



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0089413
(43) 공개일자 2019년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/24 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)
C01B 32/194 (2017.01)
(52) CPC특허분류
B22F 9/24 (2013.01)
B22F 1/0044 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0007867
(22) 출원일자 2018년01월22일
심사청구일자 2018년01월22일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
손재성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
박상민
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
백성현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

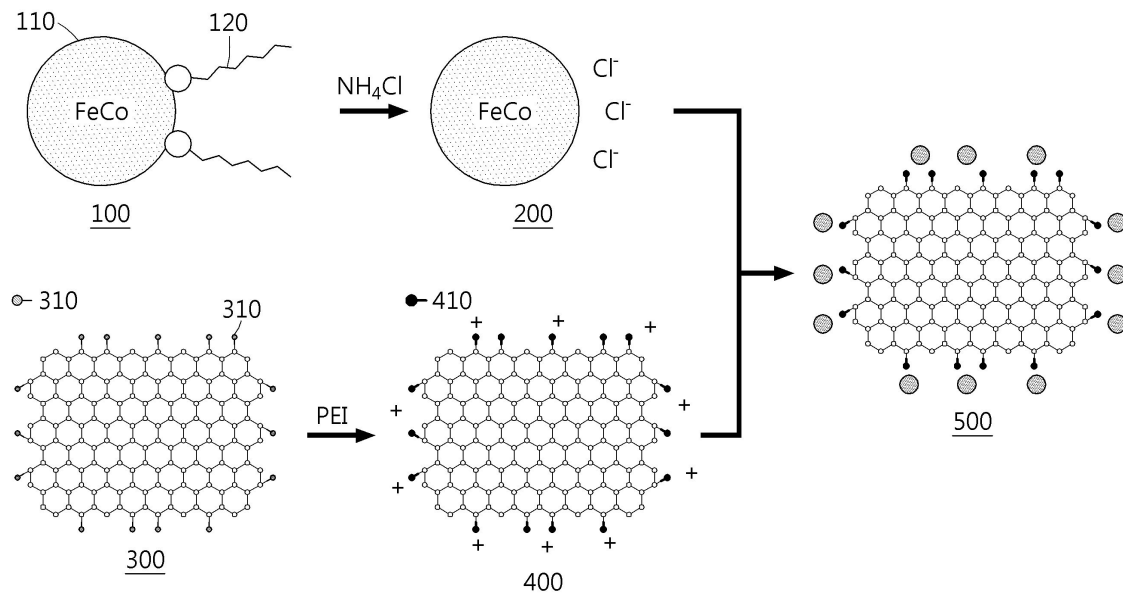
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 FeCo 나노 입자 제조방법 및 이를 통해 제조된 그래핀 복합체

(57) 요약

본 발명은 FeCo 나노 입자 제조방법 및 이를 통해 제조된 그래핀 복합체에 관한 것으로서, 더욱 자세하게는 철 전구체, 코발트 전구체, 불포화 지방산 및 계면활성제를 혼합하여 혼합용액을 준비하는 단계; 상기 혼합용액을 수 소 버블링 처리하는 단계; 및 상기 버블링 처리된 혼합용액을 열처리하는 단계;를 포함하고, 상기 혼합용액에 포함되는 상기 불포화 지방산 및 상기 계면활성제의 중량에 따라, 제조되는 FeCo 나노입자의 크기가 제어되는 것인, FeCo 나노입자의 제조방법 및 이를 통해 제조된 그래핀 복합체에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

B22F 1/0085 (2013.01)

C01B 32/194 (2017.08)

B22F 2301/15 (2013.01)

B22F 2301/35 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711048863

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 나노·소재기술개발

연구과제명 옛지부분산화 그래핀 제조 및 기능화를 통한 복합중간재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한양대학교(ERICA캠퍼스)

연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

철 전구체, 코발트 전구체, 불포화 지방산 및 계면활성제를 혼합하여 혼합용액을 준비하는 단계;

상기 혼합용액을 수소 버블링 처리하는 단계; 및

상기 버블링 처리된 혼합용액을 열처리하는 단계;를 포함하고,

상기 혼합용액에 포함되는 상기 불포화 지방산 및 상기 계면활성제의 중량에 따라, 제조되는 FeCo 나노입자의 크기가 제어되는 것인,

FeCo 나노입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 불포화 지방산이 상기 혼합용액 중 5 중량% 내지 10 중량%이고, 상기 계면활성제가 상기 혼합용액 중 10 중량% 내지 20 중량% 일 경우, 상기 FeCo 나노입자의 평균 크기는 2 nm 내지 8 nm 이고,

상기 불포화 지방산이 상기 혼합용액 중 40 중량% 내지 50 중량% 이고, 상기 계면활성제가 상기 혼합용액 중 40 중량% 내지 50 중량% 일 경우, 상기 FeCo 나노입자의 크기는 9 nm 내지 16 nm 이며,

상기 불포화 지방산이 상기 혼합용액 중 55 중량% 내지 65 중량% 이고, 상기 계면활성제가 상기 혼합용액 중 25 중량% 내지 30 중량% 일 경우, 상기 FeCo 나노입자의 크기는 17 nm 내지 23 nm 인 것인,

FeCo 나노입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 철 전구체는, 철 아세테이트, 철 아세틸아세토네이트 또는 이 둘을 포함하는 것인,

FeCo 나노입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코발트 전구체는, 코발트 아세테이트, 코발트 아세틸아세토네이트 또는 이 둘을 포함하는 것인,

FeCo 나노입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 불포화 지방산은, 라우르산(lauric acid), 팔미트산(palmitic acid), 올레산(oleic acid) 및 스테아르산(stearic acid) 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것인,

FeCo 나노입자의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 계면활성제는, 옥틸아민(octylamine), 데실아민(decylamine), 도데실아민(dodecylamine), 테트라데실아민(tetradecylamine), 헥사데실아민(hexadecylamine), 올레일아민(oleylamine) 및 옥타데실아민(octadecylamine) 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것인,

FeCo 나노입자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 혼합용액을 수소 버블링 처리하는 단계는,

수소(H_2) 5 부피% 내지 10 부피% 및 잔량의 비활성기체 포함하는 가스를 상기 혼합용액에 직접 분사하는 것인,

FeCo 나노입자의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 버블링 처리된 혼합용액을 열처리하는 단계는,

50 °C 내지 200 °C의 온도 조건으로 5 분 내지 15 분간 가열하는 1차 열처리 단계 및

200 °C 내지 400 °C의 온도 조건으로 90 분 내지 150 분간 가열하는 2차 열처리 단계를 포함하는 것인,

FeCo 나노입자의 제조방법.

