분해한다. 오염수 정화 이후, 영구자석을 이용하여 사용한 복합기능 메조결정 나노입자를 회수하여 재사용 테스트를 5번 진행하는 동안 촉매기능이 유지됨을 확인하였다.

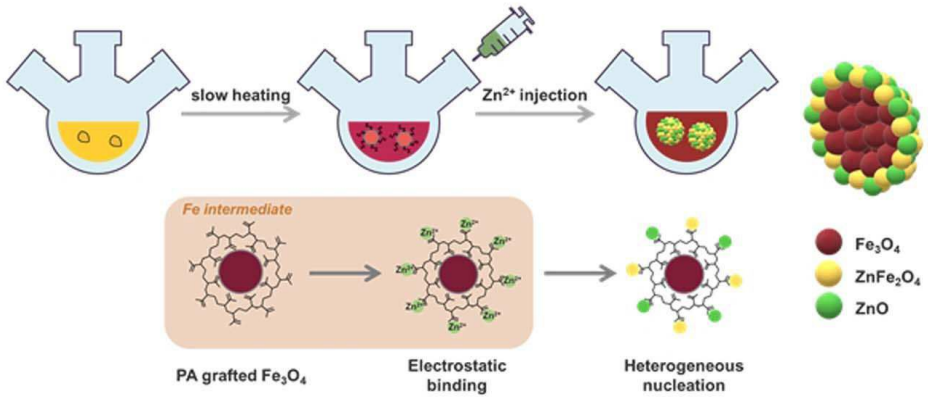
[0172] **실험예 7. 스파이크형 산화철-아연페라이트-산화아연 복합구조 나노입자의 물리적 특성**

[0173] 도 14는 수열합성법으로 합성한 스파이크형 산화철-아연페라이트-산화아연 복합구조 나노입자의 모식도 및 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

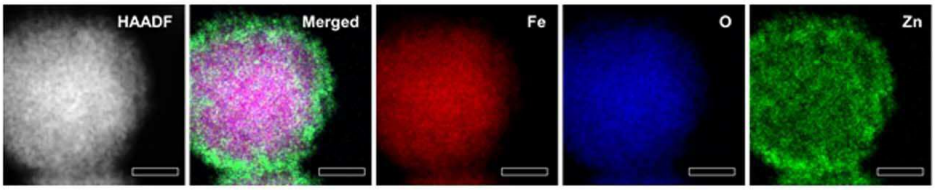
[0174] 상기 도 14에 나타난 바와 같이, 스파이크형 산화철- 아연페라이트-산화아연 복합구조 나노입자에서 스파이크형 입자 돌기는 약 600 nm의 길이를 가지며, 두께는 50 nm인 것을 확인할 수 있다.

