



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월02일
 (11) 등록번호 10-1335520
 (24) 등록일자 2013년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B82B 3/00 (2006.01) B22F 9/06 (2006.01)
 B22F 1/02 (2006.01) B01J 19/20 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0039978
 (22) 출원일자 2012년04월17일
 심사청구일자 2012년04월17일
 (65) 공개번호 10-2013-0095602
 (43) 공개일자 2013년08월28일
 (30) 우선권주장
 1020120017130 2012년02월20일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020060098784 A*
 KR1020090072072 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 박정규
 대전광역시 서구 월평 2동 주공아파트 108동 1003호
 이승재
 대전광역시 서구 괴정동 한신아파트 104-105
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 **탄소가 코팅된 자성나노입자의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 탄소가 코팅된 자성나노입자**

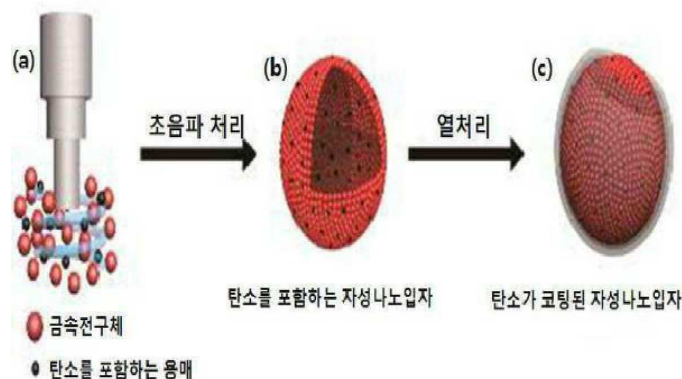
(57) 요약

본 발명의 목적은 탄소가 코팅된 자성나노입자의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 탄소가 코팅된 자성나노입자를 제공하는데 있다.

이를 위하여 본 발명은 탄소를 포함하는 용매에 금속 전구체를 용해하여 금속 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 금속 전구체 용액에 초음파를 조사하여 탄소를 포함하는 자성나노입자를 제조하는 단계(단계 2); 상기 단계 2의 금속 전구체 용액으로부터 탄소를 포함하는 자성나노입자를 석출하고 건조하는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3의 탄소를 포함하는 자성나노입자를 열처리하여 탄소가 코팅된 자성나노입자를 제조하는 단계(단계 4); 를 포함하는 탄소가 코팅된 자성나노입자의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따른 탄소가 코팅된 자성나노입자는 자기적 특성이 감소하지 않으면서 화학적, 열적 안정성이 향상된 수백 나노미터의 균일한 크기를 가지는 자성나노입자가 제조되어 고밀도저장장치, 자기공명영상, 생화학, 온열치료 및 약물전달 물질 등에 응용하여 사용이 가능한 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자
정종진
 경기도 고양시 일산 3동 태영아파트 1302-1102

김미애
 대전광역시 서구 가장동 41-3번지 수정빌라 202호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 KK-1207-B6
 부처명 산업기술연구회
 연구사업명 기관고유사업
 연구과제명 복합기능을 갖는 광-자성(Opto-Magnetic) 무기나노입자 개발
 기 여 율 1.8/2
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 SI-1210
 부처명 기획예산처
 연구사업명 정부출연 일반사업
 연구과제명 초미세 분자이미징 기술 기반구축사업
 기 여 율 0.2/2
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

탄소를 포함하는 용매에 금속 전구체를 용해하여 금속 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1);
 상기 단계 1의 금속 전구체 용액에 초음파를 조사하여 탄소를 포함하는 자성나노입자를 제조하는 단계(단계 2);
 상기 단계 2의 금속 전구체 용액으로부터 탄소를 포함하는 자성나노입자를 석출하고 건조하는 단계(단계 3); 및
 상기 단계 3의 탄소를 포함하는 자성나노입자를 열처리하여 탄소가 코팅된 자성나노입자를 제조하는 단계(단계 4);를 포함하되,
 상기 단계 2의 초음파는 2 kHz 내지 200 kHz의 강도로 1분 내지 12시간 동안 조사하는 것을 특징으로 하는 탄소가 코팅된 자성나노입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 금속 전구체는 금속염, 금속산화물 및 금속간화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소가 코팅된 자성나노입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 금속 전구체의 금속은 2족 금속, 13족 금속, 14족 금속, 전이 금속 및 란타늄 금속을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소가 코팅된 자성나노입자의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 금속염의 염은 질산염, 탄산염, 염화염, 산화염, 황산염, 아세트산염, 아세틸아세토네이트, 이들의 수화물 및 이들의 혼합을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소가 코팅된 자성나노입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 용매는 탄소의 원료물질로 사용되는 것을 특징으로 하는 탄소가 코팅된 자성나노입자의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 건조는 50 °C 내지 80 °C의 온도에서 3 시간 내지 12 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소가 코팅된 자성나노입자의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 4의 열처리는 200 °C 내지 800 °C의 온도에서 3 시간 내지 12 시간 동안 수행되는

것을 특징으로 하는 탄소가 코팅된 자성나노입자의 제조방법.

청구항 9

제1항의 제조방법에 따라 제조되는 100 nm 내지 1000 nm의 크기를 가지는 탄소가 코팅된 자성나노입자.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 탄소가 코팅된 자성나노입자는 자료저장 매체, 생화학, 진단시약, 자기공명영상, 온열치료 및 약물전달체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나로 사용되는 것을 특징으로 하는 탄소가 코팅된 자성나노입자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 탄소가 코팅된 자성나노입자의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 탄소가 코팅된 자성나노입자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 나노 기술은 마이크로입자에서는 얻기 어려운 고유의 광학적, 전기적, 화학적, 기계적 한계를 극복할 수 있는 새로운 기술이라고 널리 알려져 있다. 최근 나노 기술은 자료저장매체 분야와, 생화학, 세포독성, 환경, 약물 전달, 바이오센서, 자기공명영상, 촉매 지지체 등의 생물의학 분야 및 온열치료물질, 약물전달물질 등의 생물의학적 응용분야에서 많은 관심을 모으며 연구되고 있다.

[0003] 특히 자성나노입자는 강자성을 띠는 입자로서, 그 종류로는 대표적으로 산화철(Fe_2O_3 , Fe_3O_4), 페라이트 등이 있다. 페라이트는 산화철을 포함한 자성체 세라믹물질로, 철원자 하나가 다른 자성관련 원자로 바뀌어 제조되며, 대표적으로는 $CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ 와 같은 물질들이 있다. 그러나 상기 자성나노입자들은 입자 표면에서 산화 반응이 발생하거나 자기적 특성이 감소하는 등 화학적으로 불안정한 성질을 나타내어 그 사용에 한계점이 있었다.

[0004] 상기와 같은 자성나노입자의 화학적, 열적 안정성 문제를 해결하기 위하여, 화학적, 열적 안정성을 확보하는 기술과 더불어 상용화에 유리하도록 자성나노입자를 균일한 크기로 대량으로 생산하는 기술이 요구되고 있으며, 그 한가지 방법으로는 자성나노입자의 표면을 탄소를 이용하여 코팅하는 방법이 있다.

