



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월13일
 (11) 등록번호 10-1350400
 (24) 등록일자 2014년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B82B 3/00 (2006.01) B22F 9/24 (2006.01)
 H01F 1/01 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0146039
 (22) 출원일자 2011년12월29일
 심사청구일자 2011년12월29일
 (65) 공개번호 10-2013-0077369
 (43) 공개일자 2013년07월09일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101007326 B1*
 KR1020100090956 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 박정규
 대전광역시 유성구 대덕대로 549, 7동 305호(도룡동, 공동관리아파트)
 김미애
 대전광역시 서구 도산로282번길 46, 수정빌라 202호 (가장동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 최문정

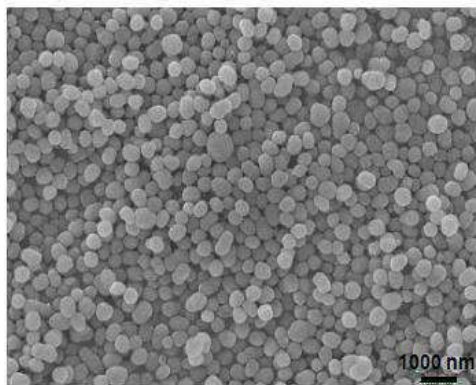
(54) 발명의 명칭 **초음파 조사를 이용한 금속산화물 나노자성입자와 금속간화합물 나노자성입자 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명에 따른 초음파 조사를 이용한 금속산화물 나노자성입자와 금속간화합물 나노자성입자 제조방법은 무독성인 금속염을 원료물질로 사용하여 친환경적으로 수백나노미터의 균일한 크기의 입자크기조절이 가능한 나노자성입자를 대량으로 제조 가능하며 재료, 의학, 전자, 광학 및 에너지 등의 산업분야에서 응용이 가능하다.

또한 초음파 조사를 통하여 나노입자를 제조함으로써 종래에 계면활성제를 사용하여 나노입자를 제조할 때와 비교할 때, 수율이 낮아지는 현상을 방지하여 약 100 %에 근접한 수율로 나노입자를 제조할 수 있다.

대표도 - 도12



(72) 발명자
이승재
 대전광역시 서구 계룡로536번길 9 (괴정동, 한신아파트) 104-105

정종진
 경기도 고양시 일산서구 일산로 488 (일산동, 후곡마을13단지아파트) 1302동 1102호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 KK-1004-B1
 부처명 산업기술연구회
 연구사업명 기관고유사업
 연구과제명 암 진단 및 치료 가능한 자기공명영상용 T1,T2 조영제 개발(Sub)
 기 여 율 1.6/2
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2010.10.01 ~ 2010.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 SI-1110
 부처명 기획예산처
 연구사업명 정부출연 일반사업
 연구과제명 초미세 분자이미징 기술 기반구축사업
 기 여 율 0.4/2
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2011.01.01 ~ 2011.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

1종의 금속을 포함하는 금속염을 유기용매에 용해하여 금속 전구체용액을 제조하는 단계(단계 1);
 상기 단계 1의 금속 전구체용액에 초음파를 조사하여 나노입자를 제조하는 단계(단계 2);
 상기 단계 2의 금속 전구체용액에 에탄올을 첨가하여 나노입자를 석출하는 단계(단계 3); 및
 상기 단계 3의 나노입자를 건조 및 열처리하는 단계(단계 4);
 를 포함하는 금속산화물 나노자성입자의 제조방법.

청구항 2

2종 이상의 금속을 포함하는 금속염을 유기용매에 용해하여 금속 전구체용액을 제조하는 단계(단계 1);
 상기 단계 1의 금속 전구체용액에 초음파를 조사하여 나노입자를 제조하는 단계(단계 2);
 상기 단계 2의 금속 전구체용액에 에탄올을 첨가하여 나노입자를 석출하는 단계(단계 3); 및
 상기 단계 3의 나노입자를 건조 및 열처리하는 단계(단계 4);
 를 포함하는 금속간화합물 나노자성입자의 제조방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 단계 1의 금속은 IIA족 금속, IIIA족 금속, IVA족 금속, 전이 금속 및 란타넘 족 금속을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 나노자성입자의 제조방법.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 단계 1의 금속염의 염은 질산염, 탄산염, 염화염, 인산염, 붕산염, 산화염, 술폰산염, 황산염, 스테아린산염, 미리스틴산염, 아세트산염, 아세틸아세토네이트, 이들의 수화물 및 이들의 혼합을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 나노자성입자의 제조방법.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 단계 1의 유기용매는 에테르계, 탄화수소계 및 알콜계를 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 나노자성입자의 제조방법.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 단계 2의 초음파는 2 내지 200 kHz의 강도로 1 내지 12 시간 조사되는 것을 특징으로 하는 나노자성입자의 제조방법.

청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 단계 4의 열처리는 200 내지 1200 °C의 온도에서 3 내지 12시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 나노자성입자의 제조방법.