도면

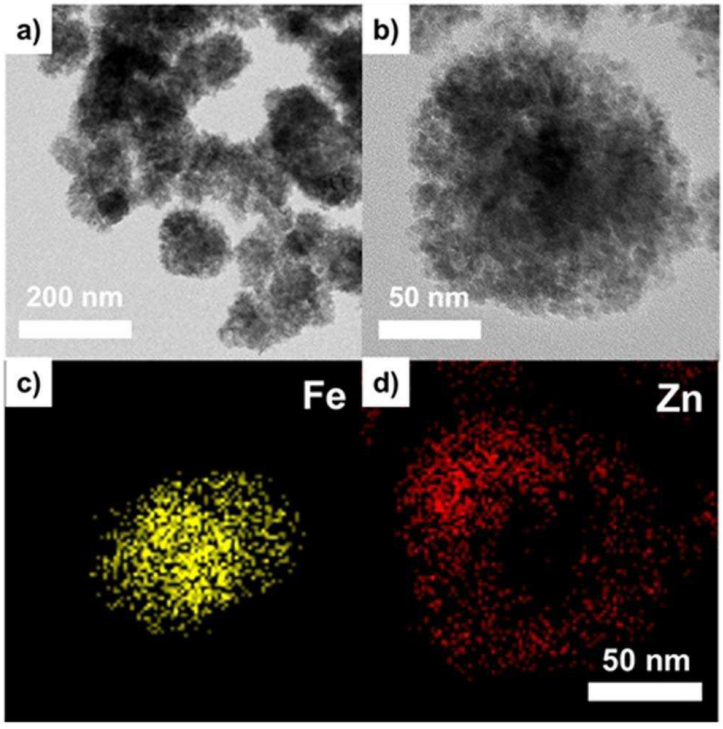
도면1



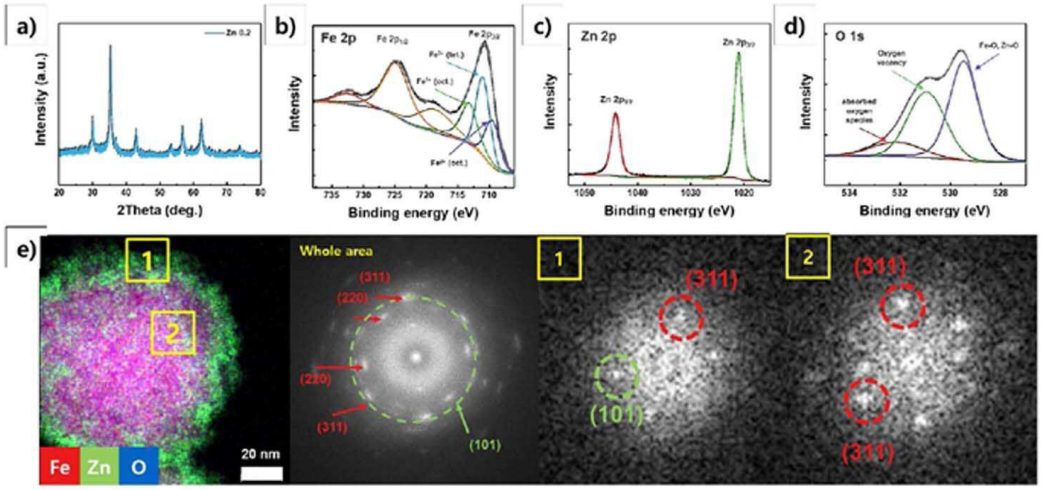
도면2



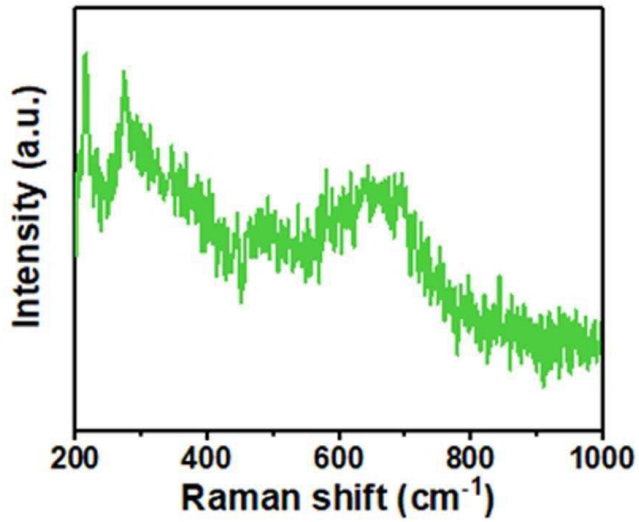
도면3



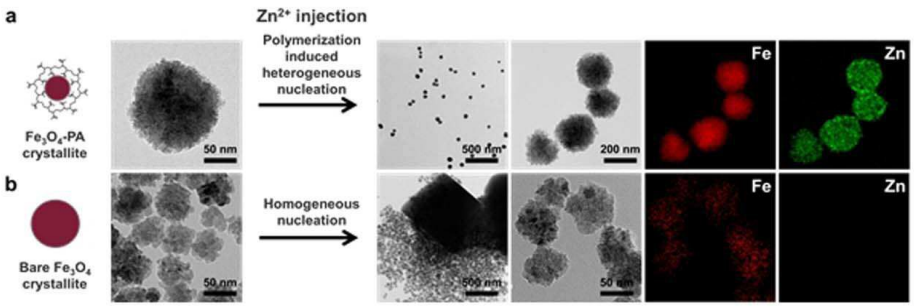
도면4


a)
Intensity (a.u.)
2Theta (deg.)
b)
Fe 2p
Intensity
Binding energy (eV)
c)
Zn 2p
Intensity
Binding energy (eV)
d)
O 1s
Oxygen vacancy
Intensity
Binding energy (eV)
e)
1
2
Fe
Zn
O
20 nm
Whole area
(311)
(220)
(210)
(311)
(101)
1
(311)
(101)
2
(311)
(311)

