(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0001553
(43) 공개일자 2023년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2017.01) *B82B 1/00* (2017.01)
B82Y 30/00 (2017.01) *B82Y 40/00* (2017.01)
B82Y 5/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
B82B 3/0061 (2013.01)
B82B 1/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0079063
(22) 출원일자 2022년06월28일
심사청구일자 2022년06월28일
(30) 우선권주장
1020210084318 2021년06월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김영근
서울특별시 강남구 압구정로61길 37, 72동 1109호(압구정동, 한양아파트)
박범철
서울특별시 성동구 마장로 137(상왕십리동, 텐즈힐)
고민준
서울특별시 양천구 목동중앙본로22길 63, 104동 203호(목동, 건영아파트)
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 12 항

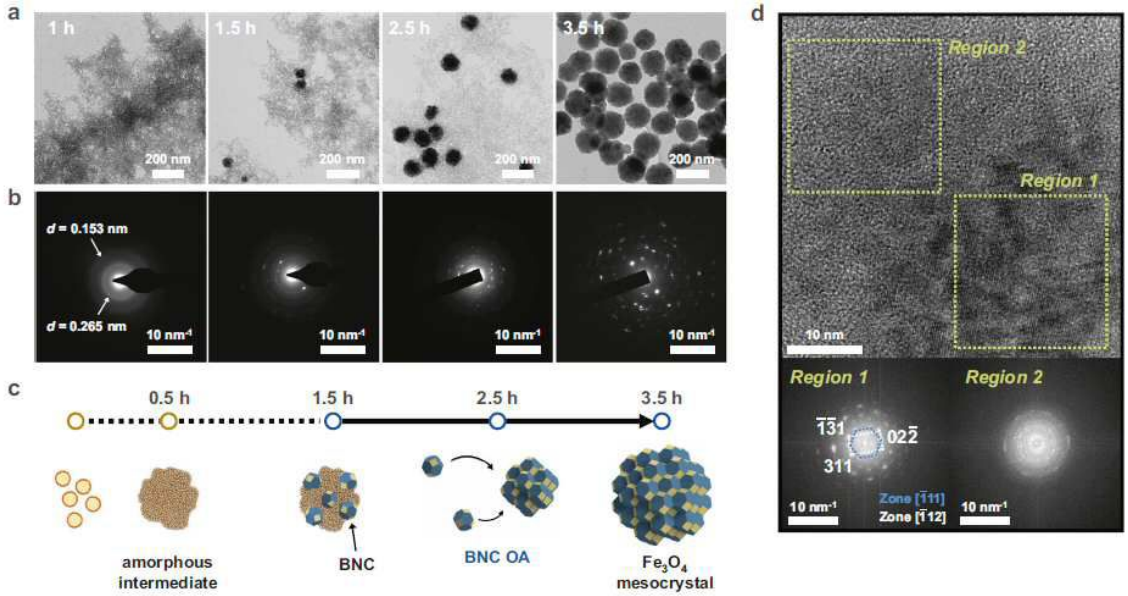
(54) 발명의 명칭 **메조결정 내 결정학적 배열을 조절하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 철 이온 전구물질 및 표면 리간드를 혼합하는 단계를 포함하고, 표면 리간드의 종류를 조절하여 산화철 메조결정 내 단위결정의 배열을 조절하는 방법에 관한 것으로,

본 발명은 표면 리간드에 따라 메조결정 내 단위결정의 결정학적 배열을 조절함으로써 서로 다른 자기적 특성을 갖는 나노입자를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B82B 3/0009 (2013.01)
B82Y 30/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)
B82Y 5/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711091868
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
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345300845
과제번호 2019R1I1A1A01062020
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명 생체 응용을 위한 규칙적 배열을 갖는 콜로이드성 금속산화물 나노구조체 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

철 이온 전구물질 및 표면 리간드를 혼합하는 단계를 포함하고,

상기 표면 리간드의 종류를 조절하여 산화철 메조결정 내 단위결정의 배열을 조절하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화철 메조결정의 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, 산화철 메조결정 내 단위결정의 배열을 조절하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 표면 리간드는 아세테이트계 화합물, 폴리아크릴레이트계 화합물, 폴리메타크릴산계 화합물, 폴리말레산계 화합물, 폴리(아크릴산-co-말레산)계 화합물(Poly(acrylic acid-co-maleic acid)), 및 상기 폴리아크릴레이트계 화합물, 폴리메타크릴산계 화합물, 폴리말레산계 화합물 또는 폴리(아크릴산-co-말레산)계 화합물에 금속 양이온이 흡착된 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상으로 조절되는, 산화철 메조결정 내 단위결정의 배열을 조절하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 철 이온 전구물질과 상기 표면 리간드의 혼합 몰비율은 1000:1 내지 1:1000인, 산화철 메조결정 내 단위결정의 배열을 조절하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 혼합 단계는 상기 철 이온 전구물질, 수산화 이온 전구물질 및 용매를 포함하는 용액; 및 상기 표면 리간드 및 용매를 포함하는 용액을 혼합하는 단계인, 산화철 메조결정 내 단위결정의 배열을 조절하는 방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 표면 리간드가 아세테이트계 화합물인 경우, 단위결정은 메조결정 내에서 동일한 결정학적 방향으로 배열되는 것인, 산화철 메조결정 내 단위결정의 배열을 조절하는 방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 표면 리간드가 금속 양이온이 흡착된 폴리아크릴레이트계 화합물인 경우, 단위결정은 메조결정 내에서 무작위적으로(randomly) 배열되는 것인, 산화철 메조결정 내 단위결정의 배열을 조절하는 방법.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 금속 양이온은 Mg^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{2+} 및 Cu^{2+}으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상

인 산화철 메조결정 내 단위결정의 배열을 조절하는 방법.

청구항 9

제1항에 따라 배열이 조절된 산화철 단위결정들이 조립된 산화철 메조결정.

청구항 10

철 이온 전구물질 및 표면 리간드를 혼합하는 단계를 포함하고,

상기 표면 리간드의 종류를 조절하여 배열이 조절된 산화철 단위결정들이 조립된 산화철 메조결정을 제조하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 혼합 단계는 상기 철 이온 전구물질, 수산화 이온 전구물질 및 용매를 포함하는 용액; 및 상기 표면 리간드 및 용매를 포함하는 용액을 혼합하는 단계인, 산화철 메조결정을 제조하는 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 표면 리간드는 아세테이트계 화합물, 폴리아크릴레이트계 화합물, 폴리메타크릴산계 화합물, 폴리말레산계 화합물, 폴리(아크릴산-co-말레산)계 화합물(Poly(acrylic acid-co-maleic acid)), 및 상기 폴리아크릴레이트계 화합물, 폴리메타크릴산계 화합물, 폴리말레산계 화합물 또는 폴리(아크릴산-co-말레산)계 화합물에 금속 양이온이 흡착된 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인, 산화철 메조결정을 제조하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산화철 메조결정 내 단위결정의 배열을 조절하는 방법, 배열이 조절된 산화철 메조결정, 및 이러한 산화철 메조결정을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자기적 특성을 갖는 나노입자는 질병을 진단하는 바이오센서, 온열치료, 약물전달시스템, 자기공명영상의 조영제 등 나노-메디컬 분야에서 주목을 받고 있다. 상기 언급한 응용 분야에서 높은 효율을 얻기 위하여 자성 나노입자의 특성 조절에 관한 연구들이 많이 진행되고 있다. 그 중 메조결정은 식별 가능한 단위결정들이 같은 결정 방향으로 조립되어 있는 새로운 형태의 나노입자로, 단위결정의 소재에서 나타나는 특성, 크기 의존적 특성 뿐 아니라, 단위결정 간의 상호작용으로부터 나타나는 집합적 특성이 있어 많은 연구가 이뤄지고 있다.