[0005] 일반적으로 탄소가 코팅된 나노입자를 제조하는 방법은 아크 방전(arc-discharge)법, 레이저 어블레이션(laser ablation)법, 전자빔 조사(electron irradiation) 방법 등이 있는데, 상기 방법들의 경우 고가의 장비와 고온이 요구되어 제조비용이 높고, 단분산과 입자 크기의 조절등이 어려운 단점을 가지고 있어 실질적인 사용에 많은 한계점이 있다.

[0006] 또한 전기 아크 방전 기술에 의해 제조된 탄소가 코팅된 나노입자의 경우, 수율이 낮아 대량 제조에 한계가 있다(참고문헌 1). 또한 촉매 화학 기상 증착법(Catalytic chemical vapor deposition, CCVD)에 의해 카본이 코팅된 나노입자들이 제조되는 방법이 있으나, 상기 방법의 경우 나노물질로부터 촉매로 사용되는 물질을 제거하는데 어려움이 있고, 나노입자를 대량생산하는 데에는 적합하지 않다(참고문헌 2).

- [0007] 종래의 기술로서 [대한민국 공개특허 10-2011-0134793]에서는 탄소가 코팅된 실리콘 나노입자 및 그 제조방법을 제공한다. 구체적으로, 실리콘 나노입자를 불산(HF) 용액에 침지하여 상기 실리콘 나노입자 표면의 실리콘옥사이드층을 제거하는 단계; 상기 실리콘 나노입자를 클로로포름 용액에 침지 후, 초음파 처리하여 탄소가 코팅된 실리콘 나노입자를 얻는 단계; 및 비활성 기체로 상기 탄소가 코팅된 실리콘 나노입자에 잔존하는 클로로포름 용액을 제거하는 단계;를 포함하는 탄소가 코팅된 실리콘 나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [0008] 상기 방법에 따른 탄소가 코팅된 실리콘 나노입자의 제조방법은 부피변화가 완화되고 입자가 응집되지 않은 실리콘 나노입자를 생산할 수 있는 장점이 있으나, 열처리 공정을 수행하지 않아, 나노입자 내부에 탄소입자와 실리콘 나노입자가 혼합되어 존재할 수 있는 문제점이 있다.
- [0009] 또한 [대한민국 등록특허 10-0984414]에서는 탄소 코팅된 금속 나노 분말 제조 방법 및 그를 이용하여 제조된 탄소 코팅된 금속 나노 분말을 제공한다. 구체적으로, 반응 챔버 내부로 불활성 가스 및 탄소 함유 가스를 포함하는 혼합 가스를 공급하는 단계; 상기 반응 챔버 내부로 금속 와이어를 공급하는 단계; 및 상기 공급된 금속 와이어를 전기폭발(Pulsed Wire Evaporation, PWE)시킴으로써, 표면이 탄소로 코팅된 금속 나노 분말을 형성하는 단계를 포함하는 금속 나노 분말 제조 방법을 제공한다.
- [0010] 상기 방법에 따른 탄소 코팅된 금속 나노 분말 제조 방법은 금속 나노 분말 표면을 내산화성이 큰 탄소로 코팅할 수 있으나, 전기선 폭발법에 의해 금속 나노 분말을 제조할 경우 금속 나노 분말의 평균 입도 제어가 어려운 문제점이 있다.
- [0011] 이에 본 발명의 발명자들은 종래의 문제점들을 해결하면서, 화학적, 열적 안정성이 향상된 수백 나노미터의 균일한 크기를 가지는 자성나노입자를 대량으로 생산하는 방법에 대하여 연구를 진행하던 중, 금속 전구체 용액에 초음파를 조사하여 나노입자를 제조하고 상기 나노입자를 열처리할 경우 입자의 크기가 100 nm 내지 1000 nm의 크기를 가지는 탄소가 코팅된 자성나노입자를 대량으로 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.
- [0012] <참고문헌 1> R.S. Ruoff, D. C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra, S. Subramoney, Science 259 (1993) 346; V. P. Dravid, J. J. Host, M. H. Teng, B. Elliot, J. Hwang, D. L. Johnson, T. O. Mason, J. R. Weertman, Nature 374 (1995) 602; T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita, S. Umemura, Nature 381 (1996) 772; A. A. Bogdanov, C. Martin, R. Weissleder, T. J. Brady, Biochim. Biophys. Acta 1193 (1994) 212; J. H. T. Scott, S. A. Majetich, Phys. Rev. B, 52 (1995) 12564; S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, A. Appl. Phys, 80 (1996) 2097
- [0013] <참고문헌 2> B. H. Liu, J. Ding, Z. Y. Zhong, Z. L. Dong, T. White, J. Y. Lin, Chem. Phys. Lett, 358 (2002) 96; E. Flahaut, F. Agnoli, J. Sloan, C. O'Conner, M. L. H. Green, Chem. Mater, 14 (2002) 2553; Z. Zhong, H. Chen, S. Tang, J. Ding, J. Lin, K. L. Tan, Chem. Phys. Lett, 330 (2000) 41

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은 탄소가 코팅된 자성나노입자의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0015] 또한 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 따라 제조되는 탄소가 코팅된 자성나노입자를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- [0017] 탄소를 포함하는 용매에 금속 전구체를 용해하여 금속 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0018] 상기 단계 1의 금속 전구체 용액에 초음파를 조사하여 탄소를 포함하는 자성나노입자를 제조하는 단계(단계 2);
- [0019] 상기 단계 2의 금속 전구체 용액으로부터 탄소를 포함하는 자성나노입자를 석출하고 건조하는 단계(단계 3); 및
- [0020] 상기 단계 3의 탄소를 포함하는 자성나노입자를 열처리하여 탄소가 코팅된 자성나노입자를 제조하는 단계(단계 4);
- [0021] 를 포함하는 탄소가 코팅된 자성나노입자의 제조방법을 제공한다.

- [0022] 또한, 본 발명은 상기 방법에 따라 제조되는 100 nm 내지 1000 nm의 크기를 가지는 탄소가 코팅된 자성나노입자를 제공한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 탄소가 코팅된 자성나노입자의 제조방법은 무독성의 금속전구체와 탄소가 포함된 용매를 사용하여 화학적으로 불안정한 자성나노입자의 표면에 탄소 코팅층을 형성시켜, 개별 자성나노입자의 자기적 특성을 감소시키지 않으면서 화학적, 열적 안정성이 향상된 수백 나노미터의 균일한 크기를 가지는 자성나노입자를 대량으로 생산할 수 있다.
- [0024] 상기 제조방법에 따라 제조된 탄소가 코팅된 자성나노입자는 고밀도 자료저장 매체, 자기공명영상 등의 분야에 적용가능하고, 탄소 코팅층에 생리활성물질과 결합이 가능한 화학적 기능기를 결합시킴으로써, 여러가지 표면개질이 가능하여 생화학, 온열치료 및 약물전달 물질 등에 응용하여 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 실시형태에 따른 탄소가 코팅된 자성나노입자의 제조방법을 나타내는 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 탄소가 코팅된 자성나노입자를 1000 °C에서 3시간 동안 가열하여 생성된 철 자성나노입자와 탄소 코팅체를 주사전자현미경과 투사전자현미경으로 촬영한 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 산화철(Fe₂O₃) 자성나노입자를 주사전자현미경(좌)과 투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 탄소가 코팅된 철(Fe) 자성나노입자를 주사전자현미경(좌)과 투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 탄소가 코팅된 철(Fe) 자성나노입자를 X-선 회절 분석(X-ray diffraction analysis, XRD)하여 얻은 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 탄소가 코팅된 산화철(Fe₂O₃) 자성나노입자의 투과전자현미경 사진(a) 및 전자 에너지 손실 분광 방법(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)을 이용하여 맵핑(mapping)한 사진(b, c)이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 탄소가 코팅된 철(Fe) 자성나노입자를 에너지 분산 분광 분석(Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS)하여 얻은 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 철-코발트(FeCo) 자성나노입자를 주사전자현미경(좌)과 투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 탄소가 코팅된 철-코발트(FeCo) 자성나노입자를 주사전자현미경(좌)과

투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이다.

