



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월03일
(11) 등록번호 10-0791731
(24) 등록일자 2007년12월27일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0000997

(22) 출원일자 2007년01월04일

심사청구일자 2007년01월04일

(56) 선행기술조사문헌

US20030129608 A1

US20050281884 A1

US20060070491 A1

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

김영근

서울 강남구 압구정2동 한양아파트 72-1109

류홍령

서울 성북구 안암동5가 1번지 외국인교원기숙사 W341호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권혁록, 이정순

전체 청구항 수 : 총 15 항

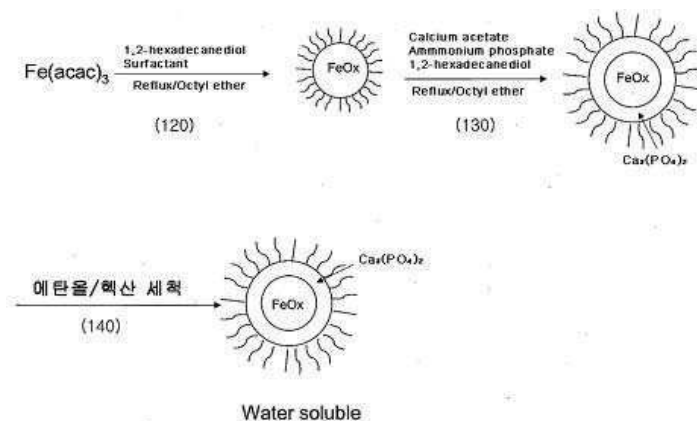
심사관 : 이영완

(54) 자성체 코어 - 세라믹 셸 나노 결정 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 자성체 코어(core) - 세라믹 셸(shell) 나노 결정(crystal) 및 이를 합성하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로는 높은 결정화도, 균일한 크기, 높은 화학적 안정성을 갖는 자성체 코어(core) - 세라믹 셸(shell) [예를 들어, 마그네타이트(magnetite, Fe_3O_4) 코어 - 인산칼슘(calcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 셸] 나노 결정 및 이를 합성하는 방법에 관한 것이다. 코어-셸 구조는, 마그네타이트 전구체를 환원하여 코어에 해당하는 마그네타이트 시드(seed)를 형성한 후, 연속적으로 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 전구체를 환원하여 마그네타이트 위에 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 을 코팅하는 과정으로 합성하며, 다기능 복합 자성체 코어(core) - 세라믹 셸(shell) 얻을 수 있다.

대표도 - 도1b



(72) 발명자

우준화

서울 성북구 안암동5가 1번지 외국인교원기숙사
W445호

민지현

서울 관악구 신림10동 국제산장아파트 106동 1401
호

김유송

서울 광진구 노유2동 830 한강아남아파트 1003호

특허청구의 범위

청구항 1

연속공정으로 복합기능 자성체 코어-세라믹 셸 나노 결정을 제조하는 방법에 있어서,
 자성체 코어 물질 전구체, 상기 코어 물질 전구체의 환원제를 혼합하는 단계;
 상기 자성체 코어물질 전구체와 상기 환원제의 용매를 혼합하여 제1 혼합용액을 형성하는 단계;
 상기 제1 혼합용액을 제1온도까지 가열하고, 제1시간동안 유지하는 단계;
 상기 제1 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질을 형성하는 단계;
 상기 자성체 코어물질에 세라믹 셸 물질 전구체를 혼합하여 제2 혼합용액을 형성하는 단계;
 상기 제2 혼합용액을 제2온도까지 가열하고, 제2시간동안 유지하는 단계; 및
 상기 제2 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질에 상기 세라믹 셸 물질을 코팅하는 단계를 포함하는 복합기능 자성체 코어-세라믹 셸 나노결정 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 에탄올(ethanol)을 첨가하여 상기 복합기능 나노 결정을 석출하고 원심분리기를 이용하여 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 복합기능 자성체코어-세라믹 셸 나노 결정 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 제1 혼합용액을 형성하는 단계에 계면활성제 첨가하는 단계를 추가적으로 가지는 것을 특징으로 하는 복합기능 자성체 코어-세라믹 셸 나노 결정 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 제2혼합용액을 형성하는 단계에 계면활성제 첨가하는 단계를 추가적으로 갖지 않는 것을 특징으로 하는 복합기능 자성체 코어-세라믹 셸 나노 결정 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 코어는 Fe_3O_4 이고, 상기 셸은 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 임을 특징으로 하는 자성체 코어 - 세라믹 셸 나노 결정 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 제1 혼합용액을 상기 제1온도에서 일정시간 유지한 다음, 상기 제1온도보다 높은 제3온도까지 가열하고 제3시간동안 유지하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 나노 결정 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
 상기 제2 혼합용액을 상기 제2온도에서 일정시간 유지한 다음, 상기 제2온도보다 높은 제4온도까지 가열하고 제4시간동안 유지하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 나노 결정 제조방법.