청구항 9

음이온을 통해 표면 개질된 FeCo 나노 입자를 준비하는 단계;

양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀을 제조하는 단계; 및

정전기적 인력을 통해 상기 음이온을 통해 표면 개질된 FeCo 나노 입자 및 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀을 복합화하는 단계;를 포함하는,

FeCo 나노 입자-그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 FeCo 나노 입자는 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 FeCo 나노입자의 제조방법에 따라 제조된 것인,

FeCo 나노 입자-그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,
상기 음이온을 통해 표면 개질된 FeCo 나노 입자를 준비하는 단계는,
염화암모늄 용액 및 상기 FeCo 나노 입자가 분산된 용액을 혼합하여 리간드 치환하는 것인,
FeCo 나노 입자-그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,
상기 산화그래핀은, 엣지-옥시다이즈 그래핀(Edge-oxidized Graphene)인 것인,
FeCo 나노 입자-그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,
상기 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀을 제조하는 단계는,
폴리에틸렌이민(polyethyleneimine)이 분산된 용액 및 상기 산화그래핀이 분산된 용액을 혼합한 후 열처리하는 것인,
FeCo 나노 입자-그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀을 제조하는 단계의 열처리는,
40 ℃ 내지 100 ℃의 온도 조건에서 10 시간 내지 14 시간 동안 수행하는 것인,
FeCo 나노 입자-그래핀 복합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 FeCo 나노 입자 제조방법 및 이를 통해 제조된 그래핀 복합체에 관한 것으로서, 더욱 자세하게는 전자파 차폐성능이 뛰어난 FeCo 나노 입자 제조방법 및 이를 통해 제조된 그래핀 복합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 현대인들이 다양한 전자기기를 사용하고, 스마트 폰, 웨어러블 기기, 사물 인터넷 (IoT) 시장이 확대 되면서, 전자파 간섭 현상을 감소 시켜 줄 수 있는 전자파 차폐(EMI shielding)에 대한 수요가 커지고 있다.

[0004] 전자파 간섭 현상은 전자부품들로 구성된 다양한 전자기기에서 언제든지 발생 할 수 있는 현상이며, 각 소자에 불필요한 전자기 신호 또는 전기 잡음이 발생해 다른 기기나 시스템 동작에 장애를 일으킬 수 있는 현상이다. 또한 반도체 칩의 고사양화와 전자기기들의 소형화로 인해 전자파 간섭 문제가 더 커지고 있다.

[0005] 뿐만 아니라 전자파는 인간에게 해로운 영향을 주기도 한다. 세계보건기구(WHO)에 따르면 전자파를 발암의 원인 물질로 규정하고 전자파 노출 최소화를 권고 하고 있다.

[0006] 전자파 차폐 기술은 소재의 전기적, 자기적 과장을 흡수, 반사하는 특성을 기본적으로 이용한다. 그로 인해 우수한 특성을 가진 소재 개발이 매우 중요하다. 또한, 원하는 대역의 전자파를 차단하기 위해 소재 특성을 조절하는 것이 매우 중요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은, 전자파 차폐 성능이 우수한 FeCo 나노 입자를 원하는 크기로 제조할 수 있는 FeCo 나노 입자의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 또한, 다양한 크기로 제조된 FeCo 나노 입자 및 산화그래핀을 이용하여 FeCo 나노 입자-그래핀 복합체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 FeCo 나노입자의 제조방법은, 철 전구체, 코발트 전구체, 불포화 지방산 및 계면활성제를 혼합하여 혼합용액을 준비하는 단계; 상기 혼합용액을 수소 버블링 처리하는 단계; 및 상기 버블링 처리된 혼합용액을 열처리하는 단계;를 포함하고, 상기 혼합용액에 포함되는 상기 불포화 지방산 및 상기 계면활성제의 중량에 따라, 제조되는 FeCo 나노입자의 크기가 제어되는 것이다.

[0013] 일 측면에 따르면, 상기 불포화 지방산이 상기 혼합용액 중 5 중량% 내지 10 중량%이고, 상기 계면활성제가 상기 혼합용액 중 10 중량% 내지 20 중량% 일 경우, 상기 FeCo 나노입자의 평균 크기는 2 nm 내지 8 nm 이고, 상기 불포화 지방산이 상기 혼합용액 중 40 중량% 내지 50 중량% 이고, 상기 계면활성제가 상기 혼합용액 중 40 중량% 내지 50 중량% 일 경우, 상기 FeCo 나노입자의 크기는 9 nm 내지 16 nm 이며, 상기 불포화 지방산이 상기 혼합용액 중 55 중량% 내지 65 중량% 이고, 상기 계면활성제가 상기 혼합용액 중 25 중량% 내지 30 중량% 일 경우, 상기 FeCo 나노입자의 크기는 17 nm 내지 23 nm 인 것일 수 있다.

[0014] 일 측면에 따르면, 상기 철 전구체는, 철 아세테이트, 철 아세틸아세토네이트 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 일 측면에 따르면, 상기 코발트 전구체는, 코발트 아세테이트, 코발트 아세틸아세토네이트 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 일 측면에 따르면, 상기 불포화 지방산은, 라우르산(lauric acid), 팔미트산(palmitic acid), 올레산(oleic acid) 및 스테아르산(stearic acid) 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 일 측면에 따르면, 상기 계면활성제는, 옥틸아민(octylamine), 데실아민(decylamine), 도데실아민(dodecylamine), 테트라데실아민(tetradecylamine), 헥사데실아민(hexadecylamine), 올레일아민(oleylamine) 및 옥타데실아민(octadecylamine) 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 일 측면에 따르면, 상기 혼합용액을 수소 버블링 처리하는 단계는, 수소(H₂) 5 부피% 내지 10 부피% 및 잔량의 비활성기체 포함하는 가스를 상기 혼합용액에 직접 분사하는 것일 수 있다.

[0019] 일 측면에 따르면, 상기 버블링 처리된 혼합용액을 열처리하는 단계는, 50 ℃ 내지 200 ℃의 온도 조건으로 5 분 내지 15 분간 가열하는 1차 열처리 단계 및 200 ℃ 내지 400 ℃의 온도 조건으로 90 분 내지 150 분간 가열하는 2차 열처리 단계를 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 FeCo 나노 입자-그래핀 복합체의 제조방법은, 음이온을 통해 표면 개질된 FeCo 나노 입자를 준비하는 단계; 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀을 제조하는 단계; 및 정전기적 인력을 통해 상기 음이온을 통해 표면 개질된 FeCo 나노 입자 및 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀을 복합화하는 단계;를

포함한다.

- [0022] 일 측면에 따르면, 상기 FeCo 나노 입자는 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 FeCo 나노입자의 제조방법에 따라 제조된 것일 수 있다.
- [0023] 일 측면에 따르면, 상기 음이온을 통해 표면 개질된 FeCo 나노 입자를 준비하는 단계는, 염화암모늄 용액 및 상기 FeCo 나노 입자가 분산된 용액을 혼합하여 리간드 치환하는 것일 수 있다,
- [0024] 일 측면에 따르면, 상기 산화그래핀은, 엣지-옥시다이즈 그래핀(Edge-oxidized Graphene)인 것일 수 있다.
- [0025] 일 측면에 따르면, 상기 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀을 제조하는 단계는, 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine)이 분산된 용액 및 상기 산화그래핀이 분산된 용액을 혼합한 후 열처리하는 것일 수 있다.
- [0026] 일 측면에 따르면, 상기 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀을 제조하는 단계의 열처리는, 40 ℃ 내지 100 ℃ 의 온도 조건에서 10 시간 내지 15 시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따르면, FeCo 나노 입자를 원하는 크기로 제조함으로써, 크기 별로 달라지는 자기적 특성을 용이하게 조절할 수 있다.
- [0029] 또한, 다양한 크기로 제조된 FeCo 나노 입자 및 산화그래핀을 이용하여 FeCo 나노 입자-그래핀 복합체를 제조함으로써, 자기적 특성을 용이하게 조절할 수 있으면서도, 뛰어나 전자파 차폐 성능을 가지는 FeCo 나노 입자-그래핀 복합체를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 바람직한 본 발명의 일 실시예에 따른 FeCo 나노입자의 제조방법을 도시한 도면 및 이를 통해 제조된 FeCo 나노입자의 XRD 데이터이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 FeCo 나노 입자-그래핀 복합체의 제조방법을 설명하기 위한 개념도이다.
- 도 3은, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따라 표면 개질된 FeCo 나노 입자와 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따라 표면 개질된 산화그래핀의 제타포텐셜을 나타낸 그래프이다.
- 도 4 (a) 및 (b)는, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 FeCo 나노 입자의 TEM 이미지 및 입자크기 분포도이다.
- 도 5 (a) 및 (b)는, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 FeCo 나노 입자의 TEM 이미지 및 입자크기 분포도이다.
- 도 6 (a) 및 (b)은, 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 FeCo 나노 입자의 TEM 이미지 및 입자크기 분포도이다.
- 도 7 (a) 및 (b)은 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 FeCo 나노 입자-그래핀 복합체의 TEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 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. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0033] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0034] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0035] 이하, 본 발명의 FeCo 나노 입자 제조방법 및 이를 통해 제조된 그래핀 복합체에 대하여 실시예 및 도면을 참조