도 10은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 탄소가 코팅된 철-코발트(FeCo) 자성나노입자를 X-선 회절 분석(X-ray diffraction analysis, XRD)하여 얻은 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명은 탄소가 코팅된 자성나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [0027] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0028] 본 발명은, 탄소를 포함하는 용매에 금속 전구체를 용해하여 금속 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0029] 상기 단계 1의 금속 전구체 용액에 초음파를 조사하여 탄소를 포함하는 자성나노입자를 제조하는 단계(단계 2);
- [0030] 상기 단계 2의 금속 전구체 용액으로부터 탄소를 포함하는 자성나노입자를 석출하고 건조하는 단계(단계 3); 및
- [0031] 상기 단계 3의 탄소를 포함하는 자성나노입자를 열처리하여 탄소가 코팅된 자성나노입자를 제조하는 단계(단계 4);
- [0032] 를 포함하는 탄소가 코팅된 자성나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [0033] 이하, 본 발명에 따른 탄소가 코팅된 자성나노입자의 제조방법을 도 1의 본 발명의 실시형태에 따른 개략도를 참조하여 단계별로 더욱 상세하게 설명한다.
- [0034] 먼저 본 발명에 있어서, 상기 단계 1은 금속 전구체 용액을 제조하는 단계이다. 상기 단계 1은 도 1의 (a)에 나타난 바와 같이 탄소를 포함하는 용매에 금속 전구체를 균일하게 용해하여 금속 전구체 용액을 제조할 수 있다.
- [0035] 이때, 상기 단계 1의 금속 전구체는 금속염, 금속산화물 및 금속간화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하고 더욱 바람직하게 상기 금속염, 금속산화물 및 금속간화합물은 가격이 저렴하고 무독성인 것을 사용할 수 있다. 저가 및 무독성인 금속염, 금속산화물 및 금속간화합물을 사용함으로써 저비용으로 안전하게 대량 합성이 가능한 장점이 있다.
- [0036] 상기 단계 1의 금속 전구체로서 금속염을 사용할 경우, 상기 금속염의 염은 질산염, 탄산염, 염화염, 산화염, 황산염, 아세트산염, 아세틸아세토네이트, 이들의 수화물 및 이들의 혼합을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0037] 또한, 상기 단계 1에서 금속 전구체의 금속은 2족 금속, 13족 금속, 14족 금속, 전이 금속 및 란타늄족 금속을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 게르마늄, 인듐, 지르코늄, 몰리브덴, 루테튬, 은, 카드뮴, 인듐, 주석, 백금, 금, 납, 란타늄, 세륨, 프로세오디움, 네오디움, 사마륨, 유로피움, 가돌리움, 터븀, 디스프로슘, 이터븀 또는 루테튬 등을 사용할 수 있다.
- [0038] 상기 단계 1에서 금속 전구체 용액 제조시 사용되는 용매는 탄소를 포함하는 용매로서 에테르계, 탄화수소계 및 알코올계를 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 용매가 에테르계 용매일 때, 바람직하게 C₆ ~ C₂₅ 에테르를 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 부틸에테르, 헥실에테르, 옥틸에테르, 벤질에테르, 페닐에테르 또는 데실에테르 등을 사용할 수 있다. 또한 상기 용매로서 탄화수소계 용매를 사용할 경우

벤젠, 헥산, 클로로벤조익산, 톨루엔, 크실렌, 테트라데신, 헥사데신 또는 옥타데신 등을 사용하는 것이 바람직하고, 상기 용매가 알코올계일 경우에는 헥사데카놀, 데카놀, 에틸렌글리콜, 옥틸알콜, 1,2-헥사데케인디올, 1,2-옥테인디올, 1,2-도데케인디올 등을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0039] 이때, 상기 단계 1에 있어서, 상기 용매는 코팅되는 탄소의 원료물질로 사용된다. 상기 용매는 탄소를 포함하는 용매로서, 금속 전구체 용액을 제조하기 위한 용매로서의 역할 뿐만 아니라 탄소를 코팅하기 위한 원료물질로서의 역할도 수행한다. 따라서 본 발명에 따라 금속 전구체 물질을 제조할 경우, 탄소를 코팅하기 위하여 별도로 탄소질 재료를 용매 내에 첨가 및 분산시킬 필요가 없는 장점이 있다.
- [0040] 다음으로 본 발명에 있어서, 상기 단계 2는 단계 1의 금속 전구체 용액에 초음파를 조사하여 탄소를 포함하는 자성나노입자를 제조하는 단계이다.
- [0041] 상기 단계 2에서 초음파는 2 kHz 내지 200 kHz의 강도로 1분 내지 12시간 동안 조사할 수 있고, 바람직하게는 20 kHz의 강도로 5분 내지 1시간 동안 조사할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 초음파 조사를 10분 내지 30분 동안 수행할 수 있다. 만약 초음파가 2 kHz 미만의 강도로 조사될 경우, 초음파 조사가 충분히 이루어지지 않아 자성나노입자가 제조되지 않고, 용매의 분해가 이루어지지 않아 탄소의 코팅이 어려워지는 문제점이 있고, 200 kHz 초과인 강도로 조사될 경우, 용매가 과도하게 분해되어 탄소 껍질의 두께 조절이 어려워지는 문제점이 있다.
- [0042] 상기 단계 2에서 용매는 탄소의 원료물질로서 작용한다. 구체적으로 금속 전구체 용액에 초음파를 조사하게 되면, 금속 전구체로부터 자성나노입자가 제조되고, 이때 상기 자성나노입자는 금속산화물 형태로 존재한다. 또한 상기 자성나노입자에는 용매가 분해되면서 생성된 탄소가 혼합되어, 결과적으로 도 1의 (b)에 나타난 바와 같이 탄소를 포함하는 자성나노입자가 제조된다.
- [0043] 상기 단계 2에서 초음파 조사를 통하여 자성나노입자를 제조할 경우, 종래의 나노입자 제조방법과 비교할 때, 수율이 낮아지는 현상을 방지할 수 있는 장점이 있다.
- [0044] 다음으로 본 발명에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2의 금속 전구체 용액으로부터 탄소를 포함하는 자성나노입자를 석출하고 건조하는 단계이다.
- [0045] 이때, 상기 단계 3의 탄소를 포함하는 자성나노입자의 석출은 상기 금속 전구체 용액에 과량의 에탄올을 첨가함으로써 석출시킬 수 있다. 상기 금속 전구체 용액 내에 침전된 탄소를 포함하는 자성나노입자는 원심분리에 의하여 분리할 수 있고, 상기 원심분리는 3회 이상 수행함으로써 회수율을 높일 수 있다.
- [0046] 또한 상기 단계 3에서 석출된 자성나노입자의 건조는 50 °C 내지 80 °C의 온도에서 3 시간 내지 12 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 건조단계를 수행함으로써, 석출된 자성나노입자에 존재하는 잔류물을 제거할 수 있다.
- [0047] 다음으로 본 발명에 있어서, 상기 단계 4는 상기 단계 3의 탄소를 포함하는 자성나노입자를 열처리하여 탄소가 코팅된 자성나노입자를 제조하는 단계이다.
- [0048] 이때, 상기 단계 4의 열처리는 200 °C 내지 800 °C의 온도에서 3 시간 내지 12 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 만약 상기 단계 4에서 200 °C미만의 온도로 열처리가 수행될 경우, 자성나노입자에 자성이 충분히 부여되지 않고, 탄소가 자성나노입자 표면으로 확산되지 않아 자성나노입자에 탄소가 코팅되지 않는 문제점이 발생할