[0003] 이러한 메조결정들은 단위결정들이 규칙적으로 타일링(tiling)되어 제조되는데, 이러한 과정에서 단위결정이 특정한 결정학적 순서로 서로 부착되어 결정 성장이 진행되는 것인 입자 지향 부착(oriented attachment, OA) 은 결정학적 배열된 구조의 제조를 설명하는 새로운 모델로 각광받고 있으며, 현재 메조결정들은 주로 입자 지향 부착 과정으로 형성되고 있다.

[0004] 하지만, 아직 입자 지향 부착이 일어나는 정확한 이유나 이를 제어하는 방법에 대해서는 파악되지 못했고, 따라서 같은 방향으로 정렬된 메조결정만 보고된 상태이다. 따라서, 입자 지향 부착이 일어나는 이유와 입자 지향 부착에 의한 결정학적 배열을 조절하는 기술을 파악하고, 이를 기반으로 자기적 특성을 갖는 나노입자를 설계할 수 있는 기술이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 입자 지향 부착 과정을 거치는 메조결정 합성 메커니즘을 바탕으로, 메조결정 내 단위결정의 배열을

조절하는 방법을 제공하고, 이를 기반으로 하여 자기적 특성을 유연하게 조절하여 응용 분야 맞춤형 소재를 설계하는 방법을 제공하고자 한다.

[0006] 또한, 본 발명은 이러한 방법에 따라 배열이 조절된 메조결정을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 철 이온 전구물질 및 표면 리간드를 혼합하는 단계를 포함하고, 표면 리간드의 종류를 조절하여 산화철 메조결정 내 단위결정의 배열을 조절하는 방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 철 이온 전구물질 및 표면 리간드를 혼합하는 단계를 포함하고, 표면 리간드의 종류를 조절하여 배열이 조절된 산화철 단위결정들이 조립된 산화철 메조결정을 제조하는 방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기와 같은 방법으로 배열이 조절된 산화철 단위결정들이 조립된 산화철 메조결정을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따르면, 단위결정의 표면에 부착되는 표면 리간드를 조절하여 메조결정 내 단위 결정의 배열을 조절할 수 있다. 단위결정의 배열을 조절함으로써 단위결정이 같은 방향 또는 무작위적으로 정렬될 수 있고, 이에 따라 상이한 자기적 특성을 나타낼 수 있다. 예를 들어 같은 방향으로 정렬되면 강한 자성을 나타내고, 무작위적으로 정렬되면, 단위결정 간 약한 상호작용으로 초상자성 특성을 나타내어 서로 다른 자기적 특성을 요구하는 다양한 분야에 적용 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 실험예 1에 따른 TEM 이미지(도 1의 a), SAED 패턴(도 1의 b), 메조결정의 결정화 경로의 모식도(도 1의 c), 및 HR-TEM 이미지(도 1의 d)를 나타낸 것이다.

도 2는 실험예 1에 따른 메조결정의 성장 관련 그래프로, 도 2의 a는 각 반응 단계에서 SAED 패턴의 방사형 분포 프로파일 그래프를, 도 2의 b 및 c는 크기 분포 그래프를 나타낸 것이다.

도 3은 실험예 2에 따른 각 리간드별 결정학적 방향 및 다형성을 확인한 이미지이다.

도 4는 각각 실험예 2에 따른 배향 계수(orientation factor)(도 4의 a) 및 사이즈 값(도 4의 b)과 크기 분포(도 4의 c)를 나타낸 그래프이다.

도 5는 실험예 3에 따른 각 리간드 별로 HR-TEM 이미지 및 FFT 패턴 이미지를 나타낸 것이다.

도 6은 실험예 4에 따른 자기적 특성을 확인한 것으로, 도 6의 a는 잔류 자화(M_s) 그래프를, 도 6의 b 및 c는 자기 보자성(H_c) 그래프를 나타낸 것이며, 도 6의 d는 자기적 상호작용에 의한 영향을 나타내는 이미지이고, 도 6의 e는 ac-MC 에 대한 1-D 나노체인의 BF-TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 7의 a는 DLVO 이론을 나타낸 그래프이고, 도 7의 b는 표면 에너지 및 결합 에너지 비율을 나타낸 그래프이고, 도 7의 c 는 각 리간드별 밀도 범함수 이론(DFT)을 이용하여 확인한 BNC 구조 이미지를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하에서는, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0014] 한편, 본원에서 개시되는 각각의 설명 및 실시형태는 각각의 다른 설명 및 실시 형태에도 적용될 수 있다. 즉, 본원에서 개시된 다양한 요소들의 모든 조합이 본 발명의 범주에 속한다. 또한, 하기 기술되는 구체적인 서술에 의하여 본 발명의 범주가 제한된다고 할 수 없다.

[0015] 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0016] 본 발명은 철 이온 전구물질 및 표면 리간드를 혼합하는 단계를 포함하고,

[0017] 표면 리간드의 종류를 조절하여 산화철 메조결정 내 단위결정의 배열을 조절하는 방법을 제공한다.

[0018] 본 발명에서 "메조결정"은 작은 단위결정들이 서로 뭉쳐있는 구조를 의미하며, 낱개의 단위결정에서는 나타나지 않는 새로운 집합적 특성을 나타낼 수 있다. 본 발명에서 철 이온 전구물질 및 표면 리간드로부터 단위결정이 형성되고, 이러한 단위결정들의 배열이 조절되면서 입자 지향 부착 과정을 통해 메조결정이 제조될 수 있다.

[0019] 본 발명에서, “단위결정”은 빌딩블럭 나노결정(building block nanocrystal, BNC) 라고도 하며, 메조결정을 이루기 위한 기본 단위체를 의미한다.

[0020] 본 발명에 따르면, 단위결정이 입자 지향 부착 과정으로 조립되어 메조결정이 형성되는데, 이 과정에서 사용된 표면 리간드를 조절함으로써 입자 지향 부착 과정 중 결정학적 배열을 조절하고, 이에 따라 자기적 특성을 조절할 수 있다.

[0021] 본 발명에서, 산화철 메조결정의 산화철은 철 외에 다른 금속(예를 들어, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+})이 도핑된 페라이트 형태의 철산화물도 포함할 수 있다. 구체적으로, 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 이상일 수 있으며, 바람직하게는 Fe_3O_4 일 수 있다.

[0022] 본 발명에서, 표면 리간드는 산화철 단위결정 표면에 단층으로 배위할 수 있는 리간드로서, 본 발명에서 단위결정들이 조립된 메조결정 내 단위결정의 배열을 조절하는 역할을 할 수 있다.

[0023] 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.

