

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0131860 (43) 공개일자 2009년12월30일
(51) Int. Cl. <i>B82B 3/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2008-0057821 (22) 출원일자 2008년06월19일 심사청구일자 2008년06월19일	(71) 출원인 울산대학교 산학협력단 울산 남구 무거2동 산29 (72) 발명자 이영일 울산 북구 정자동 벽산아진비치 아파트 A-1311 카칼라 라그하바 레디 울산 남구 무거동 울산대학교 화학과 19호과 503호 (뒷면에 계속) (74) 대리인 장한특허법인	

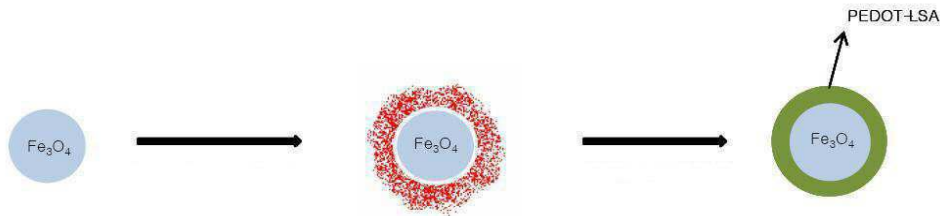
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 코어-셸 구조의 나노복합체 및 이의 합성방법

(57) 요약

본 발명은 코어-셸 구조의 나노복합체 및 이의 합성방법에 관한 것으로 보다 구체적으로는 본 발명의 코어-셸 구조의 나노복합체는 화학식 1로 표시되며, 상기 코어-셸 구조의 나노복합체의 합성방법은 a)사산화삼철 분말을 리그노술포산이 함유된 탈이온수, 메탄올 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나의 용매에 침지하는 단계; b)침지에 의해 얻어진 부유물에 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 첨가하여 반응혼합물을 생성하는 단계; c)반응혼합물을 과황산암모늄 용액에 첨가하고 중합하는 단계; 및 d)중합에 의해 얻어진 침전물을 메탄올로 세척하고 불순물 및 올리고머를 제거하여 진공 건조하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박원정

울산 중구 반구1동 786-22번지 남영빌라 301호

신병철

울산 남구 삼산동1498-2

유치호

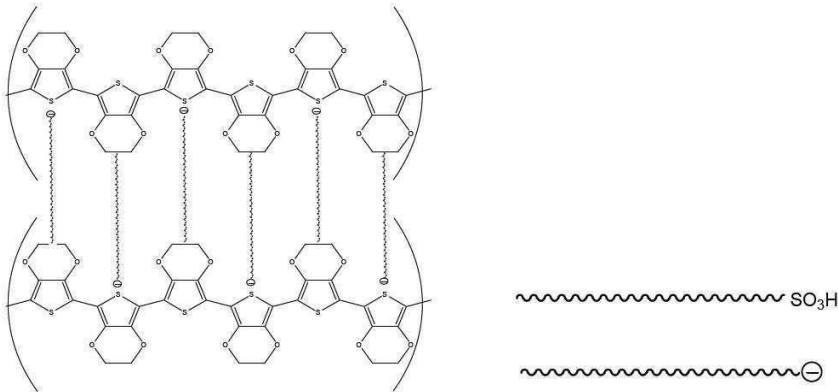
울산 남구 달동 현대 3차 아파트 101동 907호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 코어-셸 구조의 나노복합체.

[화학식 1]



청구항 2

a) 사산화삼철 분말을 리그노술포산이 함유된 탈이온수, 메탄올 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나의 용매에 침지하는 단계;

b) 상기 침지에 의해 얻어진 부유물에 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 첨가하여 반응혼합물을 생성하는 단계;

c) 상기 반응혼합물을 과황산암모늄 용액에 첨가하고 중합하는 단계; 및

d) 상기 중합에 의해 얻어진 침전물을 메탄올로 세척하고 불순물 및 올리고머를 제거하여 진공 건조하는 단계를 포함하는 코어-셸 구조의 나노복합체의 합성방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 a) 단계에서,

상기 용매는 탈이온수 및 메탄올이 6:4의 부피비로 혼합된 혼합물인 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 나노복합체의 합성방법.

청구항 4

제 2항에 있어서, 상기 b) 단계에서,

상기 반응혼합물은 초음파 하에서 20~45분 동안 혼합한 후, 다시 4~8시간 동안 교반함으로써 생성되는 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 나노복합체의 합성방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 코어-셸 구조의 나노복합체 및 이의 합성방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 우수한 전기전도성 및 강자성을 나타내는 코어-셸 구조의 나노복합체 및 이의 합성방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 폴리아닐린(polyaniline; PANI), 폴리피롤(polypyrrole; PPy) 및 폴리티오펜(polythiophene; PTh)과 같은 전도성 고분자들은 상대적으로 쉽게 가공할 수 있으며, 열적으로나 환경적으로 안정적이고 보다 나은 전기

전도성을 갖는지 여부가 가장 중요하다.