수 있고, 800 °C초과의 온도로 열처리가 수행될 경우, 도 2의 사진과 같이 자성나노입자가 탄소 코팅층을 뚫고 나와 자성나노입자와 카본 코팅층이 분리되는 현상이 나타날 수 있다.

[0049] 또한 상기 단계 4는 아르곤 기체, 질소 기체, 산소 기체 및 수소 기체를 포함하는 균으로부터 선택되는 기체 분위기 하에서 수행되는 것이 바람직하다. 이때 상기 기체 분위기는 사용되는 원료물질에 따라 적절하게 선택하여 분위기를 조성함으로써 목적하는 탄소가 코팅된 자성나노입자를 제조할 수 있다.

[0050] 상기 단계 4를 수행함에 따라 자성나노입자와 혼합되어 있던 탄소의 일부는 환원 반응을 유발하여 금속산화물 형태로 존재하는 자성나노입자를 금속형태로 변화시키며, 나머지 탄소는 도 1의 (c)와 같이 자성나노입자의 표면으로 확산되어 나오게되고, 결과적으로는 상기 자성나노입자의 표면에서 성장하여 탄소 코팅층을 형성하게 된다.

[0051] 또한 본 발명에서는 추가적으로 상기 단계 4의 열처리 온도보다 100 °C 내지 300 °C 높은 900 °C 내지 1200 °C 의 온도에서 3 시간 내지 12 시간동안 열처리를 한 번 더 수행함으로써, 자성나노입자와 탄소 코팅층을 분리할 수 있다.

[0052] 구체적으로 상기 단계 4에서 제조된 탄소가 코팅된 자성나노입자에 열처리를 수행하면 자성나노입자끼리 결합이 진행되면서 자성나노입자의 크기가 증가하고 탄소 코팅층을 뚫고 나와 자성나노입자와 탄소 코팅층이 분리되는 현상을 관찰할 수 있다. 이때 생성된 자성나노입자와 탄소 코팅층은 각각의 성질을 이용하여 다양한 응용분야에 적용 가능하고, 예로서 탄소 코팅층은 약물전달시스템에서 담체로 사용할 수 있다.

[0053] 또한 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조되는 100 nm 내지 1000 nm의 크기를 가지는 탄소가 코팅된 자성나노입자를 제공한다.

[0054] 본 발명에 따라 제조되는 탄소가 코팅된 자성나노입자는 자기적 특성을 감소시키지 않으면서 화학적, 열적으로 안정성이 향상된 수백 나노미터의 균일한 크기를 가진다.

[0055] 또한 상기 탄소가 코팅된 자성나노입자는 자료저장 매체, 생화학, 진단시약, 자기공명영상, 온열치료 및 약물전달체로 이루어지는 균으로부터 선택되는 어느 하나로 사용될 수 있다. 구체적으로 탄소 코팅층에 생리활성물질과 결합이 가능한 화학적 기능기를 결합시켜, 여러가지 종류로 표면개질 하여 생화학, 진단시약, 온열치료 및 약물전달체 등에 응용하여 사용할 수 있다.

[0056] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0057] <실시예 1> 탄소가 코팅된 300 nm 철(Fe) 자성나노입자의 제조

[0058] 철아세틸아세토네이트하이드레이트 0.5 mmol을 옥틸에테르 10 mL가 들어있는 삼각플라스크에 넣고 교반하면서 금속 전구체 용액을 제조한 다음, 초음파 조사를 이용하여 10 분간 20 kHz(50%)강도로 초음파를 조사하였다.

[0059] 금속 전구체 용액에 초음파를 조사함에 따라 초기에 주황색이었던 용액이 시간이 지남에 따라 흑갈색으로 변하는 것을 관찰할 수 있었는데, 상기와 같은 변화는 산화철(Fe₂O₃) 자성나노입자가 성공적으로 제조되었다는 것을 의미한다. 상기 산화철 자성나노입자가 제조된 혼합용액에 과량의 에탄올을 첨가하여 생성된 자성나노입자를 석출한 뒤, 원심분리를 수행하여 자성나노입자와 상층액을 분리하였고 상층액은 제거하였다. 상기의 세척과정을 3

회 이상 반복한 뒤, 자성나노입자를 50 °C 의 온도에서 12 시간동안 건조하여 300 nm 크기를 가지는 산화철 자성나노입자를 제조하였다.

[0060] 상기 제조된 산화철 자성나노입자를 600 °C에서 3시간 동안 아르곤(Ar) 분위기 하에서 열처리하여 탄소가 코팅된 철 자성나노입자를 얻었다.

[0061] <실시예 2> 탄소가 코팅된 800 nm 철-코발트(FeCo) 자성나노입자의 제조

[0062] 철아세틸아세토네이트하이드레이트 0.6 mmol과 코발트아세틸아세토네이트 0.4 mmol을 옥틸에테르 10 mL가 들어 있는 삼각플라스크에 넣고 교반하면서 금속 전구체 용액을 제조한 다음, 초음파 조사를 이용하여 10 분간 20 kHz(50%)의 강도로 초음파를 조사하였다.

[0063] 금속 전구체 용액에 초음파를 조사함에 따라 초기에 주황색이었던 용액이 시간이 지남에 따라 흑갈색으로 변하는 것을 관찰할 수 있었는데, 상기와 같은 변화는 철-코발트(FeCo) 자성나노입자가 성공적으로 제조되었다는 것을 의미한다. 상기 철-코발트(FeCo) 자성나노입자가 제조된 혼합용액에 과량의 에탄올을 첨가하여 생성된 자성나노입자를 석출한 뒤, 원심분리를 수행하여 자성나노입자와 상층액을 분리하였고 상층액은 제거하였다. 상기의 세척과정을 3회 이상 반복한 뒤, 자성나노입자를 50 °C의 온도에서 12 시간 동안 건조하여 800 nm 크기를 가지는 철-코발트(FeCo) 자성나노입자를 제조하였다.