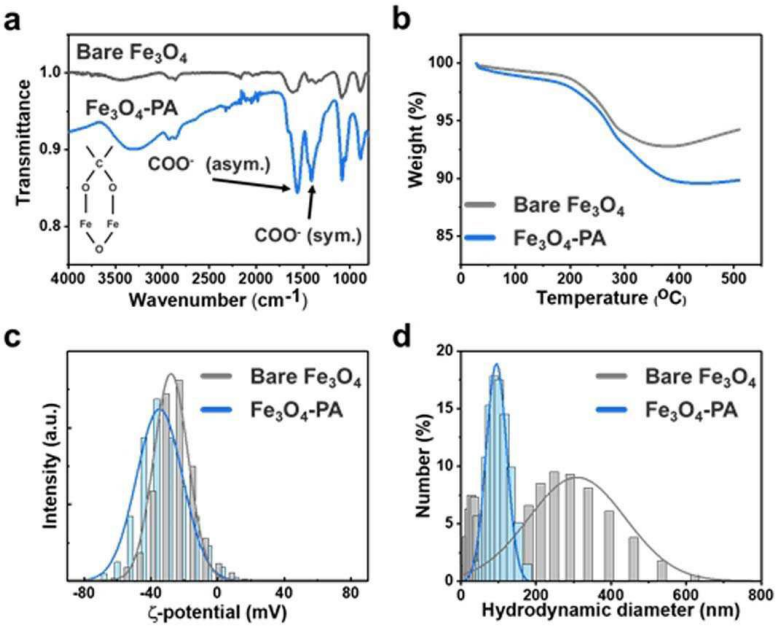
도면5


Intensity (a.u.)
200
400
600
800
1000
Raman shift (cm-1)

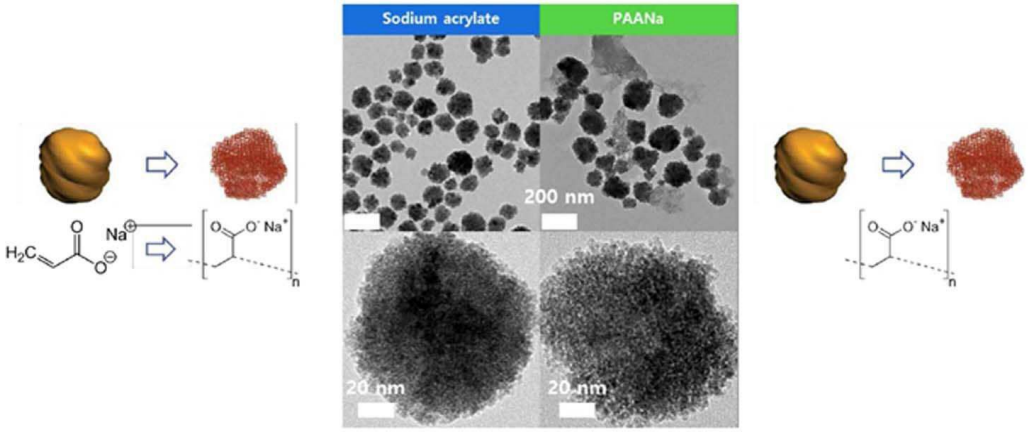
도면6


a
Zn2+ injection
Polymerization induced heterogeneous nucleation
Fe3O4-PA crystallite
50 nm
200 nm
Fe
Zn
b
Homogeneous nucleation
Bare Fe3O4 crystallite
50 nm
50 nm
Fe
Zn