하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 FeCo 나노입자의 제조방법은, 철 전구체, 코발트 전구체, 불포화 지방산 및 계면활성제를 혼합하여 혼합용액을 준비하는 단계; 상기 혼합용액을 수소 버블링 처리하는 단계; 및 상기 버블링 처리된 혼합용액을 열처리하는 단계;를 포함하고, 상기 혼합용액에 포함되는 상기 불포화 지방산 및 상기 계면활성제의 중량에 따라, 제조되는 FeCo 나노입자의 크기가 제어되는 것이다.
- [0038] FeCo 나노 입자는 전자파 차폐 기술에 이용 될 수 있는 좋은 소재이다. 특히 FeCo의 경우에는 연강자성체(Soft Ferromagnetic) 소재로서 포화 자화(Saturation magnetization)값이 높아 고주파에도 이용이 가능해 넓은 주파수에서 사용 할 수 있다. 그리고 자화율(Susceptibility)이 높아 자기적 파장을 흡수하는 특성도 좋다.
- [0039] 본 발명에 따르면, FeCo 나노 입자를 원하는 크기로 제조함으로써, 크기 별로 달라지는 자기적 특성을 용이하게 조절할 수 있으며, 원하는 대역의 전자파를 차단할 수 있다.
- [0041] 일 측면에 따르면, 상기 불포화 지방산이 상기 혼합용액 중 5 중량% 내지 10 중량%이고, 상기 계면활성제가 상기 혼합용액 중 10 중량% 내지 20 중량% 일 경우, 상기 FeCo 나노입자의 평균 크기는 2 nm 내지 8 nm 이고, 상기 불포화 지방산이 상기 혼합용액 중 40 중량% 내지 50 중량% 이고, 상기 계면활성제가 상기 혼합용액 중 40 중량% 내지 50 중량% 일 경우, 상기 FeCo 나노입자의 크기는 9 nm 내지 16 nm 이며, 상기 불포화 지방산이 상기 혼합용액 중 55 중량% 내지 65 중량% 이고, 상기 계면활성제가 상기 혼합용액 중 25 중량% 내지 30 중량% 일 경우, 상기 FeCo 나노입자의 크기는 17 nm 내지 23 nm 인 것일 수 있다.
- [0042] 더욱 자세하게는, 상기 불포화 지방산이 상기 혼합용액 중 8.25 중량% 이고, 상기 계면활성제가 상기 혼합용액 중 15.63 중량% 일 경우, 상기 FeCo 나노입자의 평균 크기는 2 nm 내지 8 nm 이고, 상기 불포화 지방산이 상기 혼합용액 중 46.95 중량% 이고, 상기 계면활성제가 상기 혼합용액 중 44.40 중량% 일 경우, 상기 FeCo 나노입자의 크기는 9 nm 내지 16 nm 이며, 상기 불포화 지방산이 상기 혼합용액 중 62.08 중량% 이고, 상기 계면활성제가 상기 혼합용액 중 29.34 중량% 일 경우, 상기 FeCo 나노입자의 크기는 17 nm 내지 23 nm 인 것일 수 있다.
- [0043] 즉, 제조과정에서 혼합되는 불포화 지방산 및 계면활성제의 중량에 따라, 최종적으로 제조되는 나노입자 크기가 제어되는 것일 수 있다.
- [0045] 일 측면에 따르면, 상기 철 전구체는, 철 아세테이트, 철 아세틸아세토네이트 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다. 다만, 이에 한정되지 않고, 코발트 전구체와 혼합 및 열처리를 통해 FeCo 나노입자를 형성할 수 있는 철 전구체라면 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0046] 일 측면에 따르면, 상기 코발트 전구체는, 코발트 아세테이트, 코발트 아세틸아세토네이트 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다. 다만, 이에 한정되지 않고, 철 전구체와 혼합 및 열처리를 통해 FeCo 나노입자를 형성할 수 있는 철 전구체라면 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0047] 일 측면에 따르면, 상기 불포화 지방산은, 라우르산(lauric acid), 팔미트산(palmitic acid), 올레산(oleic acid) 및 스테아르산(stearic acid) 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0049] 일 측면에 따르면, 상기 계면활성제는, 옥틸아민(octylamine), 데실아민(decylamine), 도데실아민(dodecylamine), 테트라데실아민(tetradecylamine), 헥사데실아민(hexadecylamine), 올레일아민(oleylamine) 및 옥타데실아민(octadecylamine) 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0050] 일 측면에 따르면, 상기 혼합용액을 수소 버블링 처리하는 단계는, 수소(H₂) 5 부피% 내지 10 부피% 및 잔량의 비활성기체 포함하는 가스를 상기 혼합용액에 직접 분사하는 것일 수 있다.
- [0051] 일 측면에 따르면, 상기 버블링 처리된 혼합용액을 열처리하는 단계는, 50 ℃ 내지 200 ℃의 온도 조건으로 5분 내지 15 분간 가열하는 1차 열처리 단계 및 200 ℃ 내지 400 ℃의 온도 조건으로 90 분 내지 150 분간 가열하는 2차 열처리 단계를 포함하는 것일 수 있다.