[0064] 상기 제조된 철-코발트(FeCo) 자성나노입자를 700 °C에서 3시간 동안 아르곤(Ar) 분위기 하에서 열처리하여 탄소가 코팅된 철-코발트(FeCo) 자성나노입자를 얻었다.

[0065] <실험예 1> 탄소가 코팅된 300 nm 철(Fe) 자성나노입자의 형상분석

[0066] 실시예 1에서 제조된 산화철(Fe₂O₃) 자성나노입자와 탄소가 코팅된 300 nm 철(Fe) 자성나노입자를 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 촬영하여 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[0067] 도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 산화철(Fe₂O₃) 자성나노입자를 주사전자현미경(좌)과 투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이고, 도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 탄소가 코팅된 철(Fe) 자성나노입자를 주사전자현미경(좌)과 투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이다.

[0068] 도 3에서 볼 수 있듯이 열처리 전 산화철(Fe₂O₃) 자성나노입자는 비교적 매끈한 표면으로 산화철(Fe₂O₃) 단일상을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 반면 열처리 단계 수행 후, 상기 철(Fe) 자성나노입자의 표면은 탄소가 코팅된 코어-셸 형태로 형성되었음을 확인할 수 있었고, 크기는 약 300 nm의 크기로 균일하게 분포하고 있음을 확인할 수 있었다.

[0069] 상기 도 3 및 도 4의 사진을 비교해 보면, 본 발명에 따른 탄소가 코팅된 철(Fe) 자성나노입자가 효과적으로 제조되었음을 증명할 수 있었다.

[0070] <실험예 2> 탄소가 코팅된 300 nm 철(Fe) 자성나노입자의 성분분석

[0071] 실시예 1에서 제조된 탄소가 코팅된 300 nm 철(Fe) 자성나노입자의 성분 및 구조 분석을 위하여 X-선 회절 분석(X-ray diffraction analysis, XRD), 에너지 분산 분광 분석(Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS) 및 전자 에너지 손실 분광 방법(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)으로 분석을 수행한 뒤, 그 결과를 도 5, 도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0072] 먼저 도 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 산화철(Fe₂O₃) 자성나노입자를 X-선 회절 분석하여 얻은 그래프이다. 상기 X-선 회절 분석을 하여 얻은 그래프를 바탕으로 결정상을 분석하고 JCPDS 카드의 산화철(Fe₂O₃) 결정과 비교해본 결과, 산화철(Fe₂O₃) 단일 결정과 동일함을 확인할 수 있었다.

[0073] 또한 도 6은 본 발명의 실시예 1에서 열처리를 일부 수행하여 제조된 탄소가 코팅된 산화철(Fe₂O₃) 자성나노입자의 투과전자현미경 사진(a) 및 전자 에너지 손실 분광 방법을 이용하여 맵핑(mapping)한 사진(b, c)이다. 도 7의 (a)에서 관찰할 수 있는 바와 같이, 상기 자성나노입자의 구조는 열처리가 일부만 수행되어 중심원자 주변에

는 탄소 코팅층이 일부 형성되어 있고 내부의 자성나노입자는 도 7의 (b)와 (c)에서 볼 수 있듯이 아직 환원 반응이 완결되지 않아 철과 산소로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.

[0074] 또한 도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 탄소가 코팅된 철(Fe) 자성나노입자를 에너지 분산 분광 분석(Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS)하여 얻은 그래프이다. 상기 에너지 분산 분광 분석 결과, 열처리 반응이 완전히 수행되어 종결됨으로써 산화철이 철로 환원되어 철(Fe)과 탄소(C)의 성분비가 73 중량 % 및 36 중량 %로 구성되었음을 확인할 수 있었다.

[0075] 상기 도 5, 도 6 및 도 7로부터 산화철(Fe_2O_3) 자성나노입자를 열처리하게 되면 산화철(Fe_2O_3) 자성나노입자가 철(Fe) 자성나노입자로 환원됨을 확인할 수 있었다.

[0076] <실험예 3> 탄소가 코팅된 800 nm 철-코발트(FeCo) 자성나노입자의 형상분석

[0077] 실시예 2에서 제조된 철-코발트(FeCo) 자성나노입자와 탄소가 코팅된 800 nm 철-코발트(FeCo) 자성나노입자를 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 촬영하여 도 8 및 도 9에 나타내었다.

[0078] 도 8은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 철-코발트(FeCo) 자성나노입자를 주사전자현미경(좌)과 투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이고, 도 9는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 탄소가 코팅된 철-코발트(FeCo) 자성나노입자를 주사전자현미경(좌)과 투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이다.

[0079] 도 8에서 볼 수 있듯이 열처리 전 철-코발트(FeCo) 자성나노입자는 비교적 매끈한 표면으로 철-코발트(FeCo) 단일상을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 반면 열처리 단계 수행 후, 상기 철-코발트(FeCo) 자성나노입자의 표면은 탄소가 코팅된 코어-셸 형태로 형성되었음을 확인할 수 있었고, 크기는 약 800 nm의 크기로 균일하게 분포하고 있음을 확인할 수 있었다.

[0080] 상기 도 8 및 도 9의 사진을 비교해 봄으로써, 본 발명에 따른 탄소가 코팅된 철-코발트(FeCo) 자성나노입자가 효과적으로 제조되었음을 증명할 수 있었다.

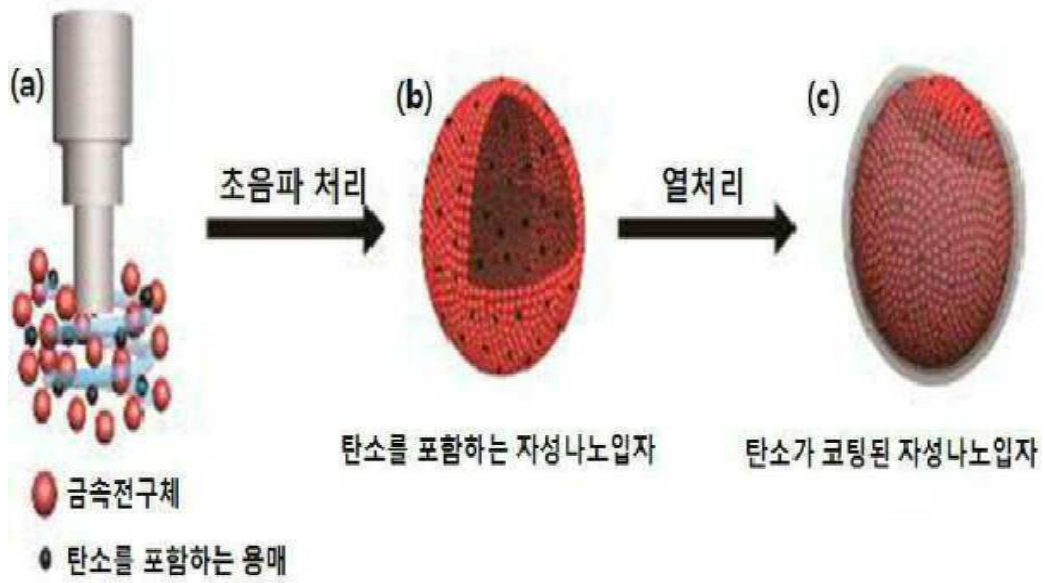
[0081] <실험예 4> 탄소가 코팅된 800 nm 철-코발트(FeCo) 자성나노입자의 구조분석