- <3> 전도성 고분자들은 복합 물질, 조직공학, 작동기, 로봇 매니퓰레이터(robot manipulators), 슈퍼커패시터(supercapacitor), 분자모터(molecular motors) 및 전기전자광학장치 등에 적용될 수 있는 잠재성을 제공한다.
- <4> 최근 고분자과학분야의 발전은 나노구조의 전도성 고분자에 대한 연구에 관심을 집중시키고 있는데, 최근 나노기술분야에서 연구개발하고자 하는 것은 복합기능성을 갖는 금속 나노입자를 가지고 매우 균일하게 분산된 전도성 고분자 나노구조 및 이의 나노복합체를 합성하는 것이다.
- <5> 금속 나노입자를 전도성 고분자에 캡슐화하여 얻어진 혼성의 나노복합체는 향상된 열적 안정성, 전기화학적, 촉매적, 자성적, 기계적, 광학적 및 전기유동학적 특성을 나타낸다.
- <6> 또한, 상기 전도성 고분자 모체 내의 금속 나노입자는 다양한 전기촉매, 센서, 미세전자 및 자기학 분야에서 다양하게 적용될 수 있는 물질로 발전할 수 있으며, 이와 같은 나노복합체의 특성은 크기와 형태에 크게 의존한다.
- <7> 전도성 고분자 및 금속 나노입자를 함유하는 나노복합체는 다양한 적용분야에 이용되어 왔다.
- <8> 예를 들면, 앞선 연구(F. Ficicoglu, and F. Kadirgan, *Electroanal. Chem.* 451, 95, 1998)에서는 전도성 고분자로서 우수한 촉매활동을 나타내는 폴리아닐린과 백금 복합체는 전기장과 촉매부위를 왕복하는 핵과 같이 활동하는 것으로 보고하였다.
- <9> 또한, 폴리아닐린과 팔라듐 복합체의 전기촉매적인 특성과 센싱 실용성이 검사되었고(A. Drelinkiewicz, M. Hasik, and M. Kloc, *Catal. Lett.* 64, 41, 2000), 폴리아닐린과 이산화티탄 복합체의 제조 및 이의 전도성 안료로서의 유용성도 보고되고 있다(K. Gurunathan, and D. C. Trivedi, *Mater. Lett.* 45, 262, 2000).
- <10> 또한, 높은 유전상수를 갖는 폴리아닐린과 이산화티탄 나노복합체는 커패시터 및 게이트옥사이드(gate oxides)와 같은 전기집적회로에 이용될 수 있다(A. Dey, S. De, A. De, and S. K. De, *Nanotech.* 15, 1277, 2004).
- <11> 아울러, 폴리아닐린과 산화바나듐 복합체는 리튬 2차 전지에 사용되는 캐소드(cathode) 물질로서 전망이 좋다고 하며(M. Huguenin, V. Ferreira, F. C. Zucolotto, R. M. Nart, O. N. Torresi, and Oliveira, *Chem. Mater.* 16, 2293, 2004), 또 다른 연구(A. A. Athawale, and S. V. Bhagwat, *J. Appl. Polym. Sci.* 89, 2412, 2003)에서는 폴리아닐린 자체보다 현저하게 높은 전기 전도성을 나타내는 폴리아닐린과 구리 복합체를 합성한 후, 상기 복합체가 일 단계에서 알켄(alkene)이 케텐(ketene) 또는 알데하이드(aldehyde)로 변환되도록 하기 위한 촉매로 이용될 수 있다고 보고하였다.
- <12> 따라서 금속 나노입자 및 전도성 고분자를 가지고 신규한 나노복합체를 제조하는 것은 중요하며, 이와 같은 신규한 물질은 나노기술분야에 적용하기 위한 흥미로운 특성을 가질 수 있다.
- <13> 금속 산화 나노입자 사이에서, 자성의 아철산염(ferrite) 입자는 자성의 저장매개체, 자기공명영상(MRI)용 조영제, 생물분자의 분할, 환경 및 식품분석, 면역검정, 자성의 목표 약물투여(targeted drug delivery) 및 다른 용도에 있어서 차별화된 특징 및 잠재적인 적용 가능성이 있는바, 큰 관심을 불러 일으키고 있다.
- <14> 상기와 같은 곳에 적용되기 위해서는 화학적으로 안정한 자성의 나노입자가 요구되며, 좁은 범위에서 작은 크기의 입자들이 분포되어야 하며, 수용액에서 잘 분산되어야 한다.
- <15> 종래 전도성 고분자와 자성의 복합체를 제조하는 방법은 거의 알려진 바가 없으며, 앞선 연구(R. P. Tandon, M. R. Tripathy, A. K. Arora, and S. Hotchadani, *Sensors Actuat. B* 114, 768, 2006)에서는 PPy-사산화삼철(Fe_3O_4) 복합체를 마이크로에멀션중합을 통한 도데실벤젠설폰산(dodecylbenzenesulfonic acid) 계면활성제 하에서 에멀션중합에 의해서 제조하였다.
- <16> 또한, 2-메톡시 에탄올 하에서 자성의 질산염을 이용하여 PPy와 산화철의 나노복합체를 제조하였고, 피롤의 양극 산화에 의해 PPy-강자성의 복합체를 제조하였다(F. Yan, G. Xue, J. Chen, and Y. Lu, *Synth. Met.* 123, 17, 2001).