- [0052] 상기 1차 열처리를 통해 철 전구체와 코발트 전구체를 녹이고, 남아있을 수 있는 불순물과 물을 제거할 수 있다.
- [0053] 상기 2차 열처리 과정을 통해서 철, 코발트 올레이트를 형성하고 그것의 반응으로 FeCo 나노입자를 합성할 수 있다.
- [0054] 더욱 자세하게, 상기 버블링 처리된 혼합용액을 열처리하는 단계는, 100 °C 의 온도 조건으로 10 분간 가열하는 1차 열처리 단계 및 300 °C 의 온도 조건으로 120 분간 가열하는 2차 열처리 단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0055] 상기 1차 열처리 단계를 50 °C 미만의 온도 조건에서 수행할 경우 철과 코발트 전구체가 잘 녹지 않거나, 반응에 불 필요한 불순물을 제거하지 못해, 차후 합성 과정에 문제점이 발생할 수 있고, 200 °C 를 초과하는 온도 조건에서 수행할 경우 철과 코발트 전구체가 변성될 가능성이 높아지는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0056] 상기 1차 열처리 단계를 5 분 미만으로 수행할 경우 철과 코발트 전구체가 잘 녹지 않거나, 반응에 불 필요한 불순물을 제거하지 못해, 차후 합성 과정에 문제점이 발생할 수 있고, 15 분을 초과하여 수행할 경우 철과 코발트 전구체가 변성될 가능성이 높아지는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0057] 상기 2차 열처리 단계를 200 °C 미만의 낮은 온도 조건에서 수행할 경우 철, 코발트 올레이트가 형성이 잘 되지 않아 원하는 FeCo 나노입자를 합성에 문제점이 발생할 수 있고, 400 °C 를 초과하는 온도 조건에서 수행할 경우 FeCo 나노입자의 크기가 불균일해지거나, 변질될 가능성이 커지는 문제점이 발생할 수 있으며, 90 분 미만으로 수행할 경우 반응 시간이 부족하여 원하는 크기의 FeCo 나노입자를 얻을 수 없고, 크기가 불균질해질 수 있는 문제점이 발생할 수 있고, 150 분을 초과하여 수행할 경우에도 FeCo 나노입자의 크기가 불균일해지거나, 변질될 가능성이 커지는 문제점이 발생할 수 있다. 상기 수소 버블링 처리하는 단계 및 상기 열처리하는 단계를 통해, FeCo 나노입자가 합성된다.
- [0058] 일 측면에 따르면, 상기 열처리된 혼합용액을 냉각시킨 후, 원심 분리하여 FeCo 나노입자를 수득하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 상기 원심 분리는 핵산 용액에 상기 열처리된 혼합용액을 분산시킨 후 수행하는 것일 수 있다.
- [0060] 도 1은 바람직한 본 발명의 일 실시예에 따른 FeCo 나노입자의 제조방법을 도시한 도면 및 이를 통해 제조된 FeCo 나노입자의 XRD 데이터이다.
- [0061] 도 1을 참조하면, 모든 반응은 슈랭크 라인을 이용하는 것일 수 있으며, 철 전구체, 코발트 전구체, 불포화 지방산 및 계면활성제가 혼합된 혼합용액을 준비한 후, 주사 바늘을 이용하여 H₂ 7% + Ar 93% 비율을 가진 가스를 상기 혼합용액 속에 직접 분사하여 버블링 처리하는 것일 수 있다.
- [0062] 이 후, 열처리 과정을 거쳐 FeCo 나노입자를 제조할 수 있으며, 제조된 FeCo 나노입자의 XRD 데이터를 참고하면, FeCo 나노입자가 잘 형성된 것을 알 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 실시예에 따른 FeCo 나노 입자-그래핀 복합체의 제조방법은, 음이온을 통해 표면 개질된 FeCo 나노 입자를 준비하는 단계; 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀을 제조하는 단계; 및 정전기적 인력을 통해 상기 음이온을 통해 표면 개질된 FeCo 나노 입자 및 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀을 복합화하는 단계;를 포함한다.
- [0065] 일 측면에 따르면, 상기 FeCo 나노 입자는 본 발명의 일 실시예에 따른 FeCo 나노입자의 제조방법에 따라 제조된 것일 수 있다.
- [0066] FeCo 나노 입자와 산화그래핀은 전자파 차폐 기술에 이용 될 수 있는 좋은 소재이다. 특히 FeCo의 경우에는 연강자성체(Soft Ferromagnetic) 소재로써 포화 자화(Saturation magnetization)값이 높아 고주파에도 이용이 가능해 넓은 주파수에서 사용 할 수 있다. 그리고 자화율(Susceptibility)이 높아 자기적 파장을 흡수하는 특성도 좋다. 산화그래핀은 결정방향에 따라 높은 전기전도성을 가지는데, 이는 전기적 파장을 흡수, 반사하는데 좋은 특성이다.
- [0067] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 FeCo 나노입자의 제조방법에 따라 다양한 크기와 모양을 가진 FeCo 나노입자를 합성하고, 이를 그래핀에 모서리 부분에 붙여 복합체를 제조함으로써 원하는 대역의 주파수를 매우 효과

적으로 차폐할 수 있다.

- [0069] 일 측면에 따르면, 상기 음이온을 통해 표면 개질된 FeCo 나노 입자를 준비하는 단계는, 염화암모늄 용액 및 상기 FeCo 나노 입자가 분산된 용액을 혼합하여 리간드 치환하는 것일 수 있다, 다만 사용하는 용액은 염화암모늄 용액에 한정되지 않고, 용액 상에서 음이온을 방출하여 상기 FeCo 나노 입자와 리간드 치환을 수행할 수 있는 용액이라면 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0071] 일 측면에 따르면, 상기 산화그래핀은, 엣지-옥시다이즈 그래핀(Edge-oxidized Graphene)인 것일 수 있다.
- [0072] 그래핀은 결정방향에 따라 높은 전기전도성을 가지는데, 이는 전기적 과장을 흡수, 반사하는데 좋은 특성이다. 특히, 상기 엣지-옥시다이즈 그래핀(Edge-oxidized Graphene)은 결함(defect)이 적어 그래핀자체의 특성을 가장 잘 유지하고 있으며, 효과적인 전자파 차폐 성능을 구현할 수 있다.
- [0073] 일 측면에 따르면, 상기 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀을 제조하는 단계는, 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine)이 분산된 용액 및 상기 산화그래핀이 분산된 용액을 혼합한 후 열처리하는 것일 수 있다. 다만 상기 양이온성 고분자는 이에 한정되지 않고, 용액상에서 상기 산화그래핀 표면을 양이온으로 개질할 수 있는 양이온성 고분자라면 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0075] 일 측면에 따르면, 상기 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀을 제조하는 단계의 열처리는, 40 ℃ 내지 100 ℃의 온도 조건에서 10 시간 내지 14 시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 더욱 자세하게는, 60 ℃의 온도 조건에서 12 시간 동안 수행하는 것일 수 있다.
- [0076] 상기 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀을 제조하는 단계의 열처리를 40 ℃ 미만의 온도 조건에서 수행할 경우 상기 양이온성 고분자가 산화그래핀의 표면을 코팅하지 못하는 문제가 발생할 수 있고, 100 ℃를 초과하는 온도 조건에서 수행할 경우 상기 양이온성 고분자가 붕괴되어, 산화그래핀의 표면을 코팅하지 못하는 문제점이 발생할 수 있으며, 10 시간 미만으로 수행할 경우 표면을 코팅하는데 시간이 부족하여 전체적으로 그래핀을 코팅하지 못하는 문제점이 발생할 수 있고, 15 시간을 초과하여 수행할 경우 전체적인 공정이 길어지는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0077] 일 측면에 따르면, 상기 정전기적 인력을 통해 상기 음이온을 통해 표면 개질된 FeCo 나노 입자 및 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀을 복합화하는 단계는, 산화그래핀 모서리 부분에 FeCo 나노 입자를 부착하는 것일 수 있다. 이를 통해 그래핀 및 FeCo 나노 입자 소재의 특성을 융합할 수 있다.
- [0078] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 FeCo 나노 입자-그래핀 복합체의 제조방법을 설명하기 위한 개념도이다.
- [0079] 도 2를 참조하면, 표면 개질된 FeCo 나노 입자(200)와 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀(400)을 준비하여 정전기적 인력을 통해 FeCo 나노 입자-그래핀 복합체(500)를 제조할 수 있음을 알 수 있다.
- [0080] 더욱 자세하게, 본 발명의 일 실시예에 따른 FeCo 나노 입자의 제조방법에 따라 제조된 FeCo 나노 입자(100)를 준비한다. 본 발명의 FeCo 나노 입자(100)는 FeCo 코어(110)에 계면활성제(120)가 부착된 형태일 수 있다.
- [0081] 그 후, 준비된 FeCo 나노 입자를 염화암모늄 용액을 통해 리간드 치환하여, 표면 개질된 FeCo 나노 입자(200)를 준비한다. 염화 암모늄 용액을 통해 FeCo 나노 입자 표면을 Cl^- 로 표면개질할 수 있다.
- [0082] 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀은, 엣지-옥시다이즈 그래핀(300)을 통해 제조할 수 있다. 엣지-옥시다이즈 그래핀(300)은, 그래핀 말단부분이 친수성기(310)를 통해 개질된 그래핀이다.
- [0083] 상기 엣지-옥시다이즈 그래핀(300)을 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine)이 분산된 용액과 혼합하여, 그래핀 말단 부분에 양이온성 고분자(410)가 부착된 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀(400)을 준비할 수 있다.
- [0084] 상술한 것과 같이, 표면 개질된 FeCo 나노 입자(200)와 상기 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀(400)을 준비하여 정전기적 인력을 통해 FeCo 나노 입자-그래핀 복합체(500)를 제조할 수 있다.