청구항 8

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 나노입자의 크기는 100 nm 내지 1000 nm인 것을 특징으로 하는 나노자성입자의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 초음파 조사를 이용한 금속산화물 나노자성입자와 금속간화합물 나노자성입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 일반적으로 나노입자를 제조하는 방법은 크게 고상법, 기상법 및 액상법으로 나눌 수 있다.
- [0003] 고상법으로는 100 nm 이하의 직경을 가지는 나노입자를 제조하는데 한계점이 있다. 따라서 입자의 직경이 작은 기능성 나노입자를 제조하기 위해서는 기상법과 액상법이 유용하게 이용된다.
- [0004] 기상법은 크게 고온증기의 냉각에 의한 물리적 기상 증착법(PVD)과 화학적 기상 증착법(CVD)으로 구분되고 대표적인 제조방법에는 가스증발-응축법(Gas Evaporation Method)과 기상합성법(Mixed Gas Method) 등이 있다. 기상법을 사용하여 나노입자를 제조할 경우 불순물이 적고 고순도이면서 작은 입자 크기로 나노입자를 제조할 수 있다는 장점이 있다. 특히, 휴대전화 등에 쓰이는 세라믹스 콘덴서 전극 재료용 니켈 나노 입자는 화학적 기상 증착법으로 제조된 고순도의 것이 사용되고 있다. 그러나 다성분계의 재료를 써서 나노입자를 제조하는 경우 원료의 선택이 대단히 어렵기 때문에 조성이 제어된 나노입자의 제조가 쉽지 않다는 단점을 가진다.
- [0005] 한편, 용액 중에서 나노입자를 제조하는 액상법에서는 다성분계 재료를 용액 중에서 제조할 수 있기 때문에, 분자수준의 원료 혼합이 가능하다는 장점이 있다. 액상법은 플라즈마나 기체증발법을 이용하는 기상법과 달리 고가의 장비가 요구되지 않고, 비교적 장치가 단순하며, 한 단계로 응집이 없는 고결정성 나노입자의 제조가 가능하여 용이하게 사용되고 있다.
- [0006] 액상법의 대표적인 제조방법으로는 공침법, 알콕시드(졸-겔)법, 역미셀법, 분무열분해법(액적-입자전환 프로세서)등이 있다.
- [0007] 액상법에 의한 나노입자의 제조방법은 지금까지 수계에서 금속 화합물을 해리 시킨 후 환원제나 계면활성제를 사용하여 하이드로겔 형태의 금속 나노 입자를 제조하는 방법이 있었다. 하지만 상기의 방법은 금속 화합물 용액의 농도에 제한을 받아 수율이 매우 낮아지는 단점이 있다. 구체적으로, 금속 화합물의 농도가 0.05 M 이하에서 균일한 입자 크기를 가지는 금속 나노 입자를 제조할 수 있다. 또한, 금속 카르보닐의 역미셀, 초음파 화학분해(sonochemical decomposition)에 의한 코발트(참고문헌 1), 철(참고문헌 2) 및 니켈(참고문헌 3)의 합성법들이 보고되었지만 상기의 방법들은 모두 다분자 입자를 생성시키며, 대용량 고농도에서는 재현성이 떨어지는 이유로 대량 합성에는 적합하지 않다.
- [0008] 또한, 고온에서 금속 전구체의 반응으로부터 전이금속 나노입자를 제조하는 방법의 경우 원하는 특성을 조절하기 위하여 입자의 크기 분별 작업이 필수적이므로 대량 생산에는 적합하지 않다(참고문헌 4).

- [0009] 또한, 계면활성제와 함께 $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ 과 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 등을 사용하여 용매 내에서 열분해를 이용한 직접적인 산화과정을 거쳐 금속 나노입자를 제조하는 방법들이 보고된 바 있다(참고문헌 5). 그러나 상기의 원료는 매우 비싸고 유독하여 대량으로 합성하는데 적합하지 않다.
- [0010] 현재 100 nm 이하의 초미세 금속 나노입자의 합성과 기초연구에 대한 수행은 국내 및 국외에서 활발하게 진행되고 있지만 100 nm 이상 1000 nm 이하의 나노입자에 대한 연구는 한정되어 있다. 미국의 경우 100 nm 이상의 금속분말 중에서 티타늄은 Micron Metal사와 Atlantic Equipment Engineers사에서, 아연은 Big River Zinc사에서, 철은 Atlantic Equipment Engineers사에서, 그리고 코발트는 OMG사에서 물리, 화학적인 방법에 의해 생산하고 있다. 일본의 경우 Kawatetsu Mining사에서 기상화학반응에 의해 염화니켈로부터 200 nm의 니켈 분말 제조기술을 상용화하여 생산하고 있다. 국내에서는 100 nm 이상 1000 nm 이하의 나노 금속 분말을 생산하는 업체는 거의 없으며, 입자크기가 1000 nm 이상의 금속 분말을 액상방법에 의해 코발트를 생산하는 (주)창성과 건식분쇄법에 의해 티타늄을 제조하는 세종소재 외에 극히 소수에 불과하다.
- [0011] 종래의 기술로서 [대한민국 공개특허 10-2005-0079151]에서는 초음파분무 연소법을 이용한 나노결정 금속산화물 분말의 대량 제조방법을 제공한다. 구체적으로, (1) 금속염 용액과 연료를 혼합하는 단계(제 1단계), (2) 상기 제 1단계에서 혼합된 용액을 캐리어 가스(carrier gas)와 함께 초음파 분무하는 단계(제 2단계), (3) 분무된 용액을 고온의 반응구역에서 일정시간 반응시키는 단계(제 3단계), (4) 반응구역에서 반응된 결과 생성된 분말을 수거하는 단계(제 4단계)를 포함한다.
- [0012] 상기의 방법으로 나노결정 금속산화물을 제조할 경우, 나노결정 금속산화물을 대량으로 제조할 수 있다는 장점이 있으나, 입자의 크기가 20 ~ 30 nm인 나노결정 금속산화물이 제조됨으로써, 본 발명에서 제조하려는 100 nm 이상 1000 nm 이하의 입자는 제조되지 않는 차이점이 있다.
- [0013] 또한 [대한민국 공개특허 10-2006-0043925]에서는 자성 또는 금속산화물 나노입자의 제조방법을 제공한다. 구체적으로, (1) 자성 또는 금속 선구물질을 계면활성제 또는 계면활성제를 포함하는 용매에 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계, (2) 상기 혼합 용액을 50 ~ 600 °C로 가열하여 상기 선구물질을 열분해시켜 자성 또는 금속산화물 나노입자가 형성되도록 하는 단계 및 (3) 상기 나노입자를 분리하는 단계를 포함한다.
- [0014] 상기의 방법으로 자성 또는 금속산화물 나노입자를 제조할 경우, 자성 또는 금속산화물 나노입자를 대량으로 제조할 수 있으나, 혼합 용액의 농도에 제한을 받아 수율이 매우 낮아지는 단점이 있다.
- [0015] 이에 본 발명자들은 종래의 문제점들을 해결하면서 100 nm 이상 1000 nm 이하의 나노입자를 제조하는 방법에 대해 연구를 진행하던 중 초음파를 이용하여 나노입자를 제조할 경우, 입자의 크기가 100 nm 이상 1000 nm 이하의 나노입자를 균일하게 대량으로 제조할 수 있음을 발견하였고, 본 발명을 완성하였다.
- [0016] <참고문헌 1> C. Petit et al., J. Phys. Chem. B. 1999, 103, 1805
- [0017] <참고문헌 2> J. P. Wilcoson et al., J. Phys. Chem. B. 1999, 103, 9809
- [0018] <참고문헌 3> D. H. Chen, 2002, J. Mater. Chem. 12, 2412
- [0019] <참고문헌 4> Murray et al., US patent 6,262,129
- [0020] <참고문헌 5> V. F. Puntès et al., Science 2001, 291, 2115, T. Hyoen et al., J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 12798