- <17> 또 다른 연구(L. H. M. Fonseca, A. W. Rinaldi, A. F. Rubira, L. F. Cotica, S. N. De Medeiros, A. Paesano, Jr., I. A. Santos, and E. M. Girotto, *Mater. Chem. Phys.* 97, 252, 2006)에서는 황화철과 수산화나트륨의 혼합용액에서 o-아니시딘의 전기중합에 의해 자성의 폴리(o-아니시딘) 복합체를 제조하였다.
- <18> 상기와 같은 종래 연구들에서 얻어진 복합체 입자는 물성이 좋지 않고 형태가 균일하지 않으며, 콜로이드 안정성이 부족하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 우수한 전기-자성을 갖는 균일하게 분산된 코어-셸 구조의 사산화삼철-폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜; PEDOT)에 대한 보고는 거의 알려지지 않았다는 점을 확인하였다.
- <19> 상기 PEDOT는 우수한 전기화학적 활동, 높은 전기전도성 및 환경적인 안정성으로 인하여 가장 좋은 전도성 고분자 중 하나이지만, 가공성이 낮아 적용에는 한계가 있었다.
- <20> 이에 전기-자성이 우수하여 다양한 산업분야에 적용가능한 나노복합체 및 이의 합성방법에 대한 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

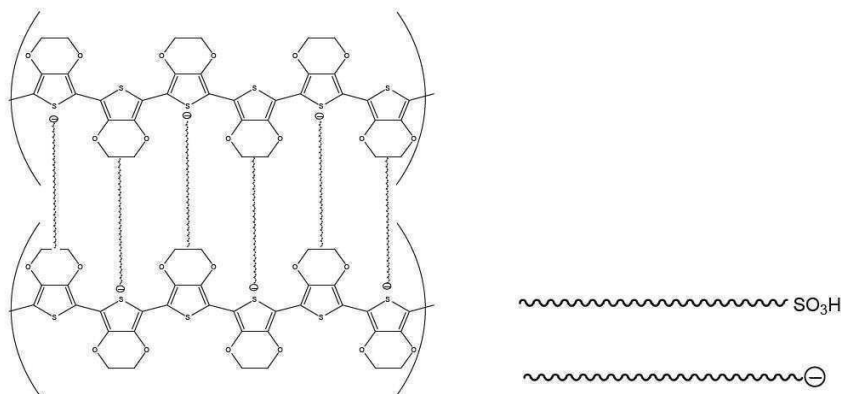
해결 하고자하는 과제

- <21> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 창출된 것으로서, 크기와 형태가 균일하게 형성되고, 우수한 강자성 및 전기전도성을 나타내는 코어-셸 구조의 나노복합체 및 이의 합성방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결수단

- <22> 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 코어-셸 구조의 나노복합체는, 하기 화학식 1로 표시된다.

화학식 1



- <23>
- <24> 뿐만 아니라, 본 발명의 코어-셸 구조의 나노복합체의 합성방법은 a)사산화삼철 분말을 리그노설포산이 함유된 탈이온수, 메탄올 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나의 용매에 침지하는 단계; b)상기 침지에 의해 얻어진 부유물에 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 첨가하여 반응혼합물을 생성하는 단계; c)상기 반응혼합물을 과황산암모늄 용액에 첨가하고 중합하는 단계; 및 d)상기 중합에 의해 얻어진 침전물을 메탄올로 세척하고 불순물 및 올리고머를 제거하여 진공 건조하는 단계를 포함한다.
- <25> 여기서, 상기 a)단계에서, 용매는 탈이온수 및 메탄올이 6:4의 부피비로 혼합된 혼합물인 것이 바람직하다.
- <26> 또한, 상기 b)단계에서, 상기 반응혼합물은 초음파 하에서 20~45 분 동안 혼합한 후, 다시 4~8 시간 동안 교반함으로써 생성되는 것이 바람직하다.
- <27> 상기 반응혼합물이 초음파 하에서 상기 혼합시간 조건을 벗어나는 경우 자성입자의 응집에 의한 입자 사이즈의 감소, 사산화삼철 입자 표면에 3,4-에틸렌디옥시티오펜과 리그노설포산의 복합구조가 깨져 일정한 코어-셸 형상이 없는 복합구조가 생기는 문제가 야기될 수 있다.
- <28> 또, 상기 반응혼합물이 상기 교반시간 조건을 벗어나는 경우 고분자화 비율이 낮아지고, 복합체 비율도 낮아지게 되어 전도도가 낮은 복합체가 합성되는 문제가 야기될 수 있다.