[0024] 일 구체예에서, 본 발명은 표면 리간드의 종류를 조절하여 단위결정의 배열을 조절할 수 있으며, 여기서 표면 리간드는 다양한 종류로 사용할 수 있다. 특히, 본 발명에서, 표면 리간드는 아세테이트계 화합물, 폴리아크릴레이트계 화합물, 폴리메타크릴산계 화합물, 폴리말레산계 화합물, 폴리(아크릴산-co-말레산)계 화합물(Poly(acrylic acid-co-maleic acid)) 및 상기 폴리아크릴레이트계 화합물, 폴리메타크릴산계 화합물, 폴리말레산계 화합물 또는 폴리(아크릴산-co-말레산)계 화합물에 금속 양이온이 흡착된 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상으로 조절될 수 있다.

[0025] 상기 아세테이트계 화합물은 표면 리간드이면서, 산화철의 수산화 이온의 공급원의 역할을 할 수 있으며, 소듐 아세테이트(sodium acetate), 포타슘 아세테이트(potassium acetate), 및 암모늄 아세테이트(ammonium acetate)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0026] 상기 폴리메타크릴레이트계 화합물 및 폴리아크릴레이트계 화합물은 각각 폴리메타크릴산(polymethamcrylic acid), 폴리아크릴산(poly(acrylic acid)) 및 이의 알칼리염(alkali salt thereof))로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 여기서, 폴리메타크릴레이트계 화합물 및 폴리아크릴레이트계 화합물은 각각 아세테이트계 화합물과 아크릴레이트계 화합물 또는 메타크릴레이트계 화합물의 중합반응으로 형성된 것일 수 있다. 구체적으로, 아크릴레이트계 화합물 또는 메타크릴레이트계 화합물과 아세테이트계 화합물을 혼합하고 가열 속도를 느리게 설정하여 상기 화합물들을 중합시켜 폴리아크릴레이트계 화합물 또는 폴리메타크릴레이트계 화합물을 제조하였으며, 이와 동시에 폴리아크릴레이트계 화합물 또는 폴리메타크릴레이트계 화합물이 단위결정 표면의 Fe 위치에서 배위될 수 있다.

[0027] 상기 폴리말레산계 화합물은 폴리말레산(poly(maleic acid)) 및 폴리말레산 알칼리염(poly(maleic acid alkali salt))로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다

[0028] 상기 폴리(아크릴산-co-말레산)계 화합물(Poly(acrylic acid-co-maleic acid))은 아크릴산 또는 아크릴레이트염;과 말레산 또는 말레이트염;의 공중합체 형태일 수 있다.

[0029] 상기 폴리아크릴레이트계 화합물, 폴리메타크릴산계 화합물, 폴리말레산계 화합물 또는 폴리(아크릴산-co-말레산)계 화합물에 금속 양이온이 흡착된 화합물은 폴리아크릴레이트계 화합물, 폴리메타크릴산계 화합물, 폴리말레산계 화합물 또는 폴리(아크릴산-co-말레산)계 화합물과 동일한 방식으로 제조 중 금속 양이온 전구 물질을 반응 혼합물에 주입하여 반응시키는 단계를 통해 제조될 수 있다.

[0030] 여기서, 금속 양이온의 흡착(adsorbed)은 금속 양이온이 해당 폴리아크릴레이트계 화합물, 폴리메타크릴산계 화합물, 폴리말레산계 화합물 또는 폴리(아크릴산-co-말레산)계 화합물에 이온 결합 또는 배위 결합으로 흡착되어

있는 것을 의미할 수 있다.

[0031] 상기 금속 양이온 전구물질은 금속염화물 또는 이의 수화물일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 여기서, 금속 양이온은 Mg^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{2+} 및 Cu^{2+}으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 Mg^{2+}일 수 있다. 가장 바람직하게 금속 양이온 전구 물질은 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 일 수 있다.

[0032] 본 발명에 따른 표면 리간드를 사용하는 경우, 단위결정이 동일한 결정학적 방향으로 배열되거나, 약간의 오배열이 발생되면서 배열되거나, 또는 무작위 방향으로 배열될 수 있다. 동일한 방향으로 배열된 경우 비교적 강한 자성을 나타내어 자가온열치료나 자기 메모리 또는 자성 액츄에이터에 효과적으로 적용할 수 있다. 이와 반대로, 단위결정들이 무작위 방향(randomly)으로 배열되는 경우, 단위결정들이 약한 상호작용으로 초상자성 특성을 나타내어, 입자간의 자성 응집이 일어나지 않으면서, 자기적 특성을 이용할 수 있는 표적약물전달, 바이오 마커의 자성 분리 등의 분야에 효과적으로 적용할 수 있다.

[0033] 본 발명에서, 산화철 메조결정은 철 이온 전구물질 및 수산화 이온 전구물질의 혼합 반응으로 제조될 수 있다.

[0034] 상기 철이온 전구물질 및 표면 리간드를 혼합하는 단계는 철 이온 전구물질, 수산화 이온 전구물질 및 용매를 포함하는 용액; 및 표면 리간드 및 용매를 포함하는 용액을 혼합하는 단계일 수 있다.

[0035] 일 구체예에서, 수산화 이온 전구물질은 H_2O 및 아세테이트계 화합물 중 1종 이상일 수 있다.

[0036] 일 구체예에서, 용매는 용매로서의 역할뿐 아니라, 환원제로서의 역할을 함께 수행할 수 있다. 이러한 용매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, H_2O, 또는 알킬렌 글리콜일 수 있으며, 구체적으로, H_2O, 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 또는 테트라 에틸렌 글리콜일 수 있다.

[0037] 상기 두 용액의 용매는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 철이온 전구물질 용액의 용매는 제1용매로서 H_2O 일 수 있고, 표면 리간드 용액의 용매는 제2용매로서 알킬렌 글리콜, 특히 에틸렌 글리콜일 수 있다.

[0038] 일 구체예에서, 철이온 전구물질 및 제1용매의 몰비율은 1:10 내지 1:1000일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[0039] 일 구체예에서, 철 이온 전구물질과 표면 리간드의 몰비율은 1000:1 내지 1:100일 수 있고, 바람직하게는 1:2 내지 1:4일 수 있으며, 더 바람직하게는 1:3일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0040] 일 구체예에서, 상기 철 이온 전구물질의 철 이온과 금속 양이온 전구물질의 금속 양이온의 몰비율은 1000:1 내지 1:1000일 수 있고 바람직하게는 1:0.2 내지 1:0.7일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0041] 일 구체예에서, 철 이온 전구물질과 표면 리간드를 혼합하는 단계 이후, 140 내지 250도의 온도에서 교반시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 교반은 2 내지 10시간동안 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0042] 본 발명은 표면 리간드의 종류에 따라, 메조결정 내 단위결정의 결정학적 배열이 달라질 수 있다. 표면 리간드가 아세테이트계 화합물인 경우, 단위결정은 메조결정 내에서 동일한 결정학적 방향으로 배열될 수 있으며, 구체적으로는 인접한 단위결정 사이의 평균 각도가 0~2도 범위이고 배향 계수는 0.6 이상일 수 있다.

[0043] 표면 리간드가 폴리아크릴레이트계 화합물인 경우, 단위결정은 메조결정 내에서 동일한 결정학적 방향에서 약간의 오배열을 가지며 배열될 수 있고, 구체적으로는 인접한 단위결정 사이의 평균 각도가 2~10도이고 배향 계수는 0.6 미만 0.2 이상일 수 있다.

[0044] 표면 리간드가 폴리메타크릴레이트계 화합물인 경우, 폴리아크릴레이트계 화합물 인 경우보다 인접한 단위결정간의 정렬이 더 흐트러져 더 낮은 배향계수를 나타낼 수 있다.