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0021] 본 발명의 목적은 초음파 조사를 이용한 금속산화물 나노자성입자와 금속간화합물 나노자성입자의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0022] 또한 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 따라 제조되는 금속산화물 나노자성입자와 금속간화합물 나노자성입자를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0023] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- [0024] 1종의 금속을 포함하는 금속염을 유기용매에 용해하여 금속 전구체용액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0025] 상기 단계 1의 금속 전구체용액에 초음파를 조사하여 나노입자를 제조하는 단계(단계 2);
- [0026] 상기 단계 2의 금속 전구체용액에 에탄올을 첨가하여 나노입자를 석출하는 단계(단계 3); 및
- [0027] 상기 단계 3의 나노입자를 건조 및 열처리하는 단계(단계 4);
- [0028] 를 포함하는 금속산화물 나노자성입자의 제조방법을 제공한다.

- [0029] 또한 본 발명은,
- [0030] 2종 이상의 금속을 포함하는 금속염을 유기용매에 용해하여 금속 전구체용액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0031] 상기 단계 1의 금속 전구체용액에 초음파를 조사하여 나노입자를 제조하는 단계(단계 2);
- [0032] 상기 단계 2의 금속 전구체용액에 에탄올을 첨가하여 나노입자를 석출하는 단계(단계 3); 및
- [0033] 상기 단계 3의 나노입자를 건조 및 열처리하는 단계(단계 4);
- [0034] 를 포함하는 금속간화합물 나노자성입자의 제조방법을 제공한다.

- [0035] 나아가 본 발명은, 상기의 제조방법에 따라 제조되는 금속산화물 나노자성입자를 제공한다.
- [0036] 나아가 본 발명은, 상기의 제조방법에 따라 제조되는 금속간화합물 나노자성입자를 제공한다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명에 따른 초음파 조사를 이용한 금속산화물 나노자성입자와 금속간화합물 나노자성입자 제조방법은 무독성인 금속염을 원료물질로 사용하여 친환경적으로 수백나노미터의 균일한 크기의 입자크기조절이 가능한 나노자성입자를 대량으로 제조 가능하며 재료, 의학, 전자, 광학 및 에너지 등의 산업분야에서 응용이 가능하다.
- [0038] 또한 초음파 조사를 통하여 나노입자를 제조함으로써 종래에 계면활성제를 사용하여 나노입자를 제조할 때와 비교할 때, 수율이 낮아지는 현상을 방지하여 약 100 %에 근접한 수율로 나노입자를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 실시예 1에 의하여 제조된 산화철(Fe_2O_3) 나노 입자를 주사전자현미경(좌)과 투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이다.
- 도 2는 실시예 2에 의하여 제조된 헤마타이트($\alpha-Fe_2O_3$)나노자성입자를 주사전자현미경(좌)과

투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이다.

도 3은 실시예 3에 의하여 제조된 마그헤마이트(γ - Fe_2O_3) 나노자성입자를 주사전자현미경(좌)과 투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이다.

도 4는 실시예 4에 의하여 제조된 마그네타이트(γ - Fe_3O_4) 나노자성입자를 주사전자현미경(좌)과 투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이다.

도 5는 실시예 2, 3, 4에 의하여 제조된 헤마타이트(α - Fe_2O_3), 마그헤마이트(γ - Fe_2O_3), 및 마그네타이트(γ - Fe_3O_4)나노자성입자의 X-선 회절 분석 그래프이다.

도 6은 실시예 2, 3, 4에 의해 제조된 헤마타이트(α - Fe_2O_3), 마그헤마이트(γ - Fe_2O_3), 및 마그네타이트(γ - Fe_3O_4) 나노자성입자의 자기이력곡선을 나타낸다.

도 7은 실시예 5에 의하여 300 nm, 500 nm, 700 nm 및 1000 nm 크기로 제조된 헤마타이트(α - Fe_2O_3)나노자성입자를 주사전자현미경으로 촬영한 사진이다.

도 8은 실시예 6에 의하여 제조된 철코발트(FeCo) 나노자성입자를 주사전자현미경(좌)과 투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이다.

도 9는 실시예 6에 의하여 제조된 철코발트(FeCo) 나노자성입자의 X-선 회절 분석 그래프이다.

도 10은 실시예 7에 의하여 제조된 철백금(FePt) 나노자성입자를 주사전자현미경(좌)과 투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이다.

도 11은 실시예 7에 의하여 제조된 철백금(FePt) 나노자성입자의 X-선 회절분석 그래프이다.

도 12는 실시예 8에 따라 대량으로 제조된 헤마타이트(α - Fe_2O_3) 나노 자성입자를 주사전자현미경(좌)으로 촬영한 사진과 헤마타이트(α - Fe_2O_3) 나노자성입자 20 g을 제조하여 건조 후 저울에 무게를 측정한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 본 발명은 초음파 조사를 이용한 금속산화물 나노자성입자의 제조방법을 제공한다.

[0041] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0042] 본 발명은, 1종의 금속을 포함하는 금속염을 유기용매에 용해하여 금속 전구체용액을 제조하는 단계(단계 1);

[0043] 상기 단계 1의 금속 전구체용액에 초음파를 조사하여 나노입자를 제조하는 단계(단계 2);

[0044] 상기 단계 2의 금속 전구체용액에 에탄올을 첨가하여 나노입자를 석출하는 단계(단계 3); 및

[0045] 상기 단계 3의 나노입자를 건조 및 열처리하는 단계(단계 4);

[0046] 를 포함하는 금속산화물 나노자성입자의 제조방법을 제공한다.

[0047] 이하 본 발명에 따른 금속산화물 나노자성입자의 제조방법을 단계별로 더욱 상세하게 설명한다.