효 과

- <29> 상술한 바와 같은 본 발명의 코어-셸 구조의 나노복합체 및 이의 합성방법은,
- <30> 첫째, 크기와 모양이 규칙적이고, 우수한 강자성 및 전기전도성을 나타내는 코어-셸 구조의 나노복합체를 합성할 수 있다.
- <31> 둘째, 자성 입자들이 고분자 모체에 응집되지 않고 균일하게 분산되며, 결정성이 우수하다는 장점이 있다.
- <32> 셋째, 이와 같이 제조된 나노복합체는 촉매, 센서, 자기 데이터 저장, 전자자기 공명 파 흡수 및 광 결정 등에 이용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <33> 이하 첨부된 도면을 참조로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- <34> 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- <35> 이하, 도 1을 참고하여 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 코어-셸 구조의 나노복합체의 합성방법을 설명하도록 한다. 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 코어-셸 구조의 나노복합체의 합성방법을 나타낸 개략도이다.
- <36> 도 1을 참고하면, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 코어-셸 구조의 나노복합체의 합성방법에 의하면, 우선 사산화삼철 분말을 리그노술포산이 함유된 탈이온수, 메탄올 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나의 용매에 침지한다.
- <37> 여기서, 상기 용매는 탈이온수 및 메탄올이 6:4의 부피비로 혼합된 혼합물인 것이 바람직하다. 추후 첨가할 3,4-에틸렌디옥시티오펜은 탈이온수에는 용해가 되지 않고 너무 높은 산화성이 있다. 따라서 3,4-에틸렌디옥시티오펜의 고분자화를 위해 분산매질에서의 3,4-에틸렌디옥시티오펜의 용해도를 조정하기 위해 리그노술포산을 함유한 탈이온수와 메탄올의 혼합이 반드시 필요하다.
- <38> 더불어 리그노술포산은 3,4-에틸렌디옥시티오펜과 복합체를 잘 형성하는 좋은 첨가제임이 잘 알려져 있고, 또한 고분자화 반응이 쉽게 일어날 수 있는 양성자화의 증가로 인해 수용액에서의 용해도를 증가시켜 주는 첨가제로 잘 알려져 있다.
- <39> 이어서, 상기 침지에 의해 얻어진 부유물에 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 첨가하여 반응혼합물을 생성한다.
- <40> 다만, 상기 3,4-에틸렌디옥시티오펜 외에도 스타이렌(styrene), 아크릴레이트(acrylate), 락타이드(lactide)를 비롯한 모노머 외에도 아닐린(aniline)과 피롤(pyrrole)과 같은 접합 모노머(conjugated monomers)와 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 전도성 고분자를 사용할 수도 있지만, 상기 3,4-에틸렌디옥시티오펜은 훌륭한 환경적 열적 안정성, 쉬운 고분자화, 낮은 밴드갭(band gap), 산화-환원 상태에서의 다양한 투명성, 금속의 성질, 높은 전기전도도와 전기적-광적 성질과 같은 장점이 있어 본 발명의 합성 방법에서는 전도성 고분자로서 상기 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 사용한다.
- <41> 또한, 상기 반응혼합물은 초음파 하에서 20~45 분 동안 혼합한 후, 다시 4~8 시간 동안 교반함으로써 생성되는 것이 바람직하다.
- <42> 상기 반응혼합물이 초음파 하에서 상기 혼합시간 조건을 벗어나는 경우 자성입자의 응집에 의한 입자 사이즈의 감소, 사산화삼철 입자 표면에 3,4-에틸렌디옥시티오펜과 리그노술포산의 복합구조가 깨져 일정한 코어-셸 형상이 없는 복합구조가 생기는 문제가 야기될 수 있다.
- <43> 또한, 상기 반응혼합물이 상기 교반시간 조건을 벗어나는 경우 고분자화 비율이 낮아지고, 복합체 비율

도 낮아지게 되어 전도도가 낮은 복합체가 합성되는 문제가 야기될 수 있다.

<44> 다음으로, 상기 반응혼합물을 과황산암모늄 용액에 첨가하고 실내 온도에서 중합한 후, 상기 중합에 의해 얻어진 침전물을 메탄올로 세척하고 불순물 및 올리고머를 제거하여 진공 건조함으로써 입자의 크기 및 모양이 균일하고, 우수한 강자성 및 전기전도성을 나타내는 사산화삼철-3,4-에틸렌디옥시티오펜 나노복합체를 합성한다.

<45> 이하에서는, 본 발명의 코어-셸 구조의 나노복합체의 합성방법에 따라 합성된 코어-셸 구조의 나노복합체를 하기 실시예 1 내지 실시예 5에 나타내었다.