[0045] 표면 리간드가 폴리말레산계 화합물인 경우, 폴리아크릴레이트계 화합물인 경우보다 인접한 단위결정간의 정렬도가 더 높아 배향 계수가 높을 것으로 예상된다.

[0046] 표면 리간드가 폴리(아크릴산-co-말레산)계 화합물인 경우, 폴리아크릴레이트계 화합물인 경우와 단위결정사이의 평균각도 및 배향 계수가 유사할 것으로 예상된다.

[0047] 또한, 표면 리간드가 금속 양이온이 흡착된 화합물인 경우에는 그렇지 않은 화합물을 사용한 경우에 비해 단위결정간의 정렬도가 더 떨어질 수 있고, 단위결정은 메조결정 내에서 무작위적으로(randomly) 배열될 수 있다. 구체적으로는 인접한 단위결정 사이의 평균 각도는 10도 이상이고 배향 계수는 0.2 이하일 수 있다.

[0048] 본 발명은 또한, 상기 방법에 따라 배열이 조절된 산화철 단위결정들이 조립된 산화철 메조결정을 제공한다.

[0049] 구체적으로, 본 발명은 표면 리간드의 종류에 따라 결정학적 배열이 조절된 단위결정들이 조립되어 형성된 산화철 메조결정을 제공할 수 있다.

[0050] 상기 메조결정의 직경은 10nm 내지 1um일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0051] 여기서, 상기 표면 리간드, 단위결정 및 철 이온 전구물질에 대한 내용은 상술한 내용을 준용한다.

[0052] 본 발명은 또한, 철 이온 전구물질 및 표면 리간드를 혼합하는 단계를 포함하고, 표면 리간드의 종류를 조절하여 배열이 조절된 산화철 단위결정들이 조립된 산화철 메조결정을 제조하는 방법을 제공한다.

[0053] 일 구체예에서, 상기 혼합 단계는 철 이온 전구물질, 수산화 이온 전구물질 및 용매를 포함하는 용액; 및 표면 리간드 및 용매를 포함하는 용액을 혼합하는 단계일 수 있다.

[0054] 여기서 수산화 이온 전구물질, 용매, 표면 리간드 및 철 이온 전구물질에 대한 내용은 상술한 내용을 준용한다.

[0055] 상기 표면 리간드가 아세테이트계 화합물인 경우, 상기 제조 방법은 철 이온 전구물질 및 물을 포함하는 용액;과 아세테이트계 화합물 및 알킬렌글리콜을 포함하는 용액을 혼합한 다음 승온하여 140 내지 250도의 온도에서 교반시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 승온 속도는 6 내지 15° C/min 일 수 있으며, 교반 시간은 2 내지 10 시간일 수 있다.

[0056] 아세테이트계 화합물을 이용한 경우, 메조결정 내에서 단위결정이 동일한 결정학적 방향을 가진 산화철 메조결정을 제조할 수 있으며, 인접한 단위결정 사이의 평균 각도가 0~2도 범위이고 배향 계수는 0.6 이상인 산화철 메조결정을 제조할 수 있다.

[0057] 상기 표면 리간드가 폴리아크릴레이트계 화합물 또는 폴리메타크릴레이트계 화합물인 경우, 상기 제조 방법은 철 이온 전구물질 및 물을 포함하는 용액;과 아세테이트계 화합물, 아크릴레이트계 화합물 또는 메타크릴레이트계 화합물 및 알킬렌글리콜을 포함하는 용액을 혼합한 다음 승온하여 140 내지 250도의 온도에서 교반시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 승온 속도는 0.5 내지 6° C/min 일 수 있으며, 교반 시간은 2 내지 10시간일 수 있다.

[0058] 폴리아크릴레이트계 화합물을 이용한 경우, 동일한 결정학적 방향에서 약간의 오배열을 가진 산화철 메조결정을 제조할 수 있으며, 인접한 단위결정 사이의 평균 각도가 2~10도이고 배향 계수는 0.6 미만 0.2 이상인 산화철 메조결정을 제조할 수 있다.

[0059] 폴리메타아크릴레이트계 화합물을 이용한 경우, 동일한 결정학적 방향에서 약간의 오배열을 더 가진 산화철 메조결정을 제조할 수 있으며, 인접한 단위결정 사이의 평균 각도가 2~15도이고 배향 계수는 0.6 미만 0.2 이상인 산화철 메조결정을 제조할 수 있다.

[0060] 상기 표면 리간드가 폴리말레산계 화합물인 경우, 상기 제조 방법은 철 이온 전구물질 및 물을 포함하는 용액;과 아세테이트계 화합물, 말레산계 화합물 및 알킬렌글리콜을 포함하는 용액을 혼합한 다음 승온하여 140 내지 250도의 온도에서 교반시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 승온 속도는 0.5 내지 6° C/min 일 수 있으며, 교반 시간은 2 내지 10시간일 수 있다.

[0061] 폴리말레산계 화합물을 이용한 경우, 메조결정 내에서 단위결정이 동일한 결정학적 방향을 가진 산화철 메조결정을 제조할 수 있으며, 인접한 단위결정 사이의 평균 각도가 0~2도 범위이고 배향 계수는 0.6 이상인 산화철 메조결정을 제조할 수 있다.

[0062] 상기 표면 리간드가 폴리(아크릴산-co-말레산)계 화합물인 경우, 상기 제조 방법은 철 이온 전구물질 및 물을 포함하는 용액;과 아크릴레이트계 화합물, 말레산계 화합물 및 알킬렌글리콜을 포함하는 용액을 혼합한 다음 승온하여 140 내지 250도의 온도에서 교반시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 승온 속도는 0.5 내지 6° C/min 일 수 있으며, 교반 시간은 2 내지 10시간일 수 있다.

[0063] 폴리(아크릴산-co-말레산)계 화합물을 이용한 경우, 동일한 결정학적 방향에서 약간의 오배열을 가진 산화철 메조결정을 제조할 수 있으며, 인접한 단위결정 사이의 평균 각도가 2~10도이고 배향 계수는 0.6 미만 0.2 이상인 산화철 메조결정을 제조할 수 있다.

[0064] 표면 리간드가 폴리아크릴레이트계 화합물, 폴리메타크릴레이트계 화합물, 폴리말레산계 화합물, 또는 폴리(아크릴산-co-말레산)계 화합물에서 금속 양이온이 흡착된 경우, 각각의 화합물의 제조에서 물 및 금속 양이온 전

구물질을 포함하는 용액을 추가로 첨가하는 단계를 포함할 수 있다.

[0065] 금속 양이온이 흡착된 화합물을 이용한 경우, 단위결정이 무작위적으로(randomly) 배열된 산화철 메조결정을 제조할 수 있다.

[0066] 구체적으로, 금속 양이온이 흡착된 폴리아크릴레이트계 화합물, 금속 양이온이 흡착된 폴리말레산계 화합물, 금속 양이온이 흡착된 폴리(아크릴산-co-말레산)계 화합물을 이용한 경우, 인접한 단위결정 사이의 평균 각도는 10도 이상이고 배향 계수는 0.2 이하인 산화철 메조결정을 제조할 수 있다.