청구항 8

연속 공정으로 복합기능 마그네타이트-인산칼슘 코어-셸 나노 결정을 제조하는 방법에 있어서,
 마그네타이트 전구체인 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3$ 와 상기 마그네타이트 전구체의 환원제를 혼합하는 단계;
 용매인 디옥틸에테르 (dioctyl ether)를 혼합하여 제1 혼합용액을 형성하는 단계;
 상기 제1 혼합용액을 제300℃까지 가열하고, 1~2시간동안 유지하는 단계;
 상기 제1 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 마그네타이트 코어를 형성하는 단계;
 상기 마그네타이트 코어에 칼슘 아세테이트(calcium acetate) 와 암모늄 포스페이트(ammonium phosphate) 및 이들의 환원제를 혼합하여 제2 혼합용액을 형성하는 단계;
 상기 제2 혼합용액을 80℃까지 가열하고, 30분동안 유지하는 단계; 및
 상기 제2 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 마그네타이트 코어에 상기 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 셸을 코팅하는 단계를 포함하는 복합기능 마그네타이트- $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 코어-셸 나노 결정 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
 에탄올(ethanol)을 첨가하여 상기 복합기능 나노 결정을 석출하고 원심분리기를 이용하여 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 복합기능 마그네타이트- $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 코어-셸 나노 결정 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,
 상기 제1 혼합용액을 형성하는 단계에 계면활성제로 트리블록 코폴리머 (tri-block copolymer, PEO-PPO-PEO)를 첨가하는 단계를 추가적으로 가지는 것을 특징으로 하는 복합기능 마그네타이트- $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 코어-셸 나노 결정 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,
 상기 제2혼합용액을 형성하는 단계에 계면활성제 첨가하는 단계를 추가적으로 가지지 않는 것을 특징으로 하는 복합기능 마그네타이트- $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 코어-셸 나노 결정 제조방법.

청구항 12

연속공정으로 복합기능 자성체 코어-세라믹 셸 나노 결정을 제조하는 방법에 있어서,
 자성체 코어 물질 전구체, 상기 자성체 코어 물질 전구체의 환원제, 상기 코어물질 전구체와 상기 환원제의 용매를 혼합하여 제1 혼합용액을 형성하고, 가열 한 후, 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질을 형성하는 단계; 및
 상기 자성체 코어물질을 형성하는 동일한 장소에서 세라믹 셸물질 전구체, 상기 세라믹 셸물질 전구체의 환원제, 상기 세라믹 셸물질을 혼합하여 제2 혼합용액을 형성하고, 가열한 후 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질에 상기 세라믹 셸물질을 코팅하는 단계를 포함하는 복합기능 자성체 코어-세라믹 셸 나노 결정 제조 방법.

청구항 13

자성체 코어 물질 전구체, 상기 코어 물질 전구체의 환원제를 혼합하는 단계;
 상기 자성체 코어물질 전구체와 상기 환원제의 용매를 혼합하여 제1 혼합용액을 형성하는 단계;
 상기 제1 혼합용액을 제1온도까지 가열하고, 제1시간동안 유지하는 단계;

상기 제1 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질을 형성하는 단계;
 상기 자성체 코어물질에 세라믹 셸 물질 전구체와 상기 세라믹 셸 물질 전구체의 환원제를 혼합하는 단계;
 상기 세라믹 셸 물질 전구체를 혼합하여 제2 혼합용액을 형성하는 단계;
 상기 제2 혼합용액을 제2온도까지 가열하고, 제2시간동안 유지하는 단계; 및
 상기 제2 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질에 상기 세라믹 셸 물질을 코팅하는 단계를 포함하는 연속공정으로 제조한 복합기능 자성체 코어-세라믹 셸 나노 결정.

청구항 14

마그네타이트 전구체인 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3$ 와 상기 마그네타이트 전구체의 환원제를 혼합하는 단계;
 용매인 디옥틸에테르 (dioctyl ether)를 혼합하여 제1 혼합용액을 형성하는 단계;
 상기 제1 혼합용액을 제60~80℃까지 가열하고, 1~2시간동안 유지하는 단계;
 상기 제1 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 마그네타이트 코어를 형성하는 단계;
 상기 마그네타이트 코어에 칼슘 아세테이트(calcium acetate)와 암모늄 포스페이트(ammonium phosphate) 및 이들의 환원제를 혼합하여 제2 혼합 용액을 형성하는 단계;
 상기 제2 혼합용액을 80℃까지 가열하고, 30분 동안 유지하는 단계
 상기 제2 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 마그네타이트 코어에 상기 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 셸을 코팅하는 단계를 포함하는 연속 공정으로 제조한 복합기능 마그네타이트- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어-셸 나노결정.