[0082] 실시예 2에서 제조된 탄소가 코팅된 800 nm 철-코발트(FeCo) 자성나노입자의 구조 분석을 위하여 X-선 회절 분석(X-ray diffraction analysis, XRD)로 분석을 수행한 뒤, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

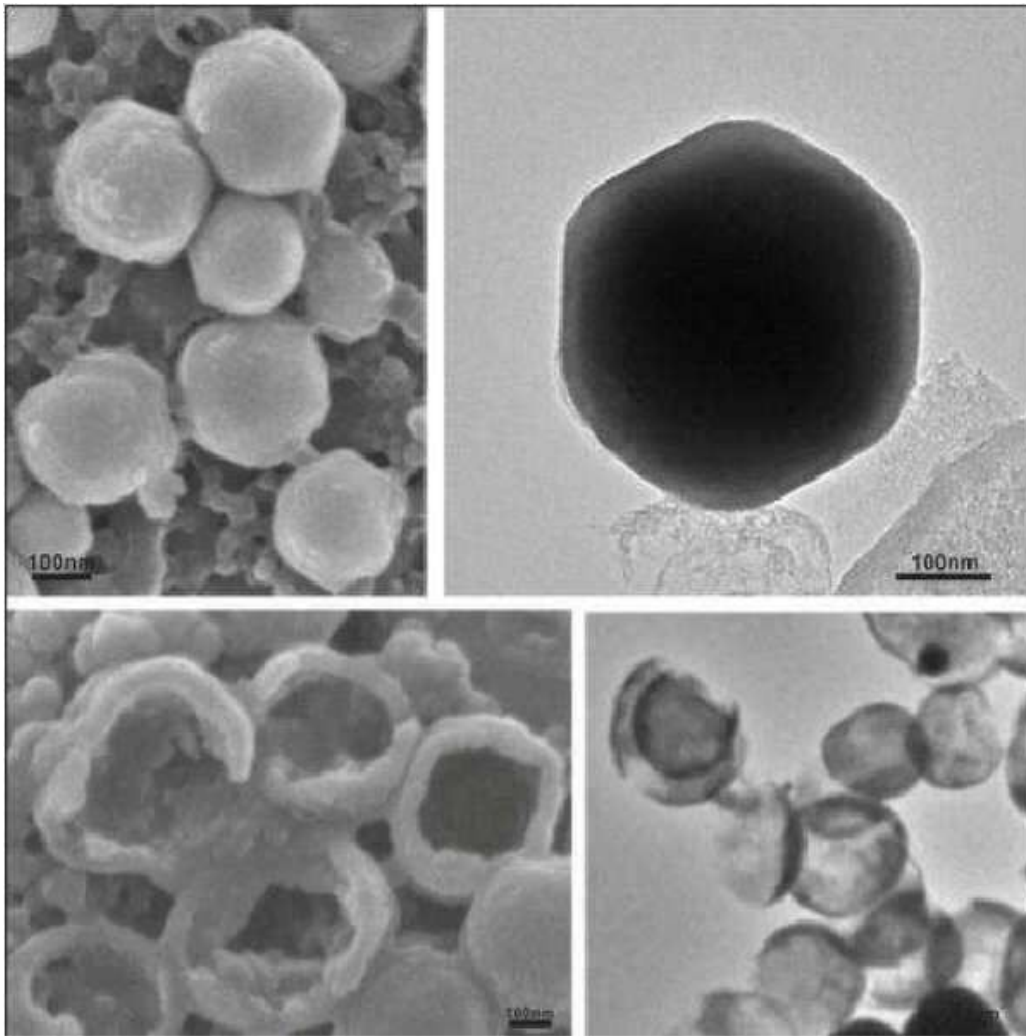
[0083] 도 10은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 철-코발트(FeCo) 자성나노입자를 X-선 회절 분석하여 얻은 그래프이다. 상기 X-선 회절 분석을 하여 얻은 그래프를 바탕으로 결정상을 분석하고 JCPDS 카드의 철-코발트(FeCo) 결정과 비교해본 결과, 철-코발트(FeCo) 단일 결정을 잘 이루고 있음이 확인되었다.