<46> 또한, 상기 실시예 1 내지 실시예 5의 나노복합체의 특성을 살펴보기 위하여 순수한 사산화삼철 및 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 각각 비교예 1 및 비교예 2로 준비하였다.

<47> [실시예]

<48> 1) 실험재료의 준비

<49> 3,4-에틸렌디옥시티오펜(EDOT), 과황산암모늄(APS) 및 리그노술폰산(LSA)은 Aldrich에서 구입하였고, 염화제2철($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)용액, 염화제1철($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 및 염산(HCl), 메탄올 및 N-메틸피롤리돈(NMP)은 정제없이 사용하였다. 모든 시약은 AR이었고, 실험에서는 milli-Q 순수를 사용하였다.

<50> 2) 사산화삼철 나노입자의 합성

<51> 0.4M 염산용액 25mL에 염화제2철($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 5.33g 및 염화제1철($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1.988g을 용해시킨 혼합용액을 1.5M 수산화나트륨 용액에 첨가하면서 질소분위기에서 교반하였다.

<52> 이를 통하여 얻어진 콜로이드 용액을 4000rpm에서 원심분리하고, 과잉의 탈이온수에서 세척한 후에 60℃에서 6시간 동안 건조함으로써, 검은 색의 사산화삼철 분말을 준비하였다.

<53> 3) 사산화삼철-폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)의 합성

<54> 2.4mmol의 리그노술폰산이 함유되고 탈이온수와 메탄올이 6:4의 부피비로 혼합된 혼합물 20mL에 상기 준비된 사산화삼철 나노입자 0.017g, 0.0341g, 0.0682g, 0.1023g을 침지하여 각각 5, 10, 20, 30 중량% 사산화삼철 조성의 부유물을 얻고, 상기 부유물에 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 첨가하였다.

<55> 이를 통하여 얻어진 반응혼합물을 초음파 하에서 30분 동안 교반하고, 초음파처리 없이 5시간 동안 더 교반하였다. 이어서, 6:4 부피비의 탈이온수와 메탄올의 혼합물에 용해시킨 4.8mmol의 과황산암모늄용액 5mL에 상기 반응혼합물을 첨가하고, 실내온도에서 24시간 동안 중합하였다.

<56> 상기 중합으로 얻어진 침전물에서 부산물 및 올리고머를 메탄올로 완전하게 세척하여 얻어진 나노복합체를 진공에서 실내온도로 24시간 동안 건조시킴으로써 사산화삼철-폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 나노복합체를 합성하였다.

<57> 결과, 상기 사산화삼철-폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 나노복합체는 모노머와 관련하여 5~30 중량%의 사산화삼철을 함유하였다.

<58> 이하에서는, 도 2 내지 도 6을 참고하여 하기 실험예 1을 통하여 상기 실시예 1에 의해 합성된 사산화삼철-폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 나노복합체의 특성을 검사하였다.

<59> 실험예 1

<60> 1) HRTEM 분석

<61> 200kV 가속전압의 고해상도 전자투과현미경(HRTEM)을 이용하여 실시예 1의 나노복합체 및 비교예 1의 순수한 사산화삼철에 대한 입자형태 및 입자크기를 검사하였다.

<62> 도 2의 a를 참고하면, 공침(co-precipitation)을 이용하여 합성된 사산화삼철 나노입자는 평균직경 1~10nm의 구 형태를 나타내고, 넓은 표면적 및 입자 간에 자기쌍극자 상호작용(magnetic dipole dipole interaction)으로 인하여 응집이 거의 일어나지 않았다.

<63> 사산화삼철 나노입자에 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이 코팅되어 얻어진 실시예 1의 나노복합체는 형태가 급격히 변하였다. 도 2의 b 내지 d를 참고하면, 상기 실시예 1의 나노복합체는 15nm이하의 직경을 갖는 잘

정돈된 입자형태가 나타났다.

<64> 이어서, 순수한 사산화삼철 나노입자에서 존재하는 구성성분 및 상기 나노복합체의 구성성분을 확인하기 위하여 HRTEM과 연결된 에너지분산 X-ray 광전자 분광기(Energy dispersive X-ray photoelectron spectroscopy; EDAX)를 이용함으로써 분석하였다.

<65> 도 3을 참고하면, 비교예 1의 순수한 사산화삼철 나노입자의 스펙트럼(a)은 다른 불순물 없이 Fe 성분을 함유하는 것으로 나타났고, 실시예 1의 사산화삼철-폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 나노복합체의 스펙트럼(b)은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 사산화삼철에 의해 발생된 Fe, O 및 S의 성분이 나타났다.

<66> 2) XRD패턴 분석

<67> 도 4는 사산화삼철의 중량비를 다르게 하여 합성한 도 1의 합성방법에 따라 합성된 코어-셸 구조의 나노복합체(a 내지 e), 순수한 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(f) 및 순수한 사산화삼철(g)의 XRD패턴을 나타낸 그래프이다.