[0048] 먼저 본 발명에 있어서, 상기 단계 1은 금속 전구체용액을 제조하는 단계로, 1종의 금속을 포함하는 금속염을 유기용매에 용해하여 금속 전구체용액을 제조한다.

[0049] 이 때, 단계 1의 금속염은 가격이 저렴하고 무독성인 금속염을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 금속염으로서 독성이 없는 것을 사용함으로써 대량 합성이 가능한 장점이 있다.

[0050] 구체적으로 금속으로서 IIA족 금속, IIIA족 금속, IVA족 금속, 전이 금속 및 란탄족 금속으로부터 선택하는 것이 바람직하며, 구체적으로 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈,

구리, 아연, 갈륨, 게르마늄, 이트륨, 지르코늄, 몰리브덴, 루테튬, 은, 카드뮴, 인듐, 주석, 백금, 금, 납, 판타늄, 세륨, 프로세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로피움, 가돌리움, 터븀, 디스프로슘, 이터븀 및 루테튬 등을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

- [0051] 또한 상기 단계 1의 금속염의 염은 질산염, 탄산염, 염화염, 인산염, 붕산염, 산화염, 술폰산염, 황산염, 스테아린산염, 미리스틴산염, 아세트산염, 아세틸아세토네이트, 이들의 수화물 및 이들의 혼합인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0052] 상기 단계 1에서 금속 전구체용액 제조시 사용되는 용매는 유기용매로서 에테르계, 탄화수소계 및 알콜계를 포함하는 군에서 선택할 수 있다. 바람직하게, 에테르계 유기용매로서 부틸에테르, 헥실에테르, 옥틸에테르, 데실 에테르, 벤질에테르 및 페닐에테르 등을 사용할 수 있고, 탄화수소계로서 헥산, 벤젠, 테트라데신, 헥사데신, 옥타데신, 톨루엔, 크실렌 및 클로로벤조익산 등을 사용할 수 있으며, 알콜계로서 헥사데카놀, 1,2-헥사데케인 디올, 옥틸알콜, 1,2-옥테인디올, 데카놀, 1,2-도데케인디올 및 에틸렌글리콜 등을 사용할 수 있다.
- [0053] 다음으로 상기 단계 2는 단계 1에서 제조된 금속 전구체용액에 초음파를 조사하여 나노입자를 제조하는 단계이다.
- [0054] 상기 단계 2에서 초음파는 2 내지 200 kHz의 강도로 1 내지 12 시간 조사할 수 있고, 바람직하게는 20 kHz의 강도로 5분에서 1시간이 되도록, 더욱 바람직하게는 초음파 조사 시간이 10분에서 30분이 되도록 조사한다. 만약 초음파가 2 kHz미만의 강도로 조사될 경우, 초음파 조사가 충분히 이루어지지 않아 나노입자가 제조되지 않는 문제점이 있고, 200 kHz 초과인 강도로 조사될 경우, 나노입자들이 응집되어 집합체를 형성하는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0055] 상기 단계 2에서 초음파 조사를 통하여 나노입자를 제조할 경우, 종래에 계면활성제를 사용하여 나노입자를 제조할 때와 비교할 때, 수율이 낮아지는 현상을 방지하여 약 100 %에 근접한 수율로 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0056] 다음으로 상기 단계 3은 금속 전구체용액에 에탄올을 첨가하여 나노입자를 석출하는 단계이다.
- [0057] 상기 단계 2의 금속 전구체용액에 형성된 나노입자를 석출하기 위하여 상기 금속 전구체용액에 과량의 에탄올을 첨가하게 되면, 금속산화물 나노입자가 침전된다. 상기 금속 전구체용액 내에 침전된 금속산화물 나노입자는 원심분리에 의하여 분리할 수 있고, 원심분리는 3회 이상 수행함으로써 나노입자의 회수가 가능하다.
- [0058] 다음으로 상기 단계 4는 상기 단계 3에서 분리된 나노입자를 건조 및 열처리하는 단계로, 상기 나노입자는 열처리 단계를 거치면서 자성이 부여된다.
- [0059] 상기 단계 4의 건조는 50 내지 80 °C의 온도에서 3 내지 12 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0060] 또한 상기 단계 4의 열처리는 200 내지 1200 °C의 온도에서 3 ~ 12시간 동안 수행되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 250 내지 1000 °C의 온도에서 3 내지 12시간 동안 수행될 수 있다. 만약 상기 단계 4에서 200 °C 미만의 온도로 열처리가 수행될 경우, 나노입자에 자성이 충분히 부여되지 않는 문제점이 발생할 수 있고, 1200 °C를 초과한 온도로 열처리가 수행될 경우 고온에 의하여 나노입자의 물성이 변화하고 집합체를 이뤄 단분산계 나노입자를 제조하는데 문제점이 발생할 수 있다.
- [0061] 또한 상기 단계 4의 열처리는 제조하는 나노입자에 따라 질소, 아르곤, 산소 및 수소 기체 등을 이용하여 분위기 조성함으로써, 목적하는 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0062] 상기의 제조방법에 따라 제조되는 나노자성입자는 100 nm 내지 1000 nm의 크기를 가진다. 이는 종래에 한정되어 있던 100 nm 내지 1000 nm 나노입자 제조에 대하여 연구범위 및 상용화의 범위를 넓힘으로써 재료, 의학, 전자, 광학, 에너지 등의 산업분야에서 응용이 가능하다.
- [0063] 또한 본 발명은 2종 이상의 금속을 포함하는 금속염을 유기용매에 용해하여 금속 전구체 용액을 제조하는 단계 (단계 1);