[0086] 도 3은, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따라 표면 개질된 FeCo 나노 입자와 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따라 표면 개질된 산화그래핀의 제타포텐셜을 나타낸 그래프이다.

[0087] 도 3을 참조하면, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따라 표면 개질된 FeCo 나노 입자(200)는 음의 제타포텐셜을 가지는 것을 알 수 있고, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따라 표면 개질된 산화그래핀(400)은 양의 제타포텐셜을 가지는 것을 알 수 있다. 즉, 상술한 것과 같이, 표면 개질된 FeCo 나노 입자(200)와 상기 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀(400)을 준비하여 정전기적 인력을 통해 FeCo 나노 입자-그래핀 복합체(500)를 제조할 수 있다.

[0089] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0090] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0092] <실시예 1: 20 nm 크기의 FeCo 나노 입자 합성>

[0093] 모든 반응은 슈렝크 라인을 이용하였다.

[0094] ① 철 아세틸아세토네이트 (0.265 g, 0.75 mmol), 코발트 아세틸아세토네이트 (0.129 g, 0.5 mmol), 1,2-헥사데칸디올 (0.387 g, 1.5 mmol), 올레산 (6.4 mL, 20 mmol) 및 올레일아민 (3.4 mL, 10 mmol) 을 50ml 플라스크에 넣었다.

[0095] ② 주사 바늘을 이용하여, H₂ 7 부피% + Ar 93 부피% 비율을 가진 가스를 반응 용액 속에 직접 분사하였다. 이 가스를 이용하여 20분 동안 탈기 과정을 거쳤다.

[0096] ③ 100 °C까지 가열 한 후 10분 동안 온도를 유지하였다.

[0097] ④ 300 °C까지 다시 가열하고, 2 시간 동안 Reflux 를 하며 유지하였다.

[0098] ⑤ 상온(25 °C)까지 냉각 시킨 뒤, 5ml 의 헥산을 남아있는 반응물에 추가하였다.

[0099] ⑥ 합성된 FeCo 나노 입자는 에탄올 15 ml 를 추가한 뒤 6000 rpm 의 속도로 5분 동안 원심 분리하였으며. 이러한 세척 과정을 여러 번 반복하였다.

[0100] ⑦ 최종 결과물을 헥산 10 ml 에 다시 분산 시켰다.

[0102] <실시예 2 : 13 nm 크기의 FeCo 나노 입자 합성>

[0103] 모든 반응은 슈렝크 라인을 이용하였다.

[0104] ① 철 아세틸아세토네이트 (0.265 g, 0.75 mmol), 코발트 아세틸아세토네이트 (0.129 g, 0.5 mmol), 1,2-헥사데칸디올 (0.387 g, 1.5 mmol), 올레산 (4.8 mL, 20 mmol) 및 올레일아민 (5.1 mL, 10 mmol) 을 50ml 플라스크에 넣었다.

[0105] 이후 과정은 실시예 1의 FeCo 나노 입자 합성 방법과 동일하게 수행하였다.

[0107] <실시예 3 : 5 nm 크기의 FeCo 나노 입자 합성>

[0108] 모든 반응은 슈렝크 라인을 이용하였다.

[0109] ① 철 아세틸아세토네이트 (0.265 g, 0.75 mmol), 코발트 아세틸아세토네이트 (0.129 g, 0.5 mmol), 1,2-헥사데칸디올 (0.387 g, 1.5 mmol), 올레산 (1.07 mL, 20 mmol) 및 올레일아민 (2.27 mL, 10 mmol) 을 50ml 플라스크에 넣었다.

[0110] 이후 과정은 실시예 1의 FeCo 나노 입자 합성 방법과 동일하게 수행하였다.