[0067] 금속 양이온이 흡착된 폴리메타아크릴레이트계 화합물을 이용한 경우, 인접한 단위결정 사이의 평균 각도는 15도 이상이고 배향 계수는 0.2 이하인 산화철 메조결정을 제조할 수 있다.

[0068] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0069] **실시예**

[0070] 본 실험에서는 시간에 따른 Fe_3O_4 결정화 과정을 관찰하였으며, 메조결정의 입자 지향 부착 과정동안 표면 리간드의 종류를 달리 설정하여 메조결정 내 단위결정의 배열 조절, 자기적 특성, 및 표면 에너지와 결합 에너지 등을 확인하였다. 구체적으로는 하기와 같다.

[0072] **제조예 1. 아세테이트를 이용한 메조결정 제조**

[0073] $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 2mmol 및 H_2O 150mmol을 혼합하여 용액 1을 제조하였고, NaOAC 6mmol과 에틸렌 글리콜 50mL를 혼합하여 용액 2를 제조하였다. 이들 용액을 혼합하고 10° C/min의 가열 속도로 가열하였으며, 200℃에서 3.5시간에 걸쳐 환류시켰다. 여기서, NaOAC를 OH^- 공급원으로 사용했기 때문에 추가적인 첨가물 없이, 단위결정(BNC) 표면에 아세테이트가 부착되었다. 이와 같이 제조된 메조결정은 이하, 'ac-MC'라고도 한다.

[0075] **제조예 2. 폴리아크릴레이트 리간드를 이용한 메조결정 제조**

[0076] $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 2mmol 및 H_2O 150mmol을 혼합하여 용액 1을 제조하였고, NaOAC 6mmol, NaAc 0.5mmol, 에틸렌 글리콜 50mL를 혼합하여 용액 2를 제조하였다. 이들 용액을 혼합하고 2℃/분의 가열 속도로 200℃로 가열하였으며 200℃에서 3.5시간 동안 환류시켰다. 여기서, 초기 반응 용액 2에 NaAc의 첨가 및 느린 가열 속도에 의해 아크릴레이트 분자가 폴리아크릴레이트로 중합되고 BNC 표면의 Fe 위치에서 배위되었다. 이와 같이 제조된 메조결정은 이하, 'paa-MC'라고도 한다.

[0078] **제조예 3. Mg^{2+} 흡착-폴리아크릴레이트 리간드를 이용한 메조결정 제조**

[0079] 한편, 상기 제조예 2에 따라 폴리아크릴레이트 리간드를 이용한 메조결정의 제조에서 폴리아크릴레이트가 그래프트된 표면에 Mg^{2+}를 흡착하기 위하여, 온도가 200° C에 도달했을 때, H_2O 10mmol에 용해된 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 1mmol을 반응 혼합물에 주입하였다. 이와 같이 제조된 메조결정은 이하, 'mg-MC'라고도 한다.

[0081] **실험예 1. OA 를 통한 Fe_3O_4 메조결정의 결정 확인**

[0082] 상기 제조예 1에 따라 메조결정을 제조하였고, ex situ-TEM을 통해 결정화 과정을 관찰하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0083] 도 1a의 TEM 이미지로부터 Fe_3O_4 성장시, 옥시수산화철 중간체를 소비하면서, 단계적으로 산화철로 변환되었음을

확인하였다. 또한, 도 1c에는 반응이 진행됨에 따라 BNC 형성 및 입자 지향 부착(OA), 그리고 메조결정의 생성이 진행됨을 모식도로 나타내었다.

[0084] 도 1b 및 2a에는 시간에 따른 SAED 패턴 및 방사형 분포 프로파일 그래프를 각각 나타내었다.

[0085] 도 1b 및 2a 에 나타낸 바와 같이, 결정화 반응이 시작될 때인 t = 0.5h 일때, 0.265 및 0.153 nm의 d-간격에서 넓은 고리 회절 패턴이 나타났으며, 이는 short range order의 불량한 결정질 옥시수산화철 중간체(ferric oxyhydroxide)이 형성됨을 나타낸다.

[0086] 도 2b 및 2c에는 시간에 따른 Fe_3O_4의 크기 분포 그래프를 나타내었다.

[0087] 도 2b, 및 2c 에 나타낸 바와 같이, t = 1.5시간 후, Fe_3O_4에 해당하는 회절 스팟이 0.253 nm의 d-간격에서 Fe_3O_4 (311) 결정면의 주요 피크와 함께 점차 나타났다. t = 3.5 시간까지 중간체가 완전히 소모되어 153 ± 11 nm의 균일 한 크기로 Fe_3O_4 메조결정이 성장하였다.

[0088] 초기 중간 단계에서 형성된 Fe_3O_4 메조결정 직경 분포는 넓은 분포를 가졌으나 반응 시간이 증가함에 따라 분포가 점차 좁아졌다(도 2b). 평균 Fe_3O_4 메조결정의 직경은 입자 지향 부착(OA)을 통한 결정의 성장에 따라 증가하였음을 알 수 있다.

[0089] 중간체인 옥시수산화철의 다형성은 Fe_3O_4 메조결정의 결정화 메커니즘에 상당한 영향을 주었다. 도 1d에는 t = 1.5h에서, 메조결정과 중간체의 고해상도(HR) TEM 이미지를 나타내었다. 작은 BNC의 집합을 포함하는 Fe_3O_4 메조결정의 FFT 패턴(region 1)은 스폿 회절 패턴을 나타낸 것이고, 이는 BNC가 거의 동일한 방향을 가지고 있음을 나타낸다. 반면에, 나노 과립 메조결정의 주변에 있는 다결정질 고리 패턴(region 2)은 중간체에서 형성된 Fe_3O_4 BNC의 무작위 배향에 의한 것이고, 메조결정 구조는 BNC의 콜로이드 집합을 통해 조립되어 형성되는 것을 알 수 있다.

[0091] **실험예 2. OA 과정 중 BNC의 결정학적 배열의 확인**

[0092] 실험예 2에 따라 서로 다른 표면 리간드에 따른 메조결정의 다형성과 결정학적 배열을 확인하였다. 도 3에는 각 Fe_3O_4 메조결정의 BF-TEM, SAED, 및 DF-TEM 이미지를 나타내었다.

[0093] 도 3a에서 확인할 수 있는 바와 같이, 아세테이트-배위 메조결정(ac-MC)의 경우 BNC가 같은 결정학적 방향으로 붙어있어, 단일 결정과 같은 회절 스폿 패턴을 생성하였다.

[0094] 도 3b에서 확인할 수 있는 바와 같이, 폴리아크릴레이트-배위 메조결정(paa-MC)의 경우, 회절 스폿 패턴은 BNC 사이의 약간의 오배열로 인하여 늘어났다.

[0095] 도 3c에서 확인할 수 있는 바와 같이, Mg^{2+}-흡착 폴리아크릴레이트-배위 메조결정(mg-MC)의 경우, BNC는 배열 규칙성을 나타내지 않아 무작위 방향으로 다결정 고리 패턴을 형성하였다.

[0096] 도 4에는 각 리간드별로 메조결정 내 BNC의 결정학적 배열 정도를 확인한 결과를 나타내었다.

[0097] 도 4a에는 (311) 면 상 단일 메조결정 회절의 방위각 프로파일로부터 유래된 배향 계수(orientation factor)를 나타내었다. 배향계수는 입자 지향 부착 과정동안의 BNC 타일링(tiling) 정도를 의미하는 것으로, 폴리아크릴레이트가 BNC 표면 상에 그래프트 되고 Mg^{2+} 이온 주입으로 배향 계수가 낮아짐을 확인할 수 있다.