청구항 15

자성체 코어 물질 전구체, 상기 자성체 코어 물질 전구체의 환원제, 상기 코어 물질 전구체와 상기 환원제의 용매를 혼합하여 제1 혼합용액을 형성하고, 가열 한 후, 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질을 형성하는 단계; 및
 상기 자성체 코어 물질 형성하는 동일한 장소에서 세라믹 셸 물질 전구체, 상기 세라믹 셸 물질 전구체의 환원제, 상기 세라믹 셸 물질 전구체를 혼합하여 제2 혼합용액을 형성하고, 가열한 후 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질에 상기 세라믹 셸 물질을 코팅하는 단계를 포함하는 연속공정으로 제조한 복합기능 자성체 코어-세라믹 셸 나노결정.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<14> 본 발명은 자성체 코어(core) - 세라믹 셸(shell) 나노 결정(nanocrystal) 및 이를 합성하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로는 높은 결정화도, 균일한 크기, 높은 화학적 안정성을 갖는 자성체 코어(core) - 세라믹 셸(shell) [예를 들어, 마그네타이트(magnetite, Fe_3O_4) 코어 - 인산칼슘(calcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 셸] 나노 결정 및 이를 합성하는 방법에 관한 것이다.

<15> 자성 나노 결정은 화학적 합성이 가능해짐에 따라 고밀도 자기기록, 센서, 촉매 등 다양한 분야에 응용될 가능성이 있다. 특히, 마그네타이트(Fe_3O_4 , magnetite) 나노 결정은 그것이 갖는 독특한 물리화학적 특성 때문에 자성 재료 중에서 중요한 위치를 차지하고 있다.

<16> 또한, 최근에는 생명과학에 대한 연구가 활발해지면서, 마그네타이트의 탁월한 생체적합성을 이용한 생물학적 응용 가능성 연구가 폭넓게 진행되고 있다. 또한, 자기장에 의해 위치를 제어할 수 있는 자성 나노 결정

에, 특정 기능을 부여할 수 있는 재료를 코팅하여 코어 셸 구조로 만드는 연구가 활발히 진행되고 있다.

<17> 한편, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 는 뼈를 구성하는 기본적인 미네랄 성분 중 하나로서, 탁월한 생체적합성을 가지고 있는 세라믹 재료이다. 현재 골결손이 발생한 뼈를 보충하는 치료(bone defect filling)와 구강수술(oral surgery) 등 정형외과와 치과 치료에 주로 사용되고 있으며, 최근에는 골시멘트(self-setting cements)로도 많은 연구가 이루어지고 있다. 또한 생리활성(bio-active)적 특성을 때문에, DNA 트랜스펙션(transfection)과 약물 전달(drug delivery) 등에도 응용하려는 노력이 진행되고 있다.

<18> 따라서 마그네타이트와 인산칼슘을 코어 셸 구조로 합성한 나노 결정은 각각의 재료들이 가지고 있는 자기적, 생리활성적 성질을 모두 가진 새로운 나노 재료로서, 기존의 개별 재료의 나노 구조가 가지고 있던 단일 기능의 한계를 넘어, 복합기능성과 향상된 성능을 가질 수 있게 된다.

<19> 본 발명에서는 생리활성(bio-active)적이며, 자기장에 의한 위치 이동이 가능하며, DNA 트랜스펙션(transfection), 약물 전달(drug delivery), 생체 분리(bio-separation), 생체 조작(bio-manipulation), 생체 분석(bio-assaying), 특정 물질 검출(specific detection) 등에 응용될 수 있는 자성체-세라믹 코어-셸 복합기능 나노 결정 및 이를 합성하는 제조 방법을 제공하고자 한다. 특히, 이를 위하여 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어-셸(core-shell) 나노 결정 제조 및 이를 합성하는 제조 방법이 요구된다.

<20> 또한, 응용 가능성을 높이기 위하여 높은 결정화도, 균일한 크기, 높은 화학적 안정성을 가지며, 자성적인 성질과 세라믹적인 성질을 함께 갖는 자성체-세라믹 코어-셸 복합기능 나노 결정 및 이를 합성하는 제조 방법이 요구된다.