- [0112] <실시예 4 : FeCo 나노 입자-그래핀 복합체 합성>
- [0113] <양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀 준비>
- [0114] ① 50 ml 정제수에 분산 시킨 5 mg 의 엷지-옥시다이즈 그래핀과 50 ml 정제수에 분산 시킨 폴리에틸렌이민 (1 vol%)을 200 ml 플라스크에 넣었다.
- [0115] ② 60 ℃까지 가열 한 후 12 시간 동안 온도를 유지하였다.
- [0116] ③ 상온(25 ℃)까지 냉각 시킨 뒤, 폴리에틸렌이민이 코팅된 엷지-옥시다이즈 그래핀을 7830 rpm의 속도로 20분 동안 원심 분리하였으며, 이러한 Washing 과정은 3번 반복하였다.
- [0117] ④ 최종 결과물을 정제수 10 ml (0.5 mg/ml)에 분산 시켰다.
- [0118] <표면 개질된 FeCo 나노 입자 준비>
- [0119] ① 10 ml 정제수에 분산 시킨 200 mg 의 NH₄Cl 와 10 ml 헥산에 분산 시킨 40 mg 의 FeCo 나노 입자를 50 ml vial에 넣었다. 이 때, 상기 FeCo 나노 입자는 실시예 1 내지 실시예 3을 통해 제조된 FeCo 나노 입자를 사용하였다.
- [0120] ② 서로 섞이지 않는 두 혼합물을 자석 막대를 이용하여 상단층의 FeCo 나노 입자가 하단층의 정제수로 넘어갈 때까지 교반 하였다. 이러한 리간드 치환 과정을 3일 동안 수행하였다.
- [0121] ③ 리간드 치환이 완료된 뒤, 상단층의 헥산은 버리고, 하단층의 용액에 40 ml 의 이소프로판올 (IPA)를 첨가하여 6000 rpm의 속도로 5분 동안 원심 분리하였다.
- [0122] ④ 최종 결과물(표면 개질된 FeCo 나노 입자)을 정제수 10 ml에 분산 시켰다.
- [0123] < FeCo 나노 입자-그래핀 복합체 준비 >
- [0124] ① 상기 표면 개질된 FeCo 나노 입자와 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀을 8 : 1 의 비율로 섞은 후, 자석 막대를 이용하여 1일 간 교반하였다.
- [0125] ② 최종적으로 두 혼합물을 7830 rpm의 속도로 20분 동안 원심 분리하여, FeCo 나노 입자-그래핀 복합체를 제조하였다.
- [0127] 도 4 (a) 및 (b)는, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 FeCo 나노 입자의 TEM 이미지 및 입자크기 분포도이다.
- [0128] 도 5 (a) 및 (b)는, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 FeCo 나노 입자의 TEM 이미지 및 입자크기 분포도이다.
- [0129] 도 6 (a) 및 (b)은, 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 FeCo 나노 입자의 TEM 이미지 및 입자크기 분포도이다.
- [0130] 도 4 내지 도 6을 참조하면, 혼합용액에 포함되는 상기 불포화 지방산 및 상기 계면활성제의 중량에 따라, 제조되는 FeCo 나노입자의 크기가 제어되고, 상기 불포화 지방산이 상기 혼합용액 중 8.25 중량% 이고, 상기 계면활성제가 상기 혼합용액 중 15.63 중량% 일 경우, 상기 FeCo 나노입자의 평균 크기는 2 nm 내지 8 nm 이고,
- [0131] 상기 불포화 지방산이 상기 혼합용액 중 46.95 중량% 이고, 상기 계면활성제가 상기 혼합용액 중 44.40 중량% 일 경우, 상기 FeCo 나노입자의 크기는 9 nm 내지 16 nm 이며,
- [0132] 상기 불포화 지방산이 상기 혼합용액 중 62.08 중량% 이고, 상기 계면활성제가 상기 혼합용액 중 29.34 중량% 일 경우, 상기 FeCo 나노입자의 크기는 17 nm 내지 23 nm 인 것을 알 수 있다.
- [0134] 도 7 (a) 및 (b)은 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 FeCo 나노 입자-그래핀 복합체의 TEM 이미지이다.
- [0135] 도 7 (a)는 실시예 2에 따른 FeCo 나노 입자를 사용하여 제조된 FeCo 나노 입자-그래핀 복합체의 TEM 이미지이고, 도 7 (b)는 실시예 3에 따른 FeCo 나노 입자를 사용하여 제조된 FeCo 나노 입자-그래핀 복합체의 TEM 이미지이다.
- [0136] 도 7 (a) 및 (b)를 참조하면, FeCo 나노 입자의 크기와 상관 없이, 정전기적 인력에 의해 FeCo 나노 입자-그래핀 복합체가 잘 형성된 것을 알 수 있다.

[0137] 따라서, 본 발명은 다양한 크기로 제조된 FeCo 나노 입자 및 산화그래핀을 이용하여 FeCo 나노 입자-그래핀 복합체를 제조함으로써, 자기적 특성을 용이하게 조절할 수 있으면서도, 뛰어난 전자파 차폐 성능을 가지는 FeCo 나노 입자-그래핀 복합체를 구현할 수 있다.

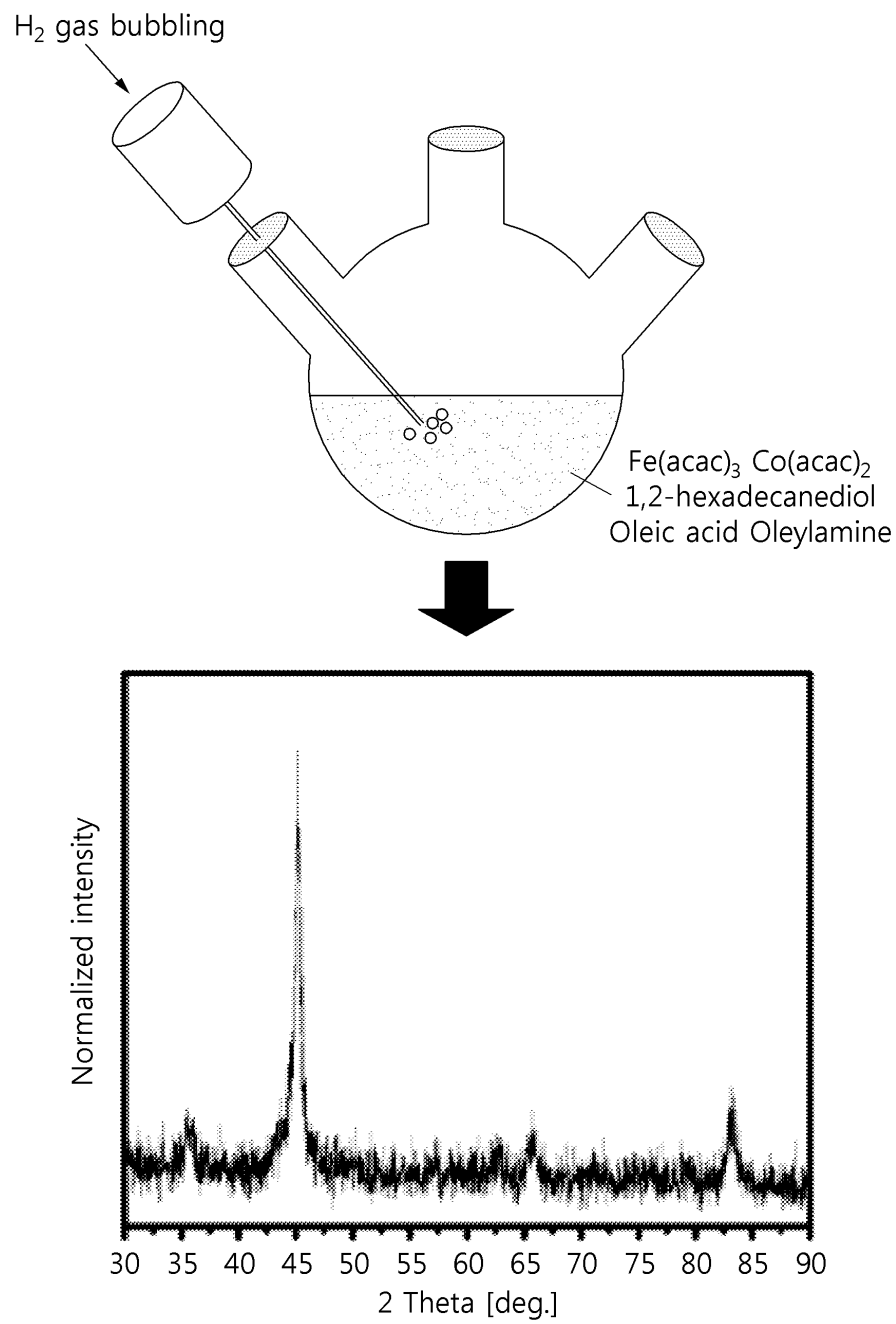
[0139] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