도면

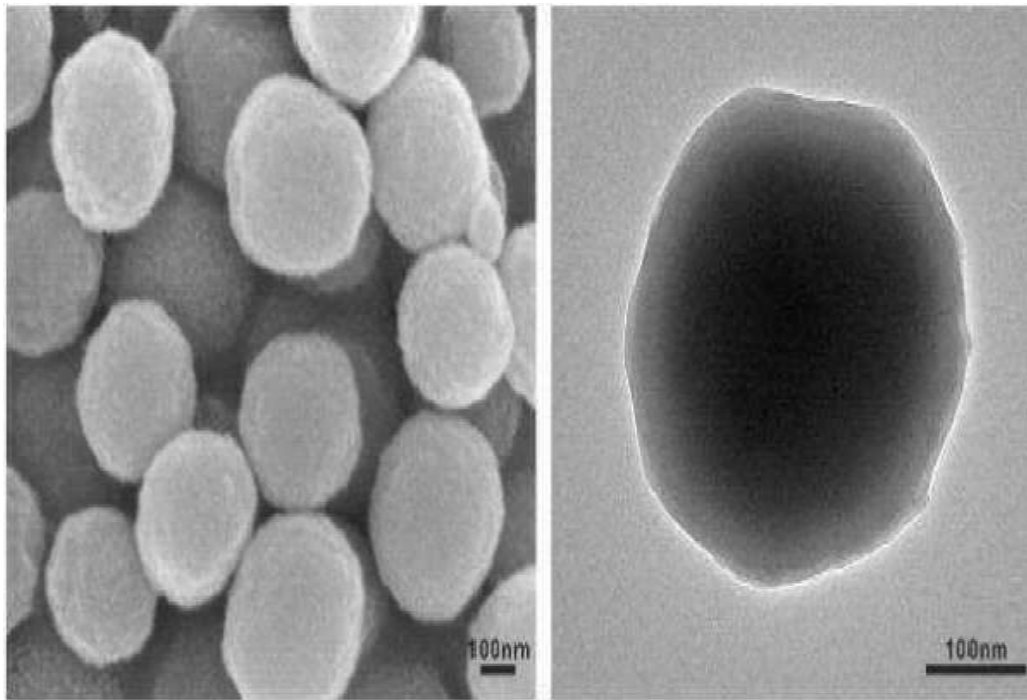
도면1



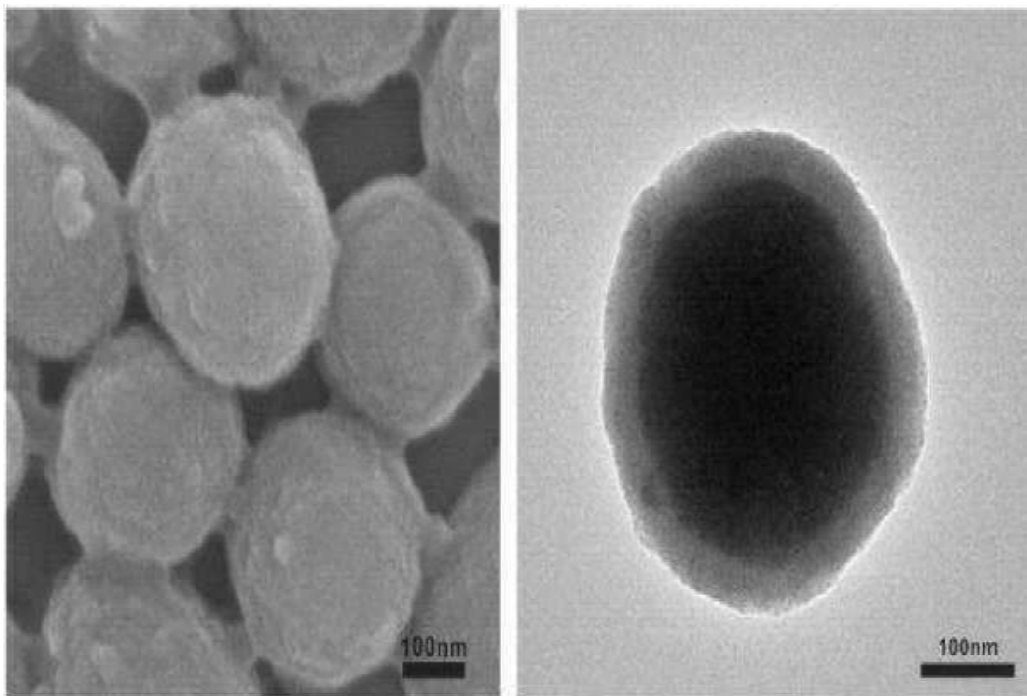
도면2



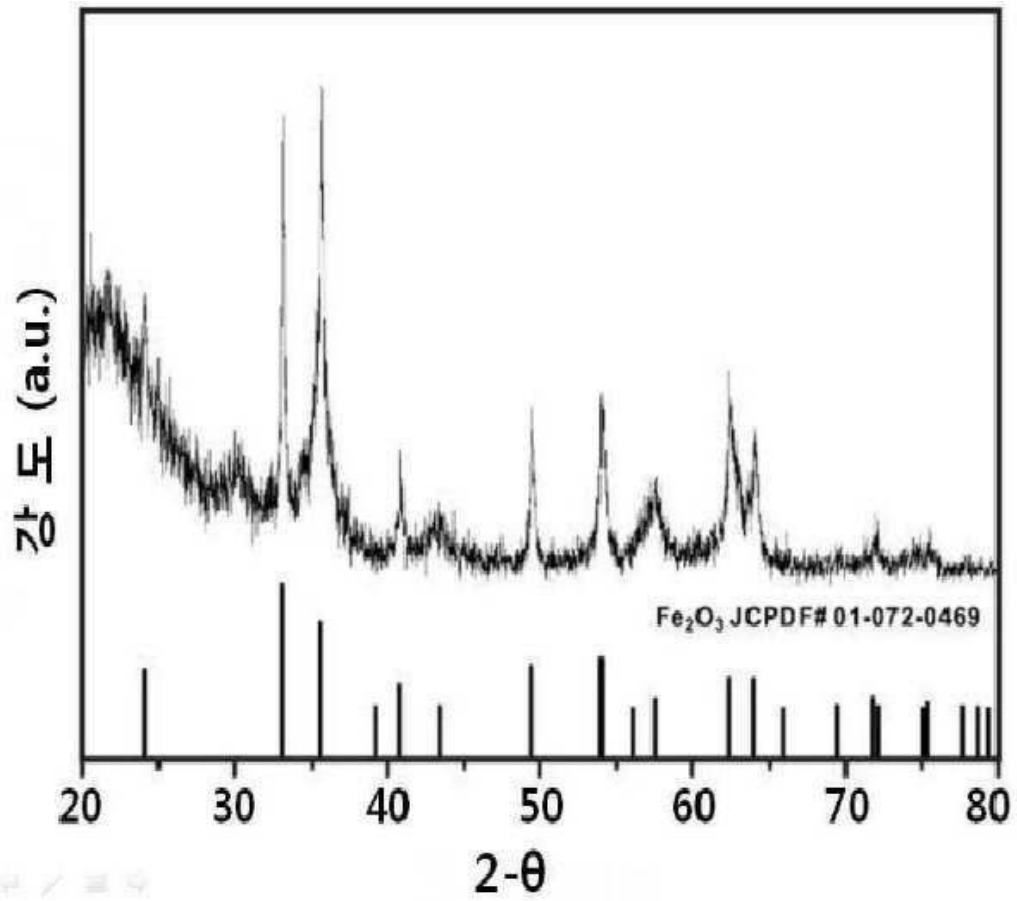
도면3



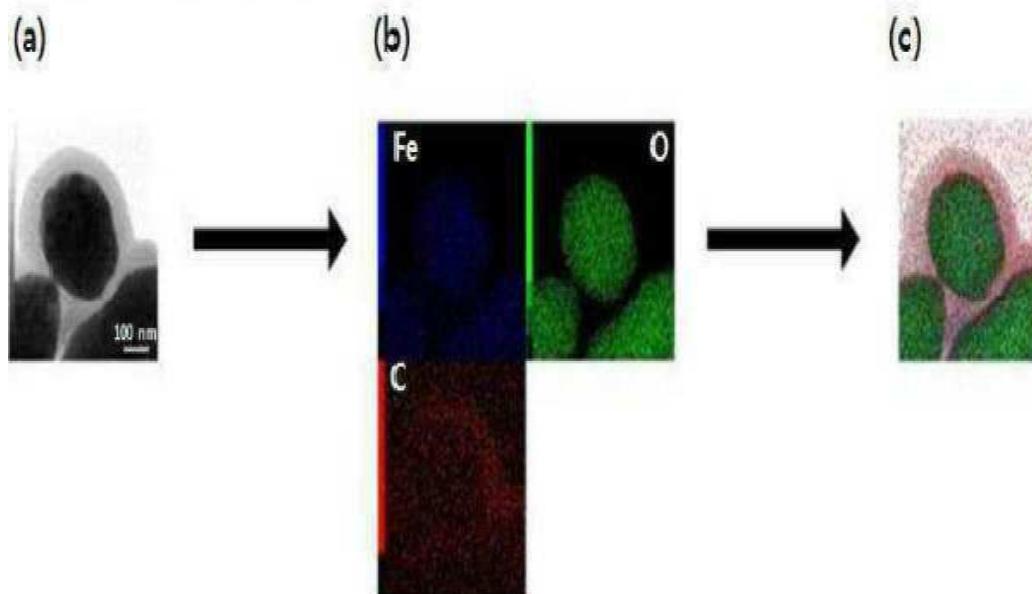