<21>

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<22> 본 발명의 목적은 자성적인 성질과 세라믹적인 성질을 함께 갖는 자성체-세라믹 코어-셸 복합기능 나노 결정 및 이를 합성하는 제조 방법을 제공하고자 한다.

<23> 본 발명의 다른 목적은 높은 결정화도, 균일한 크기, 높은 화학적 안정성을 가지는 자성체-세라믹 코어-셸 복합기능 나노 결정 및 이를 합성하는 제조 방법을 제공하고자 한다.

<24> 이러한 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 방법은, 자성체 코어 물질 전구체, 상기 코어 물질 전구체의 환원제를 혼합하는 단계; 상기 자성체 코어물질 전구체와 상기 환원제의 용매를 혼합하여 제1 혼합용액을 형성하는 단계; 상기 제1 혼합용액을 제1온도까지 가열하고, 제1시간동안 유지하는 단계; 상기 제1 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질을 형성하는 단계; 상기 자성체 코어물질에 세라믹 셸물질 전구체와 상기 세라믹 셸물질 전구체의 환원제를 혼합하는 단계; 상기 세라믹 셸물질 전구체와 상기 환원제에 용매를 혼합하여 제2 혼합용액을 형성하는 단계; 상기 제2 혼합용액을 제2온도까지 가열하고, 제2시간 동안 유지하는 단계; 및 상기 제2 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질에 상기 세라믹 셸물질을 코팅하는 단계를 포함하는 복합기능 자성체 코어-세라믹 셸 나노결정 제조 방법임을 특징으로 한다.

<25> 이러한 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 결정은, 자성체 코어 물질 전구체, 상기 자성체 코어 물질 전구체의 환원제, 상기 코어물질 전구체와 상기 환원제의 용매를 혼합하여 제1 혼합용액을 형성하고, 가열 한 후, 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질을 형성하는 단계 및 상기 자성체 코어물질 형성하는 동일한 장소에서 세라믹 셸물질 전구체, 상기 세라믹 셸물질 전구체의 환원제, 상기 세라믹 셸물질 전구체와 상기 환원제에 용매를 혼합하여 제2 혼합용액을 형성하고, 가열한 후 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질에 상기 세라믹 셸물질을 코팅하는 단계를 포함하는 연속공정으로 제조한 복합기능 자성체 코어-세라믹 셸 나노결정임을 특징으로 한다.

<26> 또한, 이외에 다른 실시 예, 또는 구성요소의 변경, 추가 등에 의한 다른 실시 예의 제공이 가능하다.

발명의 구성 및 작용

<27> 본 발명은 자성체 코어(core) - 세라믹 셸(shell) 나노 결정을 합성하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로는 마그네타이트(magnetite, Fe_3O_4) 코어 - 인산칼슘(calcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 셸 나노 결정 및 이를 합성하는 방법에 관한 것이다.