- [0064] 상기 단계 1의 금속 전구체 용액에 초음파를 조사하여 나노입자를 제조하는 단계(단계 2);
- [0065] 상기 단계 2의 금속 전구체 용액에 에탄올을 첨가하여 나노입자를 석출하는 단계(단계 3); 및
- [0066] 상기 단계 3의 나노입자를 건조 및 열처리하는 단계(단계 4);
- [0067] 를 포함하는 금속간화합물 나노자성입자의 제조방법을 제공한다.
- [0068] 본 발명에 있어서, 상기 단계 1은 금속 전구체용액을 제조하는 단계로, 2종 이상의 금속을 포함하는 금속염을 유기용매에 용해하여 금속 전구체 용액을 제조한다. 이 때, 단계 1의 2종 이상의 금속은 상기 금속산화물 나노자성입자의 제조방법에서 언급한 금속과 동일한 것으로서 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0069] 이하, 상기 금속간화합물 나노자성입자의 제조방법은 상기 금속산화물 나노자성입자의 제조방법과 동일하므로 생략한다.
- [0070] 나아가 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조되는 금속산화물 나노자성입자를 제공한다.
- [0071] 더 나아가 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조되는 금속간화합물 나노자성입자를 제공한다.
- [0072] 본 발명에 따라 제조되는 금속산화물 나노자성입자와 금속간화합물 나노자성입자는 무독성인 금속염을 원료물질로 사용하여 수백나노미터의 균일한 크기의 입자크기조절이 가능한 나노자성입자를 대량으로 얻을 수 있어 재료, 의학, 전자, 광학 및 에너지 등의 산업분야에서 이용가능하다. 또한 상기 초음파 조사를 통하여 나노입자를 제조함으로써 종래에 계면활성제를 사용하여 나노입자를 제조할 때와 비교할 때, 수율이 낮아지는 현상을 방지하여 약 100 %에 근접한 수율로 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0073] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0074] <실시예 1> 300 nm 산화철(Fe_2O_3) 나노입자의 제조
- [0075] 철아세틸아세토네이트하이드레이트 0.5 mmol을 옥틸에테르 10 mL가 들어있는 삼각플라스크에 넣고 교반하면서 금속 전구체용액을 제조한 다음, 초음파 조사를 이용하여 10분간 20kHz(50%)강도의 초음파를 조사하였다.
- [0076] 상기 초음파를 조사함에 따라 초기 주황색이던 용액이 시간이 지남에 따라 흑갈색으로 바뀌는 것을 관찰할 수 있었는데, 이것은 산화철 나노입자가 성공적으로 합성되었다는 것을 의미하였다. 상기 산화철 나노입자가 제조된 혼합용액에 과량의 에탄올을 첨가하여 생성된 나노입자가 침전되도록 한 뒤, 원심분리를 하여 나노입자와 상층액을 분리하여 상층액은 제거하였다. 상기의 세척과정은 최소 3회 이상 반복하였고, 침전물은 80 °C에서 12시간 건조하여 300 nm 크기를 갖는 산화철 나노입자를 얻었다.
- [0077] <실시예 2> 300 nm 헤마타이트($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 나노자성입자의 제조
- [0078] 실시예 1에 의해 제조되고 건조된 나노입자를 300 °C에서 3 시간 동안 아르곤 분위기에서 열처리하여 헤마타이트($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 나노자성입자를 얻었다.
- [0079] <실시예 3> 300 nm 마그헤마이트($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 나노 자성입자의 제조
- [0080] 실시예 1에 의해 제조되고 건조된 나노입자를 500 °C에서 3 시간 동안 아르곤 분위기하에서 열처리하여 마그헤마이트($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 나노자성입자를 얻었다.

- [0081] <실시예 4> 300 nm 마그네타이트(γ -Fe₃O₄) 나노 자성입자의 제조
- [0082] 실시예 1에 의해 제조되고 건조된 나노입자를 700 °C에서 3 시간 동안 아르곤 분위기하에서 열처리하여 마그네타이트(γ -Fe₃O₄) 나노자성입자를 얻었다.
- [0083] <실시예 5> 300 nm, 500 nm, 700 nm 및 1000 nm 마그네타이트(γ -Fe₃O₄) 나노 자성입자의 제조
- [0084] 금속염과 유기용매의 혼합 비율 및 초음파 조사시간을 변화시켜 4개의 플라스크에 각각 크기가 다른 300 nm, 500 nm, 700 nm 및 1000 nm 의 마그네타이트(γ -Fe₃O₄) 나노 자성입자를 제조하였다.
- [0085] 300 nm 크기의 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃)는 실시예 1에 따라 제조하되 초음파를 10분 동안 조사하였고, 500 nm 크기의 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃)는 실시예 1에 따라 제조하되 초음파를 30분간 조사하였다. 또한 700 nm 크기의 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃)는 실시예 1에 따라 제조하되, 사용되는 용매를 옥틸에테르와 벤질에테르를 7대 3의 비율로 혼합하여 사용하였고, 초음파는 10분간 조사하였다. 마지막으로 1000 nm 크기의 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃)는 실시예 1에 따라 제조하되, 사용되는 용매를 옥틸에테르와 벤질에테르를 5대 5의 비율로 혼합하여 사용하였고 초음파는 10분 조사하였다.
- [0086] 상기 4개의 플라스크에서 초기에 주황색이던 용액이 초음파를 조사함에 따라 흑갈색으로 바뀌는 것을 모두 관찰할 수 있었는데, 이것은 산화철 나노입자가 성공적으로 합성되었다는 것을 의미하였다.
- [0087] 그 후, 상기 나노입자가 생성된 4개의 플라스크에 과량의 에탄올을 첨가하여 나노입자가 침전되도록 하였고, 원심분리를 3회 이상 반복하여 침전물과 상층액을 분리한 뒤 잔여물을 80 °C에서 12시간 건조하였다. 이렇게 건조된 나노입자를 각각 500 °C에서 3 시간 동안 아르곤 분위기하에서 열처리하여 300 nm, 500 nm, 700 nm 및 1000 nm 크기의 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃) 제조를 완료하였다.
- [0088] <실시예 6> 500 nm 철코발트 (FeCo) 나노자성입자의 제조
- [0089] 철아세틸아세토네이트하이드레이트 0.6 mmol과 코발트아세틸아세토네이트하이드레이트 0.4 mmol를 옥틸에테르 10 mL가 들어있는 삼각플라스크에 넣고 교반하면서 금속 전구체용액을 제조한 다음, 초음파 조사를 이용하여 30분간 20kHz(50%)강도로 초음파를 조사하였다.
- [0090] 상기 초음파를 조사함에 따라 초기 주황색이던 용액이 시간이 지남에 따라 흑색으로 바뀌는 것을 관찰할 수 있었는데, 이것은 철코발트(FeCo) 나노입자가 성공적으로 제조되었다는 것을 나타내었다. 상기 철코발트 나노입자가 제조된 혼합용액에 과량의 에탄올을 첨가하여 나노입자가 침전되도록 한 뒤, 원심분리하여 나노입자와 상층액을 분리하고 상층액은 제거하였다. 상기의 세척과정은 최소 3회 이상 반복하였고, 침전물은 80 °C에서 12시간 건조하였다. 그 후 건조된 나노입자를 500 °C 에서 3 시간 동안 아르곤 분위기하에서 열처리하여 500 nm 크기를 갖는 철코발트(FeCo) 나노자성입자 제조를 완료하였다.
- [0091] <실시예 7> 500 nm 철백금 (FePt) 나노 자성입자의 제조
- [0092] 금속염으로서 철아세틸아세토네이트하이드레이트 0.5 mmol과 백금아세틸아세토네이트 0.5 mmol를 옥틸에테르 10 mL에 용해한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 철백금(FePt) 나노자성입자를 제조하였다.
- [0093] <실시예 8> 300 nm 헤마타이트(α -Fe₂O₃) 나노자성입자의 대량 제조
- [0094] 금속염으로서 철아세틸아세토네이트하이드레이트 100 mmol을 옥틸에테르 80 mL에 용해한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 300 nm 헤마타이트(α -Fe₂O₃) 나노자성입자를 대량 제조하였다.