<68> 도 4의 f를 참고하면, 비교예 2의 순수한 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)은 25.6° 에서 높은 강도의 회절피크를 나타내고, 40° 근처에서 매우 낮은 강도의 넓은 피크를 나타내었다. 이는 고분자가 무정형의 성질을 나타낸다는 것을 의미한다.

<69> 또한, 사산화삼철 나노입자는 도 4에 나타난 바와 같이, $2\theta = 30.3^\circ$, 35.7° , 43.3° , 53.8° , 57.4° 및 62.9° 에서 회절피크를 나타내었고, 실시예 1의 사산화삼철-폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 나노복합체는 도 4의 a 내지 e에 나타난 바와 같이, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)과 사산화삼철 나노입자의 회절피크가 모두 나타났다. 여기서, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)의 회절피크 강도는 나노복합체 내에서 사산화삼철의 양이 증가함에 따라 감소하였다.

<70> 이를 통하여 상기 실시예 1의 사산화삼철-폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 나노복합체는 순수한 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)에 비하여 결정성이 더 우수하다는 것을 알 수 있었다.

<71> 3) FT-IR 스펙트럼 분석

<72> 도 5는 도 1의 합성방법에 따라 합성된 코어-셸 구조의 나노복합체와 순수한 3,4-에틸렌디옥시티오펜의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

<73> 도 5의 b를 참고하면, 순수한 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)의 1517cm^{-1} 및 1348cm^{-1} 에서 나타난 특징적인 피크는 C=C의 비대칭 팽창모드 및 C-C의 내부고리 팽창모드에 기인하고, 1202cm^{-1} , 1141cm^{-1} 및 1084cm^{-1} 은 에틸렌디옥시 고리변형모드에서 C-O-C 결합 팽창에 의한 것이며, 983cm^{-1} , 918cm^{-1} , 840cm^{-1} 및 691cm^{-1} 은 티오펜 고리에서 C-S-C의 변형모드에 기인한 것이다.

<74> 도 5의 a에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 나노복합체는 비교예 2의 순수한 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)과 유사한 피크를 나타내었고, $980\sim 690\text{cm}^{-1}$ 에서 사산화삼철 나노입자와 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)의 C-S 결합팽창 사이에 상호작용을 통한 Fe-S 배위결합의 형성에 의하여 몇몇 변화가 관찰되었다.

<75> 4) 전기전도성 분석

<76> 순수한 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)과 실시예 1의 사산화삼철-폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 나노복합체의 전기전도성은 사침법(four-probe instrument)에 의해 측정하였고, 이를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

Composite with different mass % of Fe ₃ O ₄	Conductivity (S/cm)	Ms	Mr
Pure PEDOT (0 wt% of Fe ₃ O ₄)	0.01	-	-
5 %	0.12	2.92	0.37
10 %	0.14	4.39	1.17
20 %	0.18	8.97	1.91
30 %	0.11	13.2	2.42

<77>

<78>

상기 표 1을 참고하면, 실시예 1의 나노복합체의 전기전도성 수치는 순수한 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)보다 한 등급 더 높은 크기로 나타났고, 상기 수치는 사산화삼철의 중량비가 20중량%로 함유되는 경우까지 증가하고, 30중량%에 이르러서는 급격히 감소하였다.

<79>

이는 사산화삼철 나노입자가 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 모체에서 현저하게 전기전류의 흐름을 방해하지 않고, 전기전도성 수치가 자성의 입자가 절연체로서 활동하기 때문에 사산화삼철의 양과는 독립적이라는 것을 나타낸다.

<80>

5) 자기성 분석

<81>

5중량% 및 20중량%의 사산화삼철을 함유하는 나노복합체의 실내온도 자기커브를 도 6에 나타내었다.

<82>

사산화삼철-폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 나노복합체의 자기포화(Ms)는 사산화삼철의 양이 증가함에 따라 증가하였다. 순수한 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)은 항자성을 가지고 있으며, 5 내지 30중량%의 자성입자를 갖는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 모체의 분산에 따라 상기 Ms 수치는 2.9에서 13.2emu/g으로 증가하였다. 또한, 잔류자기(Mr) 수치는 0.37에서 2.42emu/g으로 증가하였다.

<83>

이러한 결과로부터, 사산화삼철-폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 나노복합체가 강자성을 나타낸다는 것을 확인하였다.