- <28> 이하에서는 자성체인 마그네타이트 (magnetite) 코어에 고효율의 생리활성적(bio-active) 세라믹 재료인 인산칼슘(calcium phosphate) 셸을 코팅한 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 복합기능 코어-셸 나노 결정을 예로 들어 설명한다.
- <29> $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 는 모두 코어-셸 표시방법이다.
- <30> 본 발명의 자성체 코어 - 세라믹 셸 (core-shell) 나노 구조는 폴리올 제조법을 사용하여 마그네타이트 코어를 제작하고, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 의 환원을 통하여 마그네타이트 코어 위에 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 를 코팅하는 연속적인 두 과정을 통해 제조한다.
- <31> 즉, 고분자 계면 활성제가 첨가된 용액에 적당한 전구체의 환원반응에 의해, 코어는 마그네타이트 (Fe_3O_4)로 표면은 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 로 구성된 자성체/세라믹 코어셸 나노 결정을 연속적인 제조 방법을 통하여 제조한다.
- <32> 이하에서 구체적인 제조방법을 본 발명에 따른 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 나노 결정 합성 과정을 설명한다.
- <33> 도 1(a)를 보면, 먼저, 산화철 나노 결정 합성을 위하여, 250 ml 플라스크(101)에 주입부(111)를 통해 철 전구체(precursor) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ (ac=acetylacetonate, 0.5 mmol)] (0.1766 g 또는 0.5 mmol)을 1,2-헥사데카네디올 (1,2-hexdecane diol, 0.6468 g 또는 2.5 mmol) 과 같은 환원제와 함께 넣는다. 고분자 계면활성제 (polyethylene oxide-co-polypropylene oxide-co-polyethylene oxide or PEO-PPO-PEO 0.7529 g)가 용해된 디옥틸에테르(dioctyl ether) (10 ~ 20 ml) 용액에서 철의 전구체 (precursor) $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3$ (ac=acetylacetonate, 0.5 mmol)을 hexadecane diol (0.6468 g)에 의해 환원시켜 Fe_3O_4 나노결정을 제조한다.
- <34> 환원과정은 상기 혼합용액을 1시간 동안 120~130℃까지 천천히 가열해주고, 그 온도에서 1~2시간동안 순환시킨다. 이후 15분 동안 300℃ 까지 빠르게 가열하였고, 300℃에서 1~2시간 동안 순환시킨다. 이렇게 높은 온도에서 제조하는 것은 환류 (refluxing)를 위한 것이다. 다음에, 혼합 용액을 실온까지 냉각시켜 상기 자성체 코어 물질을 형성한다. 합성 과정에서 반응혼합물을 가열수단(103)을 사용하여 가열하며, 가스 주입부(107)를 통해 불활성 가스인 아르곤 가스를 주입하기도 하며, 배출부(109)를 통하여 합성과정에서 생기는 가스 들을 배출한다.
- <35> 여기에, 칼슘 아세테이트(calcium acetate) (3 mmol, 474.5 mg) 와 암모늄 포스페이트(ammonium phosphate) (2 mmol, 292.1 mg)가 용해된 trioctyl phosphine (TOP, 99%; ~3 ml)를 첨가한 뒤, 자석교반 (magnetic stirring)을 사용하여 섞은 다음 2~3시간 유지한다. 보다 더 균일한 혼합 용액을 만들기 위하여, 반응혼합물을 가열수단(103)을 사용하여, 80℃ 까지 온도를 올려 주고, 30분 동안 섞어준다. 온도는 온도계(105)를 사용하여 측정한다.
- <36> 이어서, 혼합용액을 가열하여 130℃ 와 160℃ 사이에서 1~2시간 정도 유지하면 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 가 형성된다. 합성 과정에서 가스 주입부(107)를 통해 불활성 가스인 아르곤 가스를 주입하기도 하며, 배출부(109)를 통하여 합성과정에서 생기는 가스들은 배출된다.
- <37> 반응 후, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸 나노 결정은 anhydrous ethanol에 의해 석출 되었으며, 보통 원심분리를 사용하거나, 헥산(hexane)에 의한 재분산 과정을 통하여 석출을 촉진 시킬 수 있다. 용매 분자들과 다른 나노 결정 잔여물을 제거하기 위하여 이 과정을 두 번 정도 반복한다.
- <38> 이렇게 제조된 코어셸 나노 결정은 용액에서 오랜 시간동안 변질 없이 저장될 수 있었으며, 이것은 코어 부분의 나노 결정 표면에 이중의 물질이 치밀하게 코팅되었음을 의미한다.
- <39> 여기에서는 일반적인 용매로 사용하는 페닐에틸(phenyl ethyl) 보다 옥틸에테르 (octyl ether)를 사용하였다. 이 디옥틸에테르(dioctyl ether)는 단순히 마그네타이트 (Fe_3O_4) 만 만드는 것이 아니라, FeO_x (Fe_3O_4 가 대부분이기는 하나 Fe와 Fe_3O_4 혼합물임) 결정을 형성한다. 또한, 계면활성제는 저분자 계면활성제(small molecular surfactants)가 아닌 세 개의 고분자 블록 (poly(ethylene oxide) - poly(propylene oxide) - poly(ethylene oxide) 으로 이루어진 고분자 중합체를 사용한다.
- <40> 도 1(b)를 보면, 120과정은 마그네타이트 코어를 생성하는 도면이고, 130과정은 마그네타이트 코어에

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 를 코팅하는 도면이며, 140 과정은 에탄올/헥산에 세척하는 단계를 나타낸다.