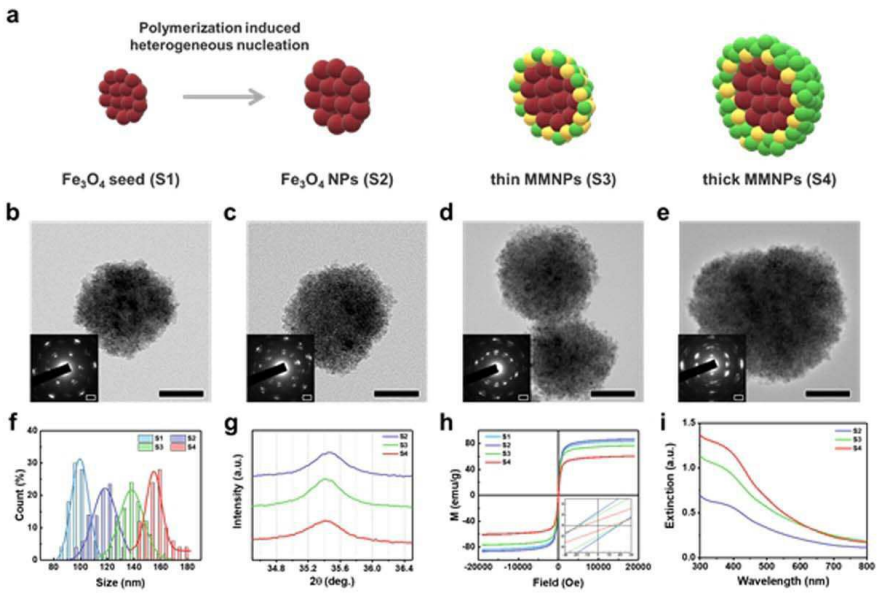
도면7


a
Bare Fe_3O_4
Fe_3O_4-PA
COO^- (asym.)
COO^- (sym.)
Transmittance
Wavenumber (cm^{-1})
b
Weight (%)
Bare Fe_3O_4
Fe_3O_4-PA
Temperature (^oC)
c
Intensity (a.u.)
Bare Fe_3O_4
Fe_3O_4-PA
ζ-potential (mV)
d
Number (%)
Bare Fe_3O_4
Fe_3O_4-PA
Hydrodynamic diameter (nm)