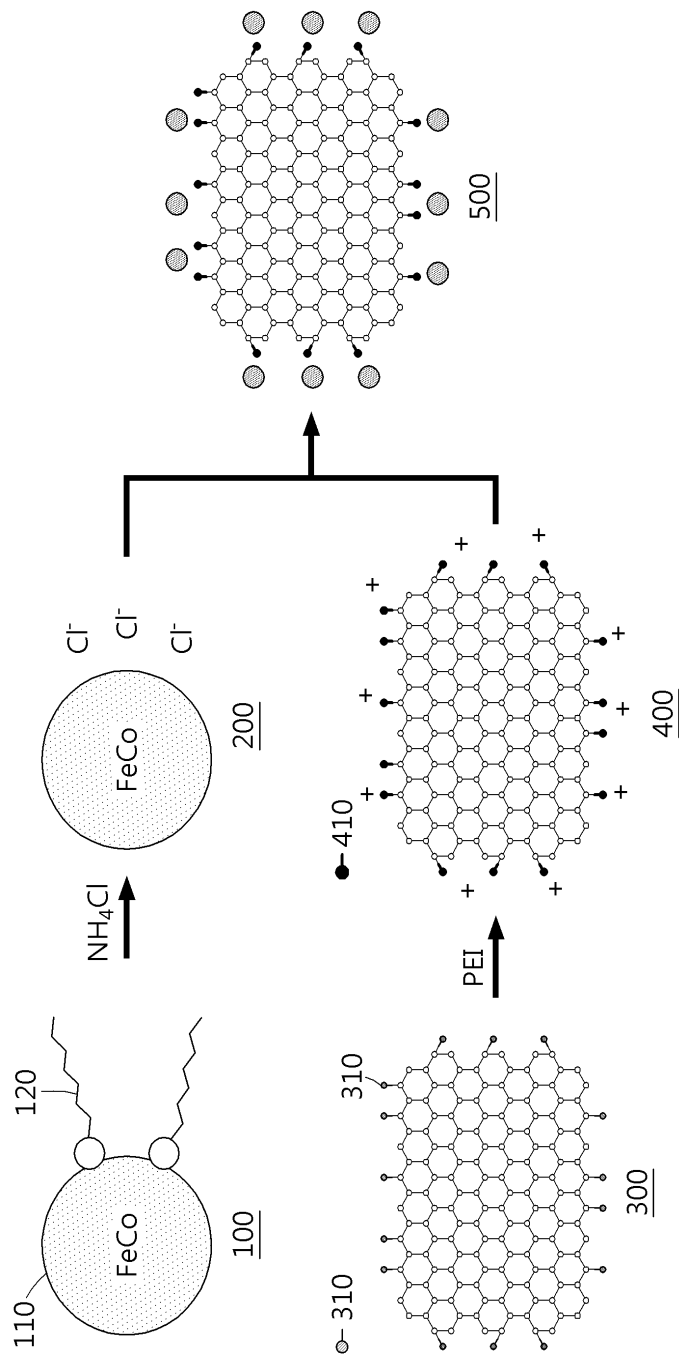
[0141] 100: FeCo 나노 입자
 110: FeCo 코어
 120: 계면활성제
 200: 표면 개질된 FeCo 나노 입자
 300: 엷지-옥시다이즈 그래핀
 310: 친수성기
 400: 양이온성 고분자로 코팅된 산화그래핀
 410: 양이온성 고분자
 500: FeCo 나노 입자-그래핀 복합체