- [0095] <실험예 1> 실시예 2, 3, 4에서 제조된 금속산화물 나노자성입자의 형상분석
- [0096] 상기 실시예 2, 3, 4에서 설정된 열처리 시간에 따라 다르게 제조된 헤마타이트(α -Fe₂O₃), 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃) 및 마그네타이트(γ -Fe₃O₄) 나노자성입자를 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 형상을 분석하였다.
- [0097] 먼저, 도 2는 실시예 2에 의하여 제조된 헤마타이트(α -Fe₂O₃)나노자성입자를 주사전자현미경(좌)과 투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이고, 도 3은 실시예 3에 의하여 제조된 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃)나노자성입자를 주사전자현미경(좌)과 투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이며, 도 4는 실시예 4에 의하여 제조된 마그네타이트(γ -Fe₃O₄) 나노자성입자를 주사전자현미경(좌)과 투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이다. 도 2 내지 도 4의 사진으로부터 알 수 있듯이, 300 nm 크기를 가지는 구형의 헤마타이트(α -Fe₂O₃), 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃) 및 마그네타이트(γ -Fe₃O₄) 나노자성입자가 각각 균일한 크기로 제조되었음을 확인할 수 있었다.
- [0098] 상기 도 2 내지 도 4의 사진으로부터 본 발명을 이용하여 나노자성입자를 제조할 경우, 종래의 기술과는 달리 나노입자의 크기 분류 공정이 요구되지 않아 제조공정이 간단해짐을 증명할 수 있었다.
- [0099] <실험예 2> 실시예 2, 3, 4에서 제조된 금속산화물 나노자성입자의 자성분석
- [0100] 상기 실시예 2, 3, 4에서 제조된 나노자성입자를 자기이력곡선실험과 X-선 회절 분석을 수행하여 헤마타이트(α -Fe₂O₃), 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃) 및 마그네타이트(γ -Fe₃O₄)의 자성을 확인하였다. 도 5는 실시예 2, 3, 4에 의하여 제조된 헤마타이트(α -Fe₂O₃), 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃), 및 마그네타이트(γ -Fe₃O₄)나노자성입자의 X-선 회절 분석 그래프이다. 상기 도 5의 그래프로부터 산화철(Fe₂O₃) 나노입자로부터 열처리에 변화를 주어 헤마타이트(α -Fe₂O₃), 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃) 및 마그네타이트(γ -Fe₃O₄)가 처음 의도하였던 대로 제조되었음을 확인할 수 있었다.
- [0101] 또한 도 6는 실시예 2, 3, 4에 의해 제조된 헤마타이트(α -Fe₂O₃), 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃), 및 마그네타이트(γ -Fe₃O₄) 나노자성입자의 자기이력곡선을 나타낸다. 상기 도 6를 바탕으로 가해진 외부 자기장에 따라 실시예 2, 3, 4의 나노자성입자들이 자성강도에 변화를 보이고 있음을 알 수 있었고, 가해진 열처리 온도가 높을수록 자성 특성 또한 강화되고 있음을 알 수 있었다.
- [0102] 따라서 도 5 및 도 6를 통하여 실시예 2, 3, 4에서 제조된 나노자성입자가 헤마타이트(α -Fe₂O₃), 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃) 및 마그네타이트(γ -Fe₃O₄)임을 확인할 수 있었고, 상기 물질들이 자성을 가지며 구체적으로 열처리 온도가 높을수록 자성을 크게 띠는 것을 확인할 수 있었다.
- [0103] <실험예 3> 다양한 크기로 제조된 헤마타이트(α -Fe₂O₃)나노자성입자의 형상 분석
- [0104] 실시예 5에서 300 nm, 500 nm, 700 nm 및 1000 nm 크기로 제조된 마그네타이트(α -Fe₃O₄) 나노 자성입자를 주사전자현미경으로 형상을 분석하였다.
- [0105] 도 7은 실시예 5에 의하여 다양한 크기로 제조된 헤마타이트(α -Fe₂O₃)나노자성입자를 주사전자현미경으로 촬영한 사진이다. 도 7의 사진으로부터, 초음파 조사 시간 및 유기용매의 종류를 변화시킴으로써 원하는 크기의 헤마타이트(α -Fe₂O₃)나노자성입자의 제조가 가능함을 확인할 수 있었다.
- [0106] 따라서 도 7을 통하여, 초음파의 조사시간, 용매의 종류 및 양에 따라 나노자성입자의 크기를 조절할 수 있음을 확인할 수 있었다.
- [0107] <실험예 4> 실시예 6, 7에 의해 제조된 금속간화합물 나노자성입자의 형상분석
- [0108] 실시예 6, 7에서 2종 이상의 금속을 포함하는 금속염을 이용하여 제조된 철코발트(FeCo) 나노자성입자와 철백금(FePt) 나노자성입자를 X-선 회절 분석, 주사전자현미경 및 투과전자현미경으로 분석하여 도 8, 9, 10, 11에 나

타내었다.