<84>

이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 특허 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면의 간단한 설명

<85>

도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 코어-셸 구조의 나노복합체의 합성방법을 나타낸 개략도이고,

<86>

도 2는 순수한 사산화삼철 및 도 1의 합성방법에 따라 합성된 코어-셸 구조의 나노복합체의 HRTEM 사진을 나타낸 것이고,

<87>

도 3은 순수한 사산화삼철 및 도 1의 합성방법에 따라 합성된 코어-셸 구조의 나노복합체 스펙트럼의 EDAX를 나타낸 것이고,

<88>

도 4는 사산화삼철의 중량비를 다르게 하여 합성한 도 1의 합성방법에 따라 합성된 코어-셸 구조의 나노복합체, 순수한 3,4-에틸렌디옥시티오펜 및 사산화삼철의 XRD패턴을 나타낸 그래프이고,

<89>

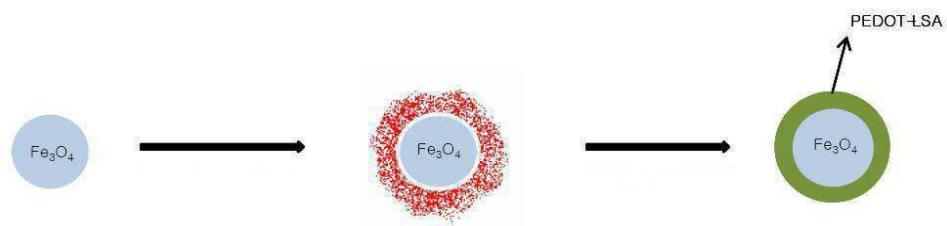
도 5는 도 1의 합성방법에 따라 합성된 코어-셸 구조의 나노복합체와 순수한 3,4-에틸렌디옥시티오펜의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 그래프이고,

<90>

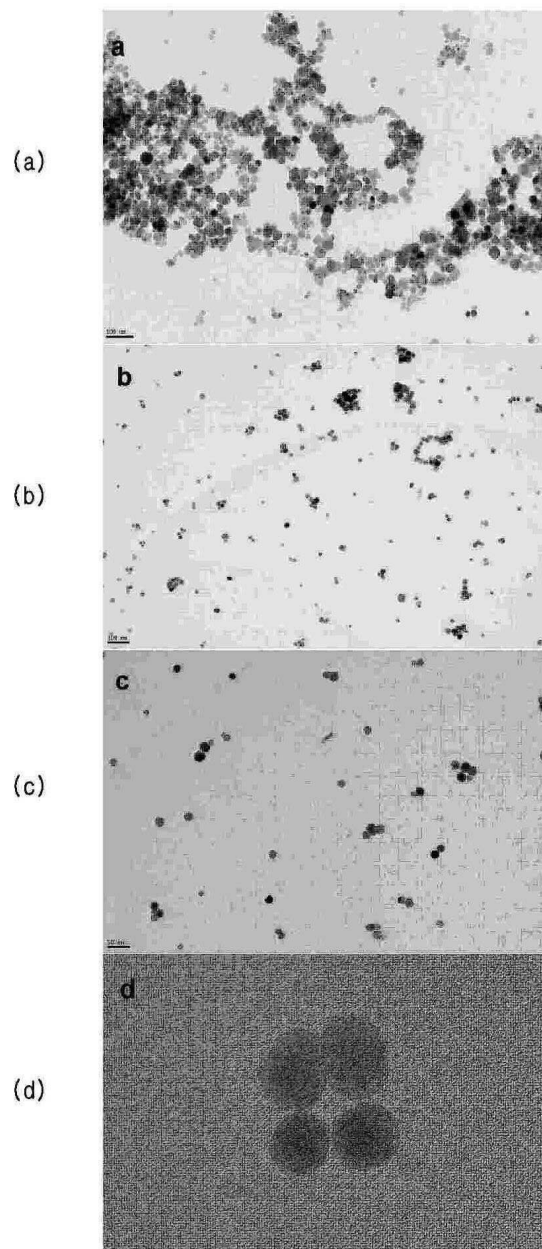
도 6은 사산화삼철의 중량비를 다르게 하여 합성한 도 1의 합성방법에 따라 합성된 코어-셸 구조의 나노복합체의 실내온도 자화 곡선을 나타낸 그래프이다.