[0098] 도 4b에 나타낸 바와 같이, 모든 샘플에서 TEM을 통해 측정된 BNC의 크기는 리간드 유형에 관계없이 유사한 형태로 약 4nm이었으나, XRD를 통해 측정된 결정의 입자 크기는 폴리아크릴레이트 및 Mg^{2+} 이온에 의해 불규칙하게 배열되어 감소한 것을 확인할 수 있다.

[0099] 또한, 상기 제조예들에 의해 제조된 Fe_3O_4 메조결정은 비슷한 크기로 균일하게 합성되었는데, 구체적으로, 도 4c에 나타낸 바와 같이, 아세테이트-배위 메조결정(ac-MC)의 경우 153±11 nm, 폴리아크릴레이트-배위 메조결정(paa-MC)의 경우 153±16 nm, Mg^{2+}-흡착 폴리아크릴레이트-배위 메조결정(mg-MC)의 경우 140.8±20 nm 였다.

[0100] 한편, 각 리간드에 따른 동일한 [001] 존 축에 따라 BNC 타일링을 관찰하였으며, 그 결과인 HR-TEM 이미지 및 FFT 패턴을 도 5에 나타내었다.

[0101] 도 5a 에 나타낸 바와 같이, ac-MC에서는, BNC 하나당 8개의 {111}-to-{111}와 4개의 {100}-to-{100} facet-to-facet 이 형성되면서 {111} facet 을 최소화하여 일관된 배향으로 패킹되었다.

[0102] 도 5b 에 나타낸 바와 같이, paa-MC에서는, ac-MC와 동일한 타일링 규칙을 나타내었지만 인접한 BNC는 약 5° 기울어져 FFT 패턴에서 스트레칭된 지점이 생성되었다. 도 5c 에 나타낸 바와 같이, Mg^{2+} 첨가 시, 인접한 BNC는 29° 의 기울기 각도로 무작위로 집합되었으며 일관된 타일링 규칙을 찾기가 어려웠다.

[0103] 또한, 도 2c에 나타낸 바와 같이, ac-MC 의 경우, 반응 시간이 10시간 중 3.5시간 후에 더 이상 성장하지 않고 BNC 사이의 조대화(coarsening)가 발생하여 나노 과립 형태가 붕괴되고 더 큰 과립 구조가 형성되었다. 또한, 조대화(coarsening)는 완벽하게 배열된 영역을 따라 진행되었으며 XRD로 측정된 결정자 크기는 조대화동안 유지되었다.

[0105] **실험예 3. BNC 배열에 따른 메조결정 및 이들의 자기적 특성**

[0106] 각 리간드에 따른 잔류 자화(M_s), 차단 온도(T_B) 및 자기 보자성(H_c) 를 측정하였으며, 그 결과를 표 1 및 도 6a 내지 6c 에 나타내었다.

표 1

[0107]

	ac-MC	pa-MC	mg-MC
M_s (Am^2/kg)	87.7	82.0	74.4
H_c (kA/m)	1.88	0.77	0.47
M_r (Am^2/kg)	2.83	1.29	0.74
T_B (K)	> 400	325.3	215.6

[0108] 메조결정 내 BNC의 결정학적 배열은 BNC 간 자기 결합에 영향을 주어 메조결정의 집합적 자기 특성의 변화를 일으킬 수 있는데, 표 1에 나타낸 바와 같이, BNC가 잘못 배열되면 잔류 자화(M_s), 차단 온도(T_B) 및 자기 보자성(H_c)이 감소할 수 있다.

[0109] 즉, BNC가 동일한 방향으로 배열된 ac-MC는 수 나노미터 규모의 상호작용을 통해 결정립의 자기 모멘트가 서로 결합되었고, 강한 이방성 및 교환 상호 작용을 가질 수 있어 M_s, T_B 및 H_c가 증가하였다. 하지만 mg-MC와 같은 경우, BNC 오배열로 인해 메조결정이 10nm 미만의 무질서한 결정립을 가지고, 이방성이 위치에 따라 변하여 무작위 이방성, 교환 커플링의 감소 및 M_s, T_B 및 H_c의 감소를 초래하였다.

[0110] 또한, 도 6a에 나타낸 바와 같이, mg-MC의 경우, 무작위적인 BNC 배열은 T_B = 216K에서 초상자성 거동을 나타내었다.

[0111] 한편, BNC 배열에 따른 메조결정 간 상호 작용을 조사하기 위해 160 kA/m의 외부 자기장에서 1차원 나노체인에 메조결정을 배열하였으며, 그 결과를 도 6e 에 나타내었다. 도 6e 로부터 ac-MC 로 제조된 경우, 상호작용 이방성으로 인해, 자기결정 이방성의 <111> 축을 따라 일직선을 이루었고, 이는 메조결정 사이의 정자기적 결합에 의해 나노체인의 일축 이방성을 유도할 수 있음을 확인하였다. 대조적으로, 잘못 배열된 BNC를 갖는 메조결정은 특징적인 배열을 나타내지 못했다.

[0112] 또한, 사슬 축과 자기장 사이의 각도를 변화시켜 나노 사슬에서 Hc 거동의 각도 의존성을 조사하였으며 그 결과를 도 6c에 나타내었다. <111> 방향으로 배열된 자기적 사슬의 보자성은 Θ = 0° 에서 최소값, Θ = 90° 에서

최대값으로 확연한 각도 의존성을 보였다.

[0113] 마지막으로 도 6d로부터, mg-MC에 의한 나노체인은 모든 필드 각에 대해 등방성 자기 보자성을 보여 정자기 상호작용이 나노체인 축을 따라 이방성을 유도할 만큼 충분히 강하지 않음을 확인할 수 있다. 따라서, mg-MC에 의한 나노체인은 고립된 초상자성 메조결정처럼 거동함을 알 수 있다.

[0115] **실험예 4. 표면 에너지와 리간드 결합 에너지 확인**

[0116] 콜로이드성 나노결정의 조립을 이끄는 원동력은 일반적으로 DLVO 이론(Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek 이론)을 사용하여 입자간 상호작용으로 설명할 수 있는데, DLVO 이론에도 불구하고 BNC 배열의 표면 리간드 유도 변화를 명확하게 규명할 수 없었다.(도 7a 참조)

[0117] 이에, 서로 다른 리간드에 의해 유도된 배열 변화를 제어하는 요인을 더 잘 이해하기 위해 밀도 범함수 이론(DFT)을 수행하여, {100}, {110} 및 {111} 평면의 리간드 구조를 고려하여 표면 에너지와 리간드 결합 에너지를 조사하였다. 그 결과를 도 7b, 7c, 및 표 2에 나타내었다.

표 2

[0118]

facet	표면 에너지 ($eV \cdot nm^{-2}$)	결합 에너지(eV per molecule)		
		ac-MC	paa-MC	mg-MC
{100}	0.51	3.48	8.19	7.49
{110}	4.24	3.40	23.64	11.81
{111}	1.12	5.11	11.49	14.86

[0119] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, {100}, {110} 및 {111}에 대한 부동태화되지 않은 Fe_3O_4의 표면 에너지는 각각 0.51, 4.24 및 1.12 eV/nm^2였다. 모든 리간드의 {111} 면에 대한 결합 친화도는 {100} 면보다 더 주요한 것으로, 이는 단글링 결합(dangling bond)을 부동태화하여 이방성 표면 에너지($\gamma(111) - \gamma(100) > 0$)를 완화할 수 있다.