- <41> 도 2(a)는 본 발명의 코어인 Fe_3O_4 나노 결정의 X 선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다. 여기에서 피크들은 Fe_3O_4 가 역스피넬구조(inverse spinel structure)를 가지고 있음을 의미한다.
- <42> 도 2(b)는 본 발명에 따라 합성한 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸 나노 결정의 X 선 회절패턴을 나타내는 그래프이다. 여기에서, 높은 결정화도를 갖는 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 가 조밀육방정계(hexagonal phase, hcp) 구조로 존재함을 알 수 있다.
- <43> 도 3(a)는 본 발명의 코어인 Fe_3O_4 나노 결정의 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM) 사진이고, 도 3(b)는 본 발명에 따라 합성한 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸 나노 결정의 TEM 사진이며, 도 3(c)는 본 발명에 따라 합성한 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸 나노 결정의 고분해능(high resolution) TEM 사진이다.
- <44> 즉, 도3(a)는 코어 결정인 Fe_3O_4 나노 결정의 높은 결정성과 균일도를 보여주는 TEM 사진이다. 도 3(b) 및 도 3(c)는 본 발명에 따라 합성한 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸 나노결정체의 TEM 사진 고분해능 TEM 사진으로 도 3(c)의 내부 원은 Fe_3O_4 코어(core)를 나타내고, 외부원은 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 셸(shell)을 나타낸다.
- <45> 도 4는 본 발명의 코어인 Fe_3O_4 와 본 발명에 따라 합성한 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸 나노 결정의 상온에서의 자기이력곡선이다. 세로축은 자화값(magnetization)을 나타내고, 가로축은 인가한 자기장의 세기를 나타낸다. Fe_3O_4 와 본 발명에 따라 합성한 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸 나노 결정은 상온에서 보자력(coercive force) 값이 0 인 초상자성(superparamagnetism) 거동을 보이며, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸 나노결정이 Fe_3O_4 나노결정에 비해 더 큰 자화율(susceptibility)을 갖는다.
- <46> 도 5(a)는 본 발명에서 코어에 해당하는 Fe_3O_4 나노결정이 분산된 용액에 외부자기장을 인가하기 전의 사진이고, 도 5(b)는 본 발명에서 코어에 해당하는 Fe_3O_4 나노결정이 분산된 용액에 외부자기장을 인가한 경우의 사진이다. 도 5(c)는 본 발명에 따라 합성한 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸 나노결정이 분산된 용액에 외부자기장을 인가하기 전의 사진이고, 도 5(d)는 본 발명에 따라 합성한 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸 나노결정이 분산된 용액에 외부자기장을 인가한 경우의 사진이다.
- <47> 즉, Fe_3O_4 나노 결정에 비하여, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸 나노 결정이 외부자기장에 더 민감하게 반응함을 보여주 고 있으며, 이는 도 4의 자기이력곡선에서 보여주는 자화율(susceptibility) 값의 결과와도 일치한다.

표 1

2θ (°)	Spacing (measured) (Å)	Indexing (hcp)	Spacing (calculated) (Å)	Differential spacing (Å)
23.74	3.745	110	3.745	0.000
27.52	3.238	200	3.243	-0.005
29.10	3.066	201	3.070	-0.004
30.18	2.959	112	2.945	0.014
35.96	2.495	210	2.452	0.044
43.42	2.082	301	2.109	-0.026
54.34	1.687	312	1.683	0.004
57.12	1.611	400	1.622	-0.010
63.04	1.473	222	1.472	0.001

<48>

<49> 표 1은 본 발명에 따라 합성한 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸의 X선 데이터로부터 측정된 격자면간 거리와 조밀육방정계 구조를 이론적으로 계산한 격자면간 거리를 비교한 데이터이다. 이 표로서 본 발명에 따라 합성한 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸이 조밀 육방정계 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

<50> 한편, 본 발명의 상세한 설명에서 바람직한 실시 예 등을 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서 여러 가지 변형이 가능함은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

발명의 효과

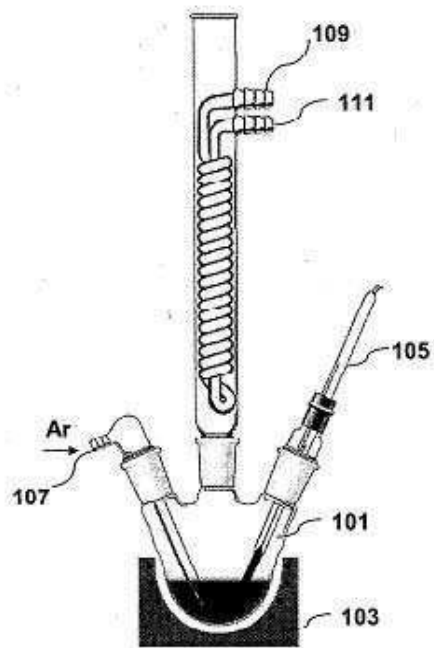
<51> 본 발명에 따르면 폴리올(polyol) 제조법에 의해 마그네타이트(magnetite) 코어 - 인산칼슘(calcium phosphate) 셸 나노 결정을 합성할 수 있다. 본 발명의 방법은 마그네타이트 전구체를 환원하여 코어에 해당하는 마그네타이트 시드(seed)를 형성한 후, 연속적으로 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 전구체를 환원하여 마그네타이트 위에 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 를 코팅하는 과정으로 합성한다. 형성된 자성체 코어 - 셸 구조는 높은 결정화도, 균일한 크기, 높은 화학적 안정성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