[0109] 도 8은 실시예 6에 의하여 제조된 철코발트(FeCo) 나노자성입자를 주사전자현미경(좌)과 투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이고, 도 9는 실시예 6에 의하여 제조된 철코발트(FeCo) 나노자성입자의 X-선 회절 분석 그래프이다. 도 8에서 볼 수 있듯이 X-선 회절 패턴을 통하여 철코발트(FeCo) 나노자성입자 제조되었음을 확인할 수 있었고, 도 9에서 볼 수 있듯이 철코발트(FeCo) 나노자성입자의 크기 역시균일한 분포를 띠는 것을 확인할 수 있었다.

[0110] 또한 도 10은 실시예 7에 의하여 제조된 철백금(FePt) 나노자성입자를 주사전자현미경(좌)과 투과전자현미경(우)으로 촬영한 사진이고, 도 11은 실시예 7에 의하여 제조된 철백금(FePt) 나노자성입자의 X-선 회절분석 그래프이다. 도 10과 도 11을 통하여 500 nm의 입자 크기를 가지는 철백금(FePt) 나노자성입자 또한 균일한 크기로 제조되었음을 확인할 수 있었다.

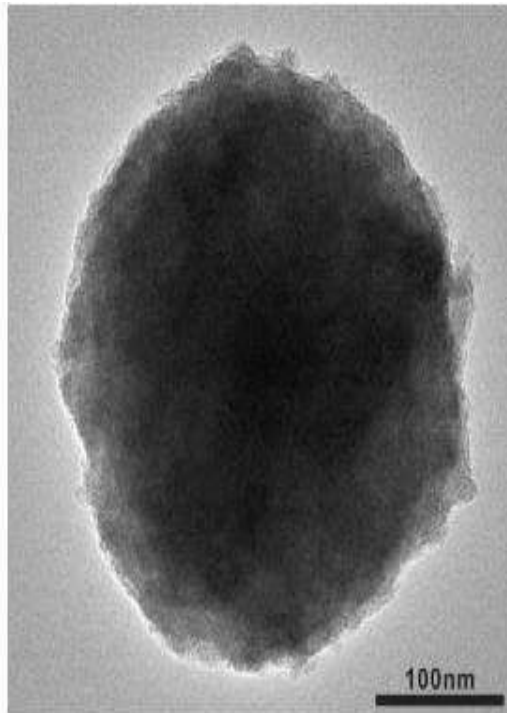
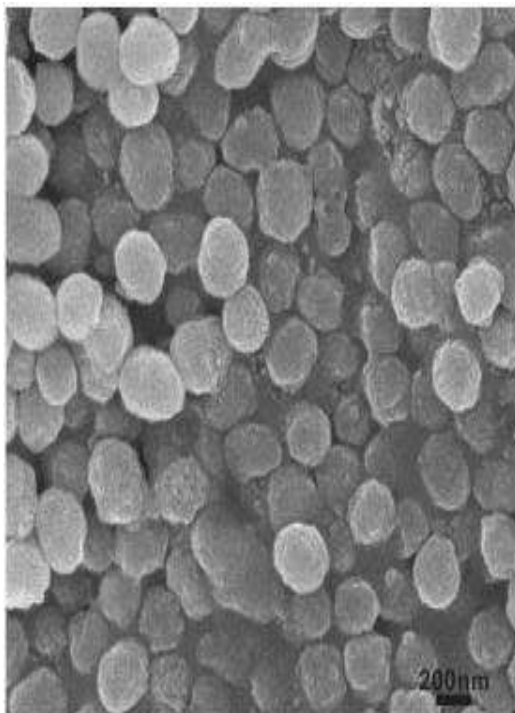
[0111] <실험예 5> 대량으로 제조된 300 nm 헤마타이트(α -Fe₂O₃)나노자성입자 분석

[0112] 실시예 8에 따라 대량으로 제조된 300 nm 헤마타이트(α -Fe₂O₃)나노자성입자의 형상 및 수율을 분석하고 대량 생산 가능성을 분석하여 도 12에 나타내었다. 도 12는 실시예 8에 따라 대량으로 제조된 헤마타이트(α -Fe₂O₃) 나노자성입자를 주사전자현미경(좌)으로 촬영한 사진과 헤마타이트(α -Fe₂O₃) 나노자성입자 20 g을 제조하여 건조 후 저울에 무게를 측정한 사진이다.

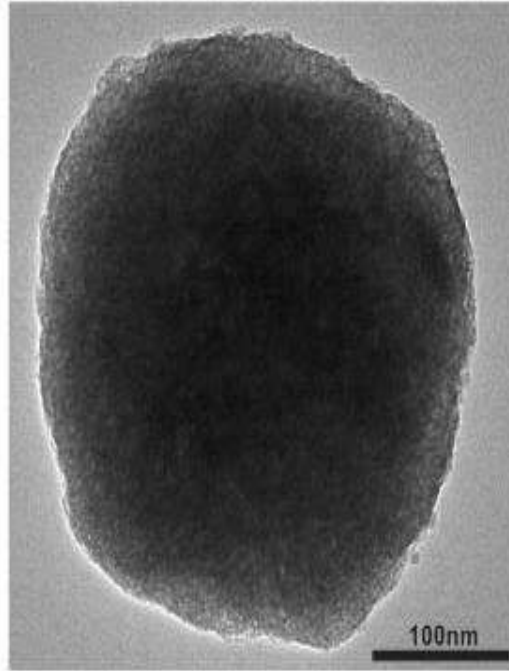
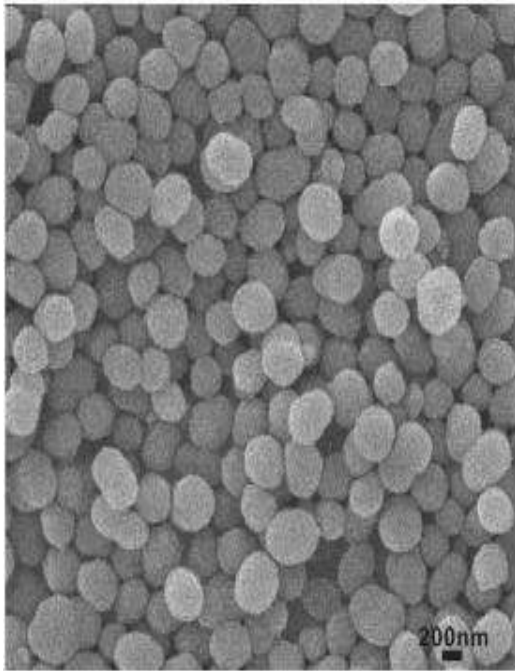
[0113] 상기 결과를 바탕으로 원료물질인 철아세틸아세토네이트하이드레이트와 옥틸에테르를 대량으로 하여 헤마타이트(α -Fe₂O₃)나노자성입자를 생산할 경우에도, 실험실 수준에서 생산한 헤마타이트(α -Fe₂O₃)나노자성입자와 동일하게 균일한 나노입자가 제조됨을 확인할 수 있었다. 또한 상기 헤마타이트(α -Fe₂O₃)나노자성입자의 수율은 95%로써 약 100 %에 가까운 수율을 나타내어 원료물질의 손실 또한 거의 발생하지 않았음을 확인할 수 있었다.