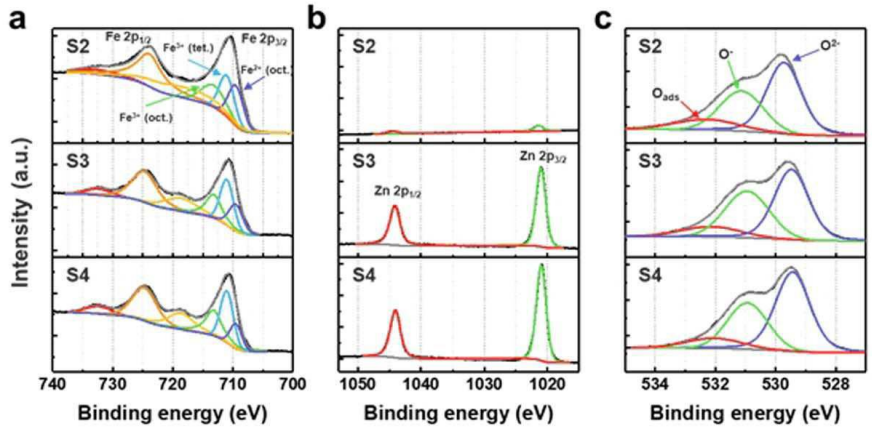
도면8


Sodium acrylate
PAANa
200 nm
20 nm
20 nm

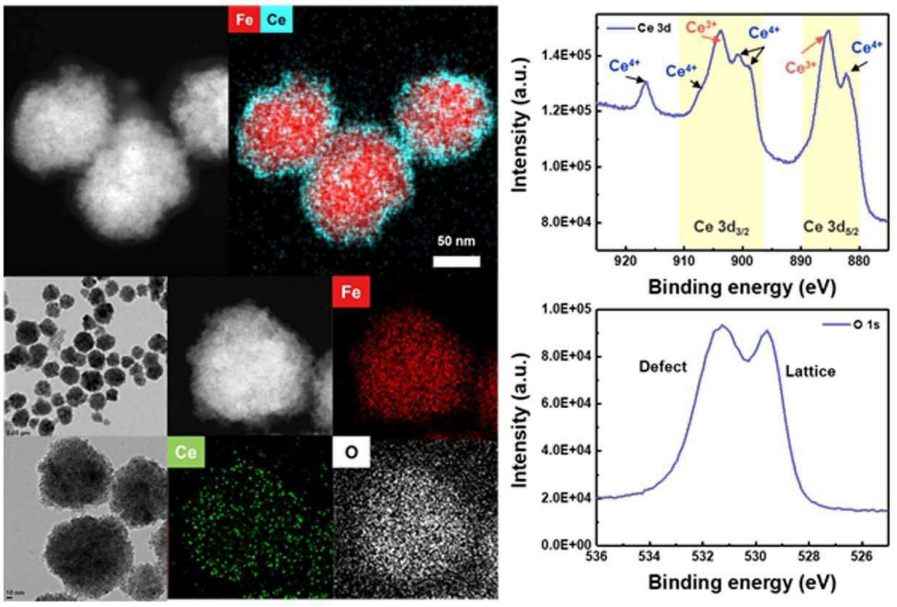
도면9


a
Polymerization induced heterogeneous nucleation
Fe_3O_4 seed (S1)
Fe_3O_4 NPs (S2)
thin MMNPs (S3)
thick MMNPs (S4)
b
c
d
e
f
Count (%)
Size (nm)
g
Intensity (a.u.)
2θ (deg.)
h
M (emu/g)
Field (Oe)
i
Extinction (a.u.)
Wavelength (nm)

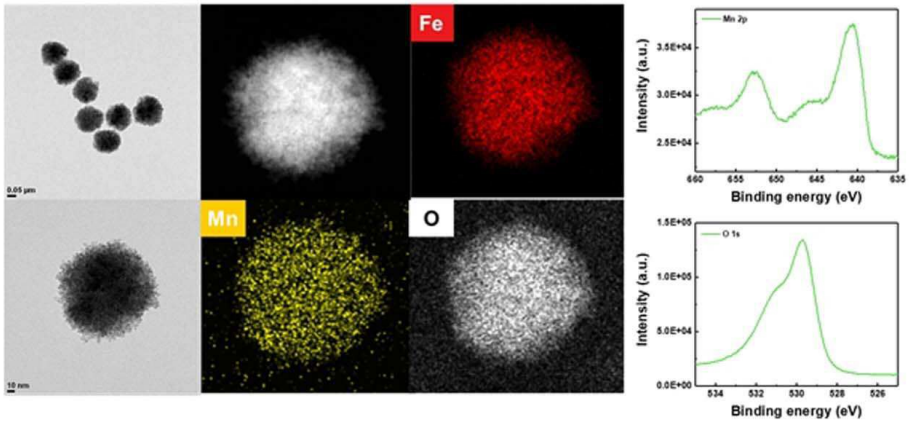
도면10


a
S2
S3
S4
Fe 2p1/2
Fe3+ (tet.)
Fe 2p3/2
Fe2+ (oct.)
Fe3+ (oct.)
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
b
Zn 2p1/2
Zn 2p3/2
Binding energy (eV)
c
O-
O2-
Oads
Binding energy (eV)