도면

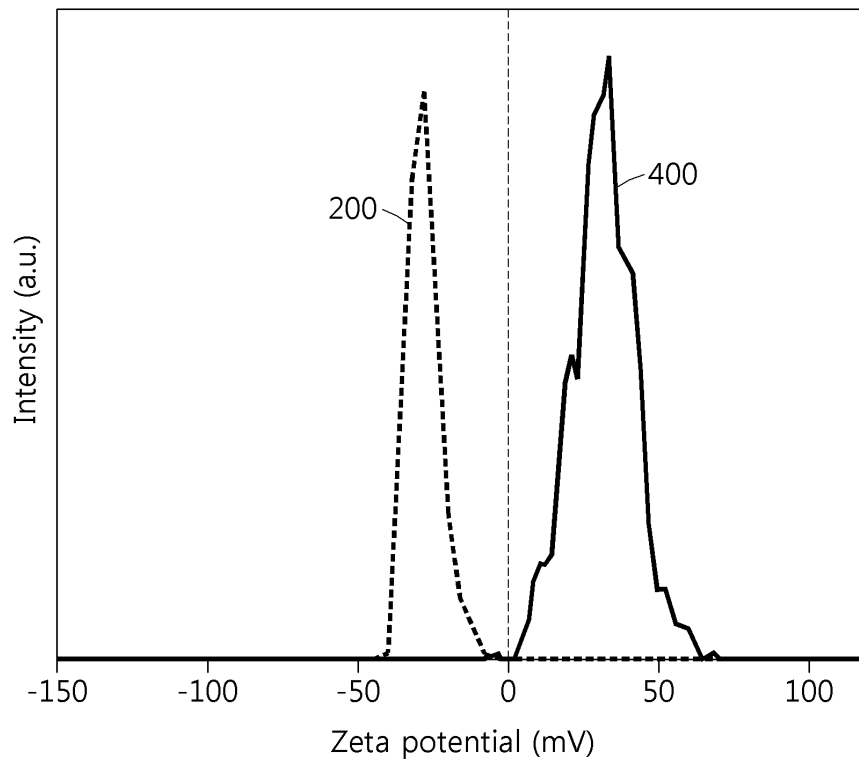
도면1



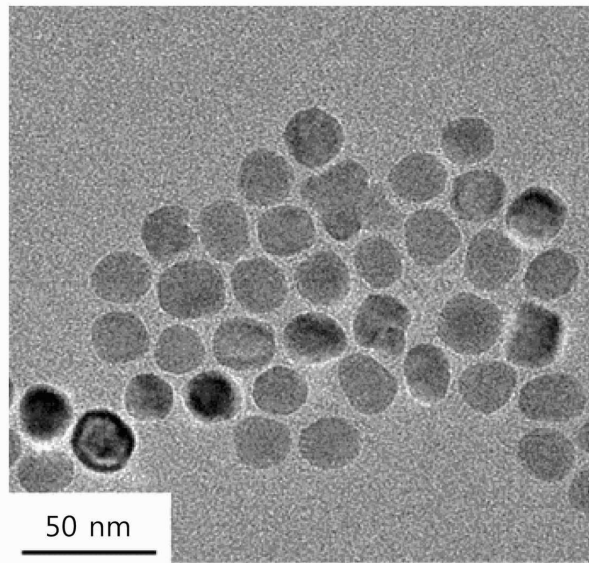
도면2



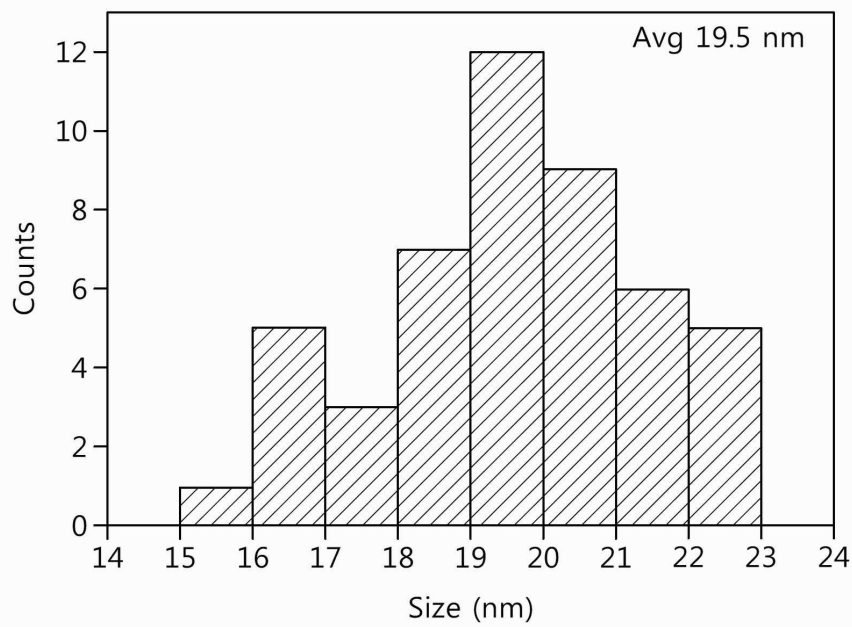
도면3



도면4

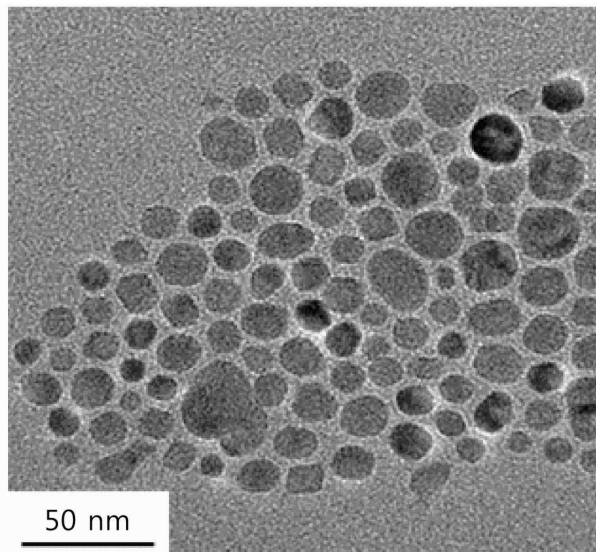


(a)

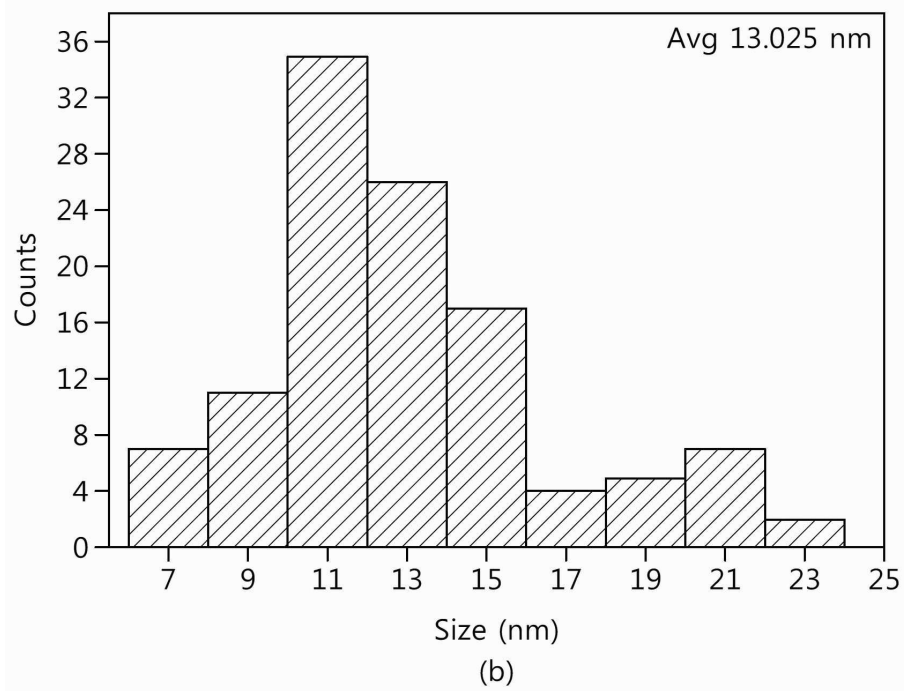


(b)

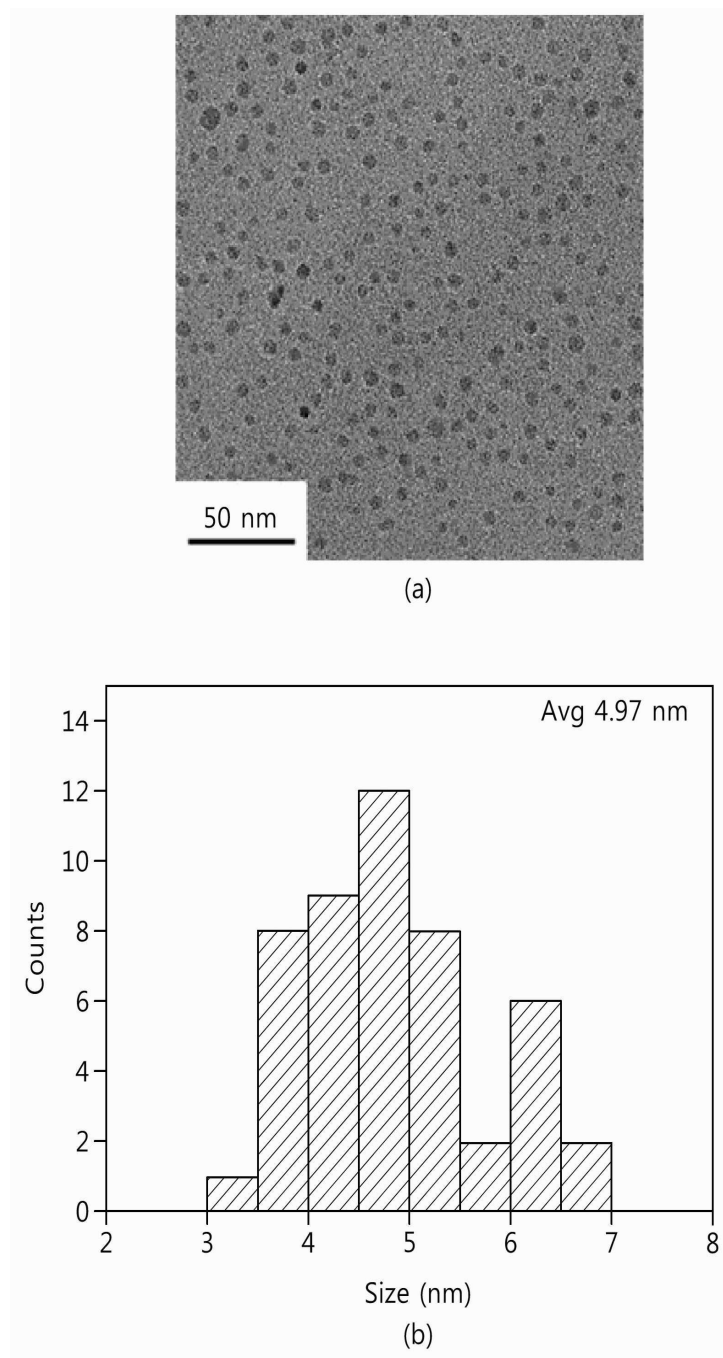
도면5



(a)



도면6



도면7