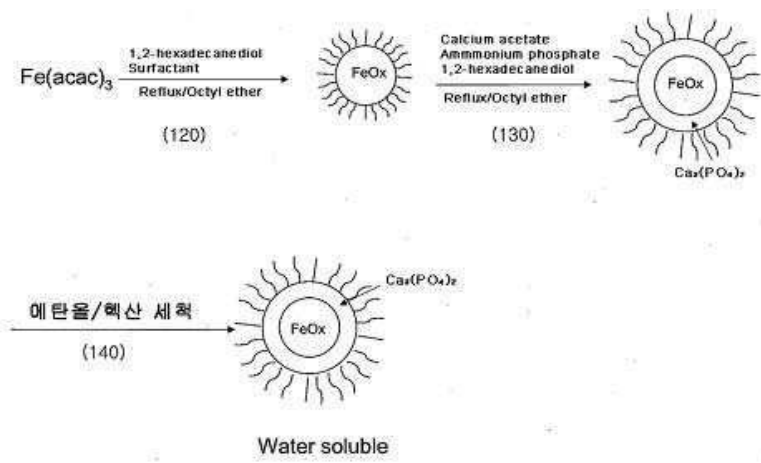
- <1> 도 1(a)는 본 발명에 따라 자성체 코어 - 세라믹 셸 나노 결정을 합성하는 데 사용하는 장치를 나타내는 도면,
- <2> 도 1(b)는 본 발명에 따라 자성체 코어 - 세라믹 셸 나노 결정 합성 과정을 나타내는 도면,
- <3> 도 2(a)는 본 발명의 코어인 Fe_3O_4 나노 결정의 X-선 회절 패턴을 나타내는 그래프,
- <4> 도 2(b)는 본 발명에 따라 합성한 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸 나노 결정의 X-선 회절패턴을 나타내는 그래프,
- <5> 도 3(a)는 본 발명의 코어인 Fe_3O_4 나노 결정의 투과전자현미경(TEM) 사진,
- <6> 도 3(b)는 본 발명에 따라 합성한 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸 나노 결정의 투과전자현미경(TEM) 사진,
- <7> 도 3(c)는 본 발명에 따라 합성한 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸 나노 결정의 고배율 투과전자현미경(TEM) 사진,
- <8> 도 4는 본 발명의 코어인 Fe_3O_4 와 본 발명에 따라 합성한 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸 나노 결정의 상온에서의 자기이력곡선,
- <9> 도 5(a)는 본 발명에서 코어에 해당하는 Fe_3O_4 나노 결정이 분산된 용액에 외부자기장을 인가하기 전의 사진,
- <10> 도 5(b)는 본 발명에서 코어에 해당하는 Fe_3O_4 나노 결정이 분산된 용액에 외부자기장을 인가한 경우의 사진,
- <11> 도 5(c)는 본 발명에 따라 합성한 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸 나노 결정이 분산된 용액에 외부자기장을 인가하기 전의 사진,
- <12> 도 5(d)는 본 발명에 따라 합성한 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸 나노 결정이 분산된 용액에 외부자기장을 인가한 경우의 사진,
- <13> 표 1은 본 발명에 따라 합성한 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 코어셸의 X선 데이터로부터 측정된 격자면간 거리와 조밀육방정계 구조를 이론적으로 계산한 격자면간 거리를 비교한 데이터.