도면4



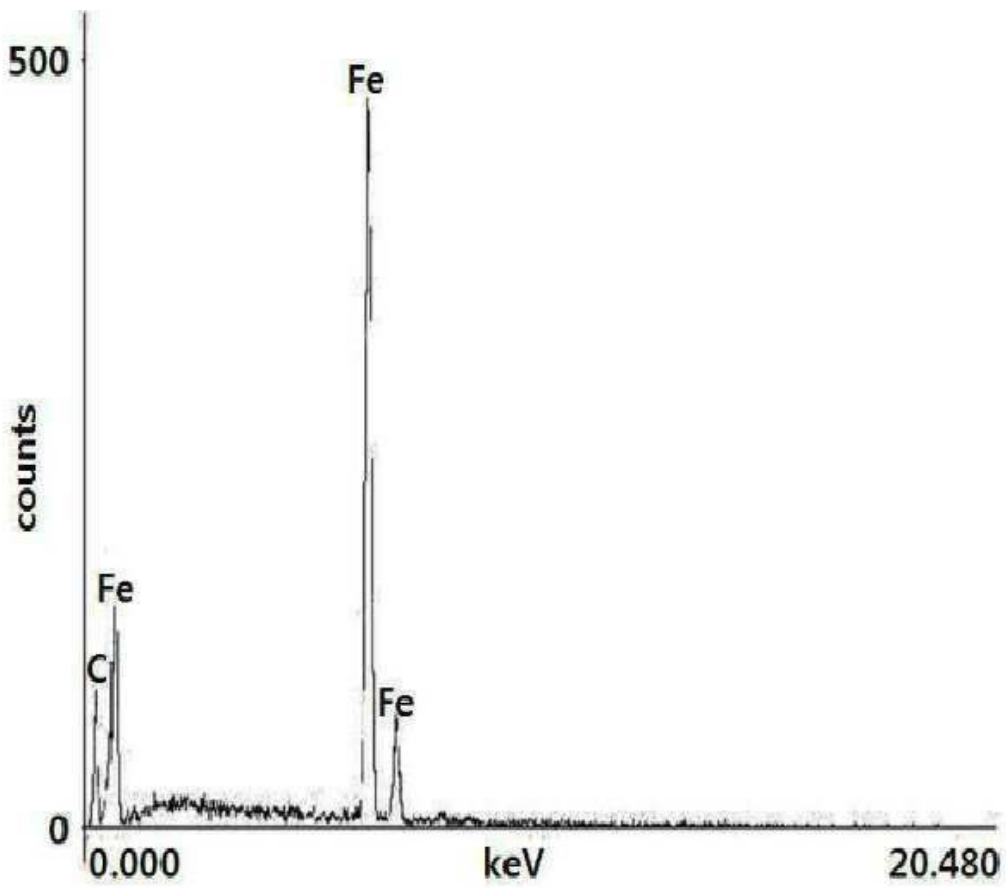
도면5



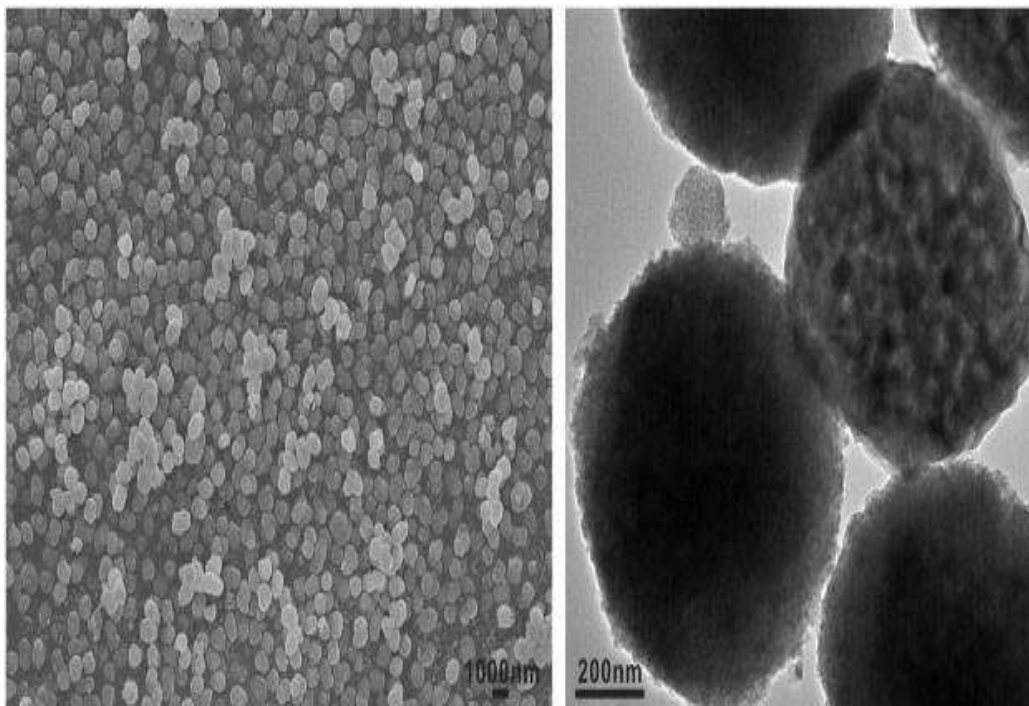
도면6



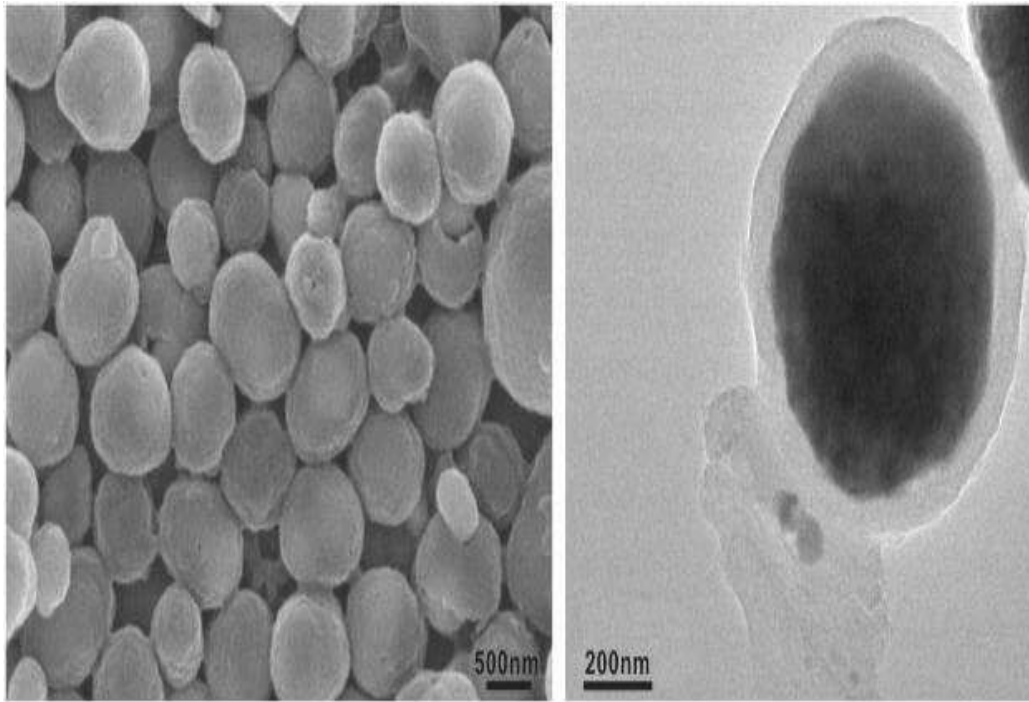
도면7



도면8



도면9



도면10