도면

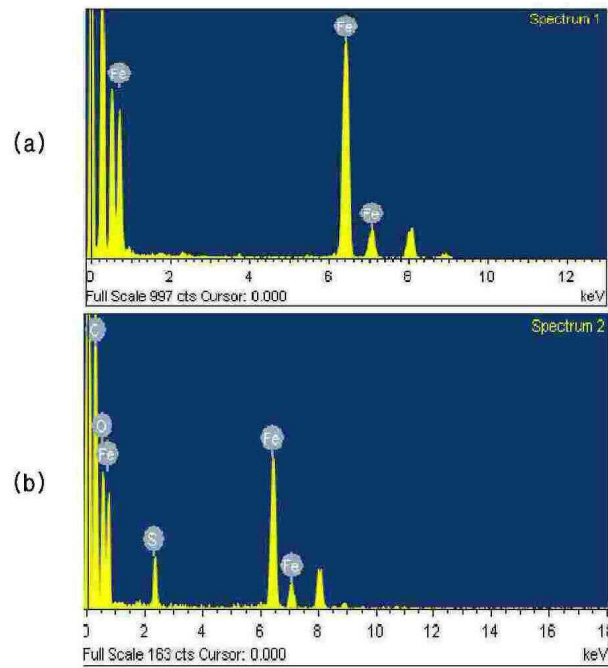
도면1



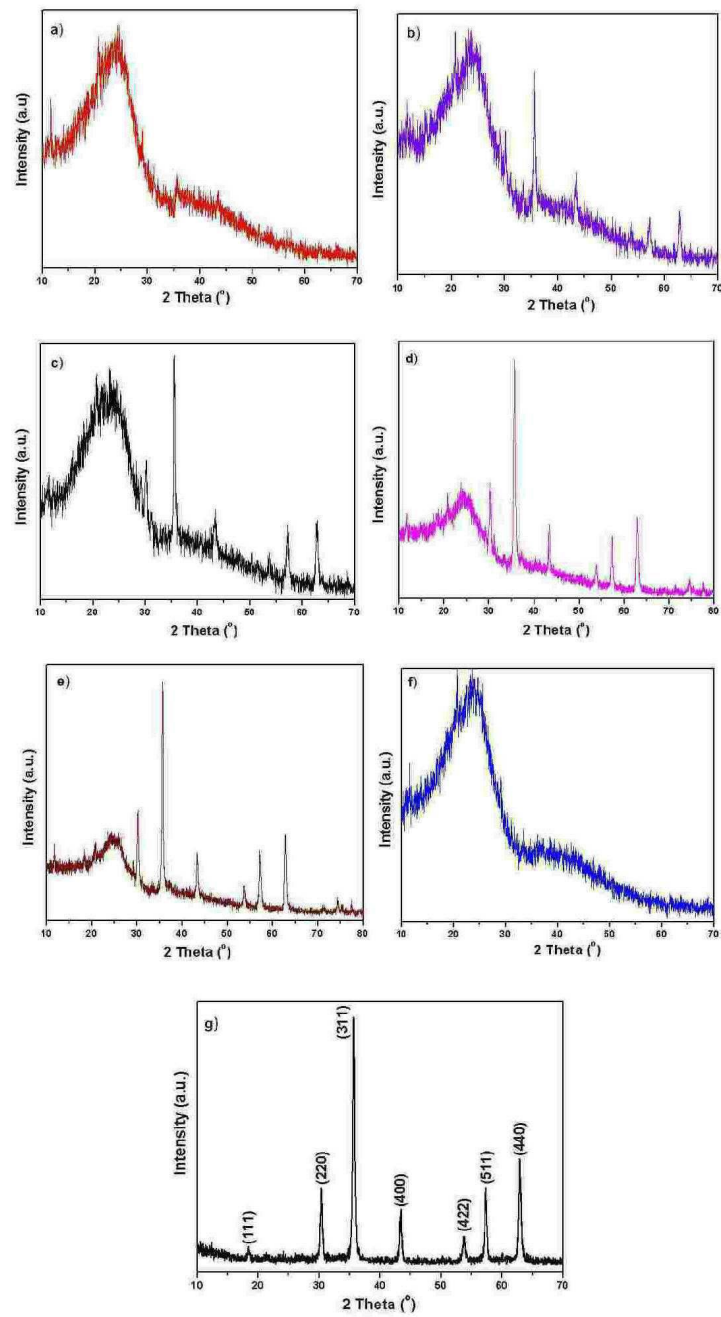
도면2



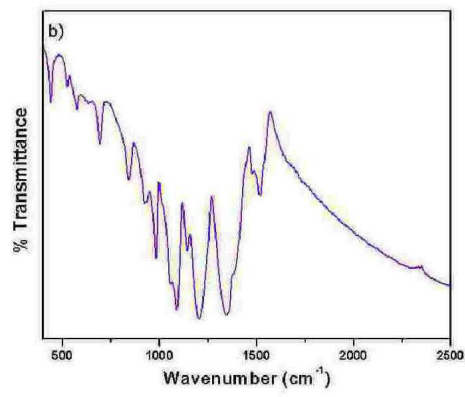
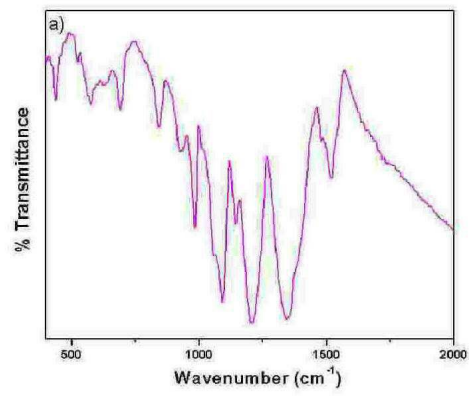
도면3



도면4



도면5



도면6