도면

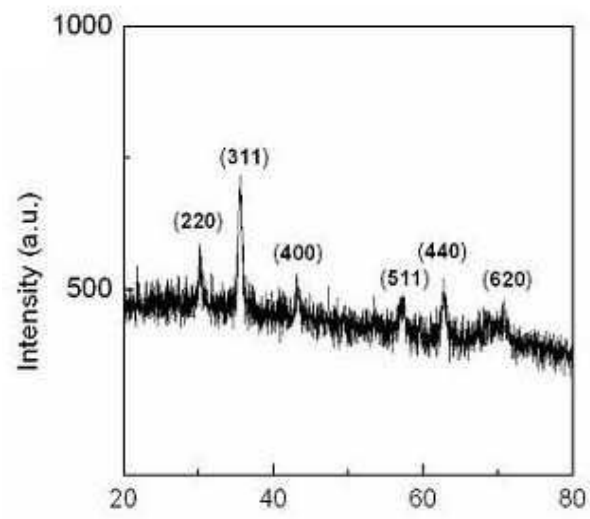
도면1a



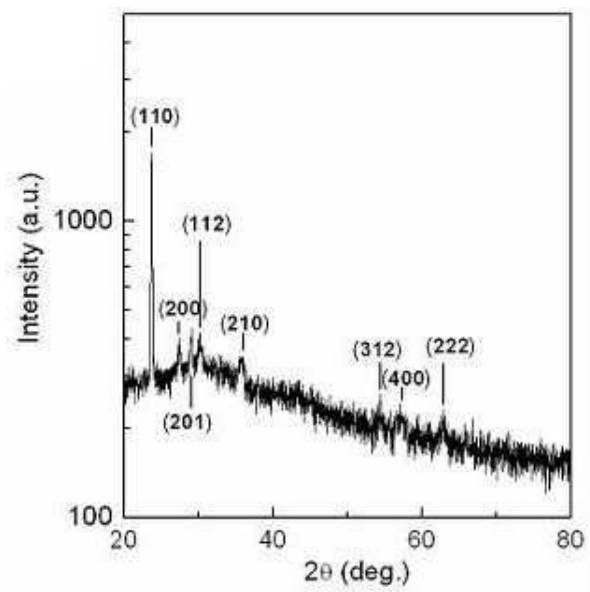
도면1b



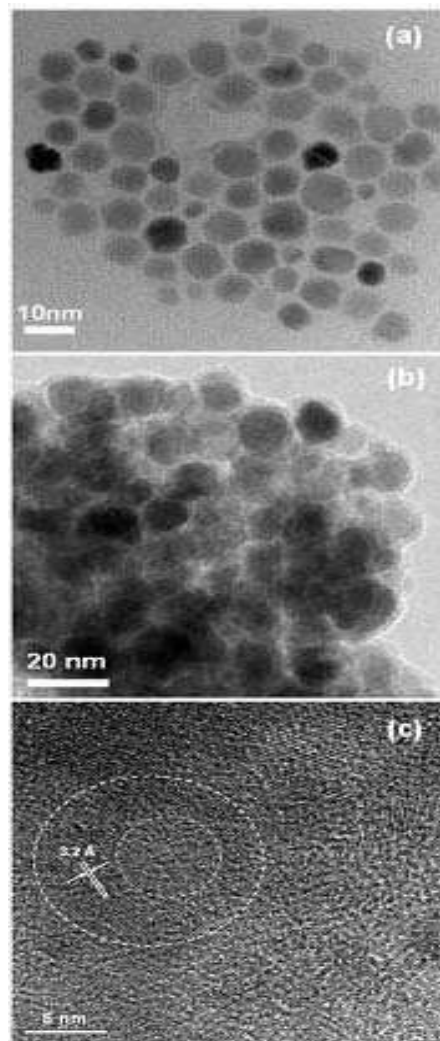
도면2a



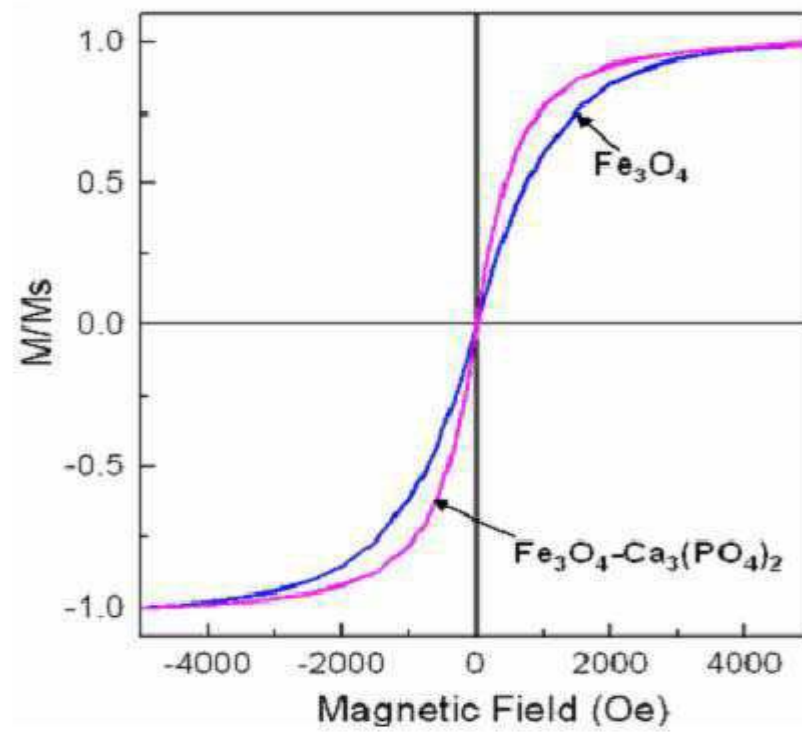
도면2b



도면3



도면4



도면5