[0120] 도 7b에는 결합 에너지와 표면 에너지 비율 그래프를 나타내었다. ac-MC의 경우 {111} 및 {100} 면의 결합 에너지 비율은 1.46 (E_b,(111)/E_b,(100))이며, 이는 표면 에너지 이방성을 감소시키기에 충분하지 않아 결정학적으로 배열된 BNC를 생성하였고, 이는 {100} 면보다 {111} 면을 제거함으로써 표면 에너지를 최소화하였다.

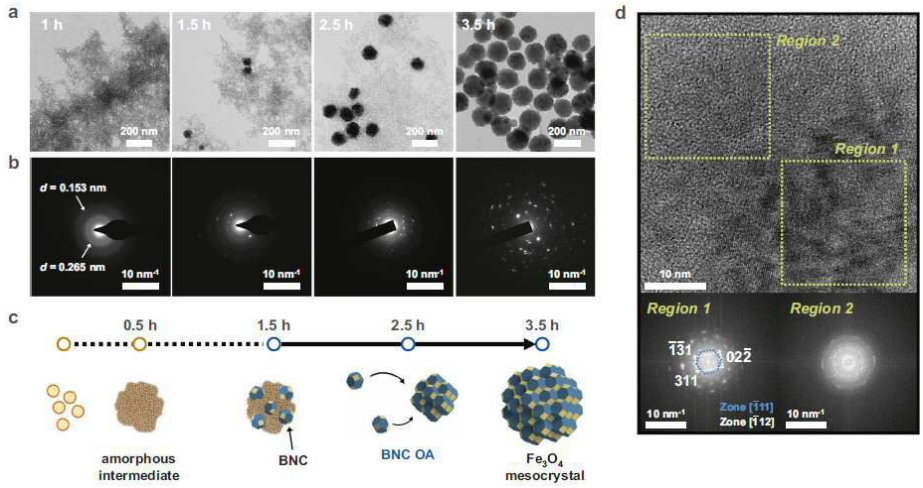
[0121] paa-MC의 경우, 비율이 225±1.40 (E_b,(111)/E_b,(100))이지만 모든 면에 대한 결합 에너지가 현저하게 증가하여 ac-MC와 같은 타일링 규칙의 규칙성이 유지될 수 있었다. 또한, 도 7c에 나타낸 바와 같이, 각 BNC 면에서 bidentate bridging에 의해 배위된 표면 리간드의 카르복실레이트는 Fe 및 O 원자의 위치를 왜곡하고 폴리아크릴레이트 그래프트 표면에서 지그재그 형태를 생성하여, 면 사이의 부착에서 일관성을 가졌으며, TEM 관찰에서 배향 계수의 약간의 감소가 유발되었다.

[0122] mg-MC의 경우, Mg^{2+} 이온은 결합되지 않은 폴리아크릴레이트의 유리 카복실레이트와 Fe_3O_4 표면의 O 를 연결할 수 있으며, 이는 동전기 전위의 감소를 초래할 수 있다. Fe_3O_4 의 아크릴레이트 배위 구성에서 Mg^{2+} 이온의 유도로 인한 왜곡 현상으로 {111} 및 {100} 면의 결합 에너지 비율은 1.98(Eb,(111)/Eb,(100)) 을 나타내어 결합 에너지 차이를 증가시켰으며, BNC 부착의 타일링 규칙에서 이방성 표면 에너지의 축소를 초래하였다(그림 7b).

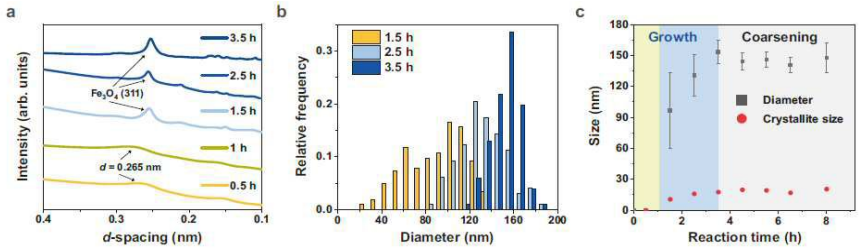
[0123] 이러한 결과는 BNC 배열에서 질서-무질서 전이는 표면 리간드 배위로 인해 유도될 수 있으며, 이는 이방성 표면 에너지 및 표면 왜곡의 변화를 초래할 수 있음을 나타낸다.