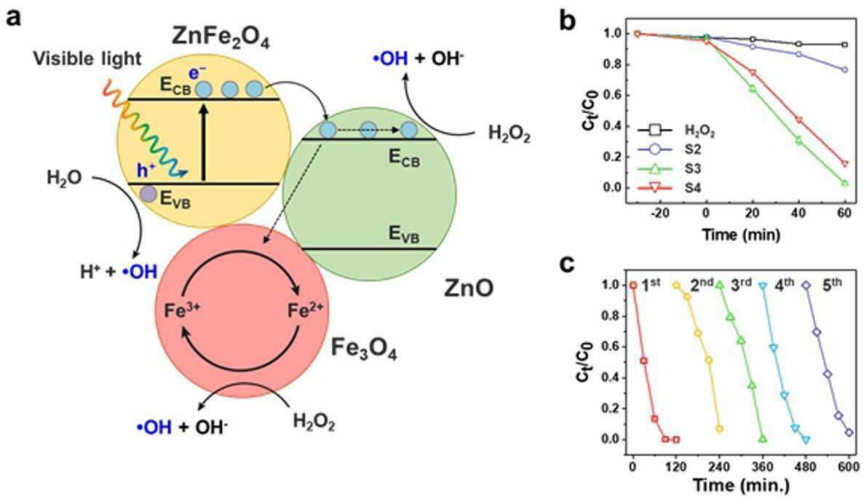
도면11


Fe
Ce
50 nm
Fe
Ce
O
Ce 3d
Ce3+
Ce4+
Ce4+
Ce4+
Ce3+
Ce4+
Intensity (a.u.)
1.4E+05
1.2E+05
1.0E+05
8.0E+04
Ce 3d3/2
Ce 3d5/2
920
910
900
890
880
Binding energy (eV)
O 1s
Defect
Lattice
1.0E+05
8.0E+04
6.0E+04
4.0E+04
2.0E+04
0.0E+00
536
534
532
530
528
526
Binding energy (eV)

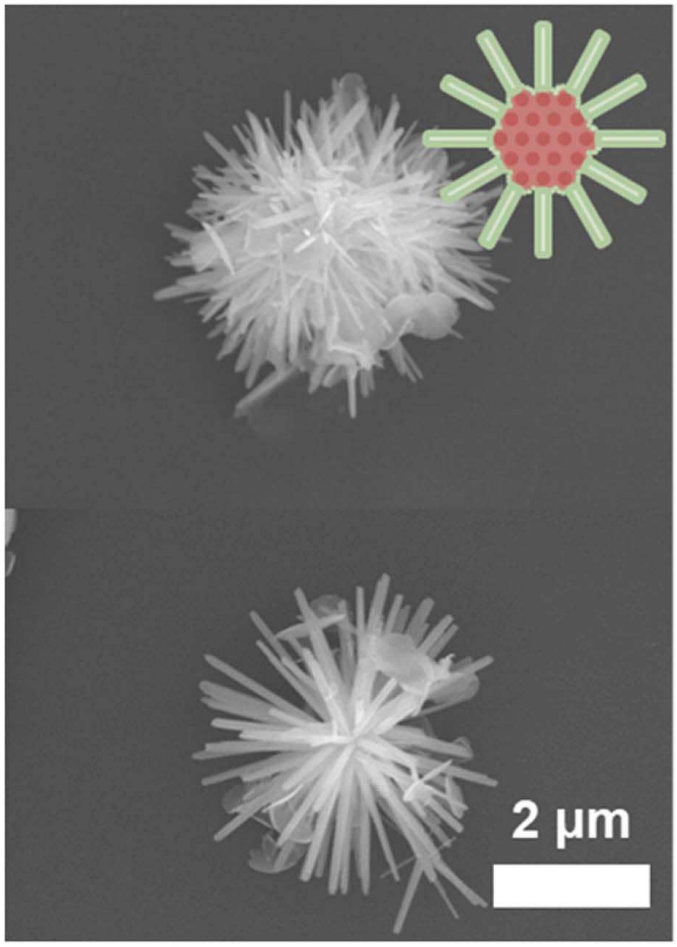
도면12


Fe
Mn
O
Mn 2p
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
O 1s
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)

도면13


a
ZnFe2O4
Visible light
e⁻
ECB
h⁺
EVB
H2O
H⁺ + •OH
•OH + OH⁻
H2O2
ECB
EVB
ZnO
Fe3+
Fe2+
Fe3O4
•OH + OH⁻
H2O2
b
Ct/C0
H2O2
S2
S3
S4
Time (min)
c
Ct/C0
1st
2nd
3rd
4th
5th
Time (min.)

도면14


2 μm