도면

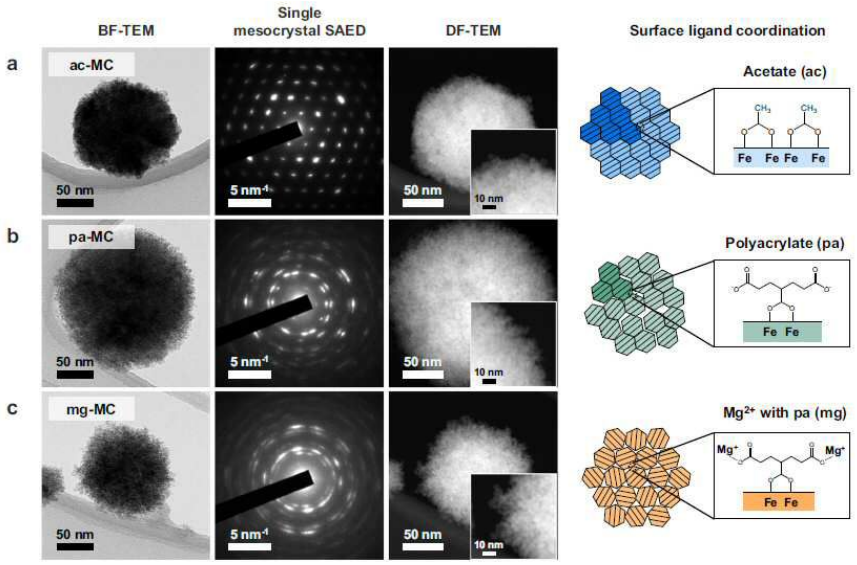
도면1



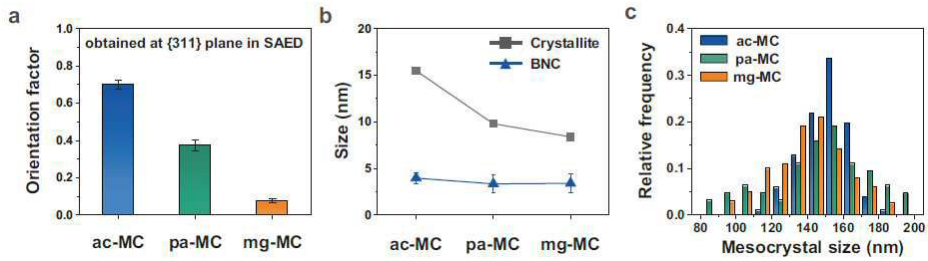
도면2



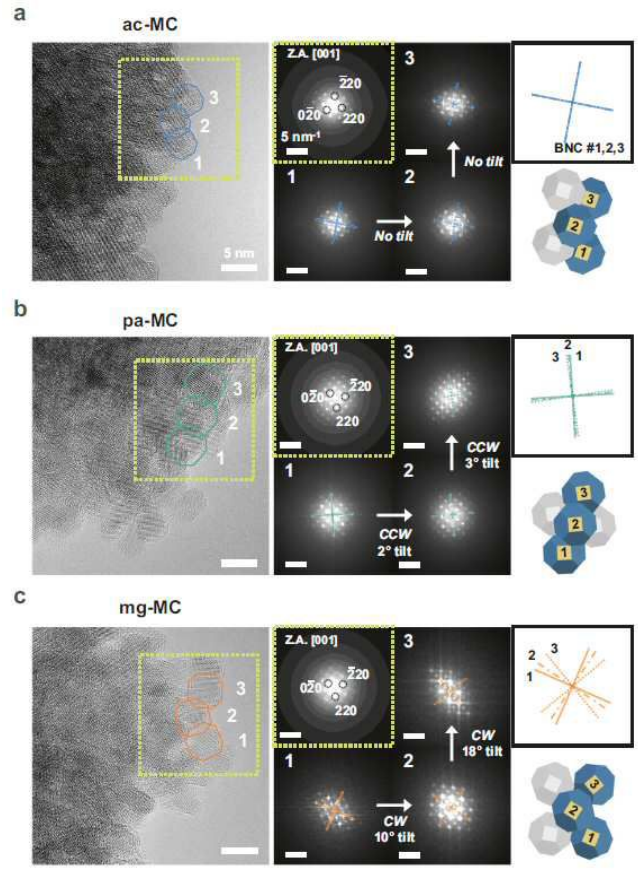
도면3



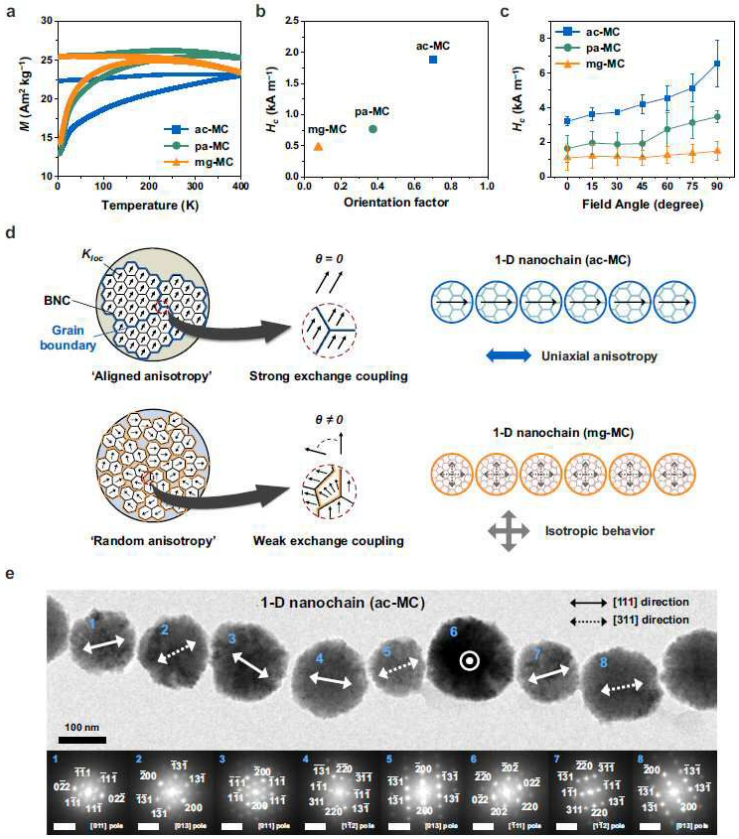
도면4


a
obtained at {311} plane in SAED
Orientation factor
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
ac-MC
pa-MC
mg-MC
b
Crystallite
BNC
Size (nm)
20
15
10
5
0
ac-MC
pa-MC
mg-MC
c
ac-MC
pa-MC
mg-MC
Relative frequency
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
80
100
120
140
160
180
200
Mesocrystal size (nm)

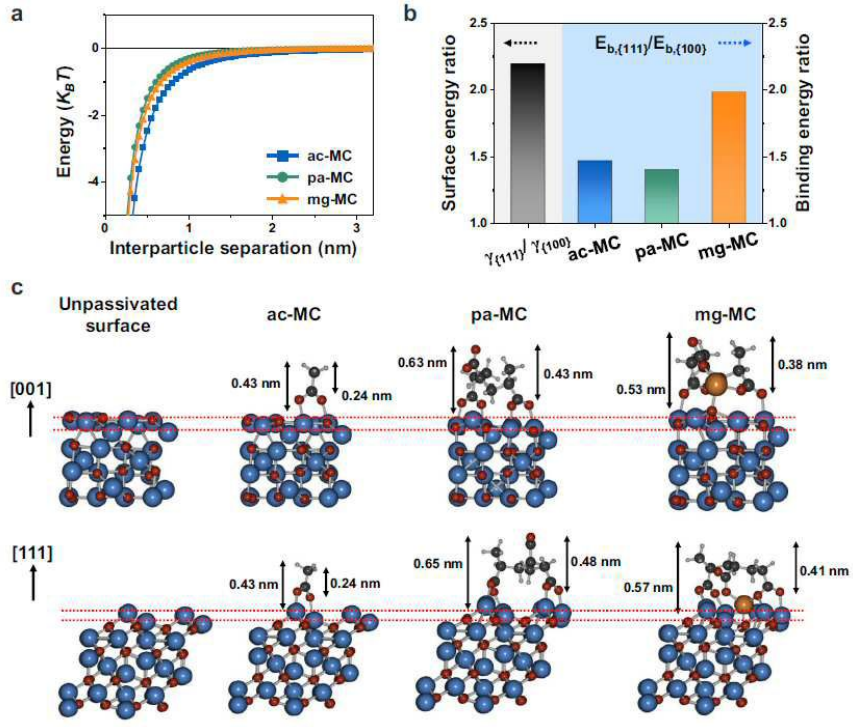
도면5


a
ac-MC
Z.A. [001]
5 nm⁻¹
No tilt
No tilt
BNC #1,2,3
5 nm
b
pa-MC
Z.A. [001]
CCW
3° tilt
CCW
2° tilt
c
mg-MC
Z.A. [001]
CW
18° tilt
CW
10° tilt

도면6


a
b
c
ac-MC
pa-MC
mg-MC
Temperature (K)
Orientation factor
Field Angle (degree)
d
BNC
Grain boundary
'Aligned anisotropy'
Strong exchange coupling
1-D nanochain (ac-MC)
Uniaxial anisotropy
'Random anisotropy'
Weak exchange coupling
1-D nanochain (mg-MC)
Isotropic behavior
e
1-D nanochain (ac-MC)
[111] direction
[311] direction
100 nm

도면7


a
Energy (K_BT)
Interparticle separation (nm)
ac-MC
pa-MC
mg-MC
b
Surface energy ratio
Binding energy ratio
$E_{b,\{111\}}/E_{b,\{100\}}$
$\gamma_{\{111\}}/\gamma_{\{100\}}$
c
Unpassivated surface
[001]
[111]
0.43 nm
0.24 nm
0.63 nm
0.43 nm
0.53 nm
0.38 nm
0.65 nm
0.48 nm
0.57 nm
0.41 nm