도면

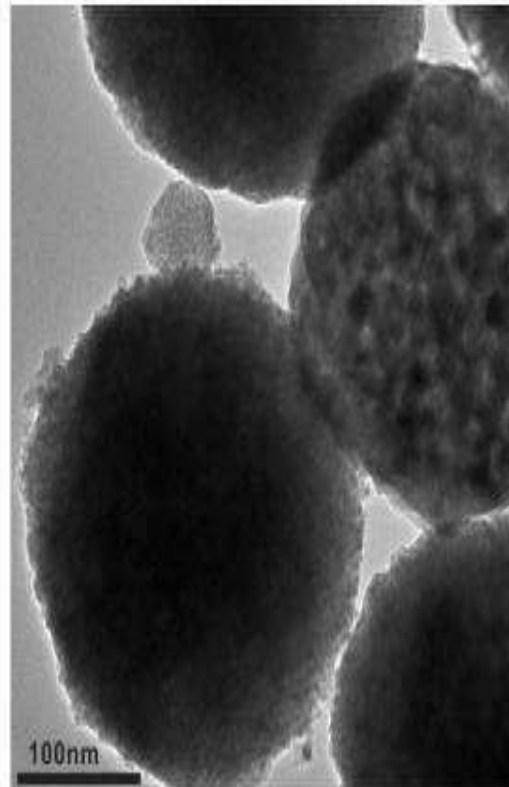
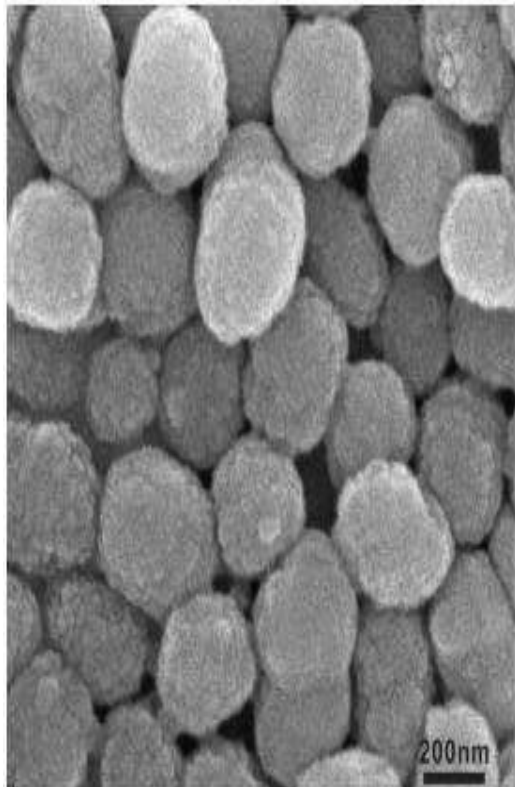
도면1



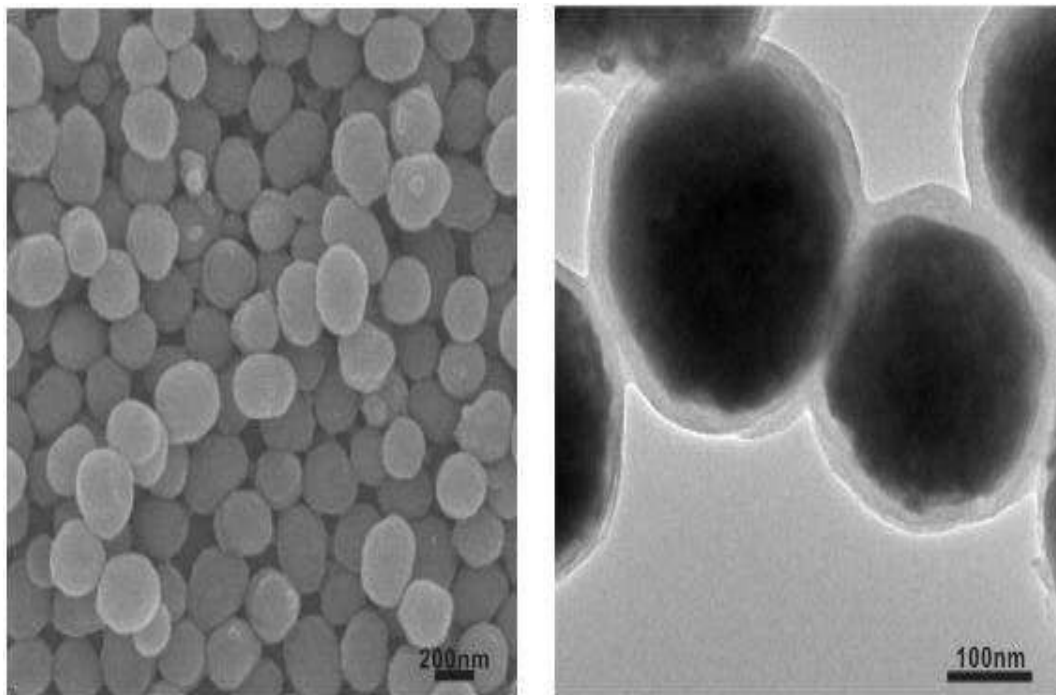
도면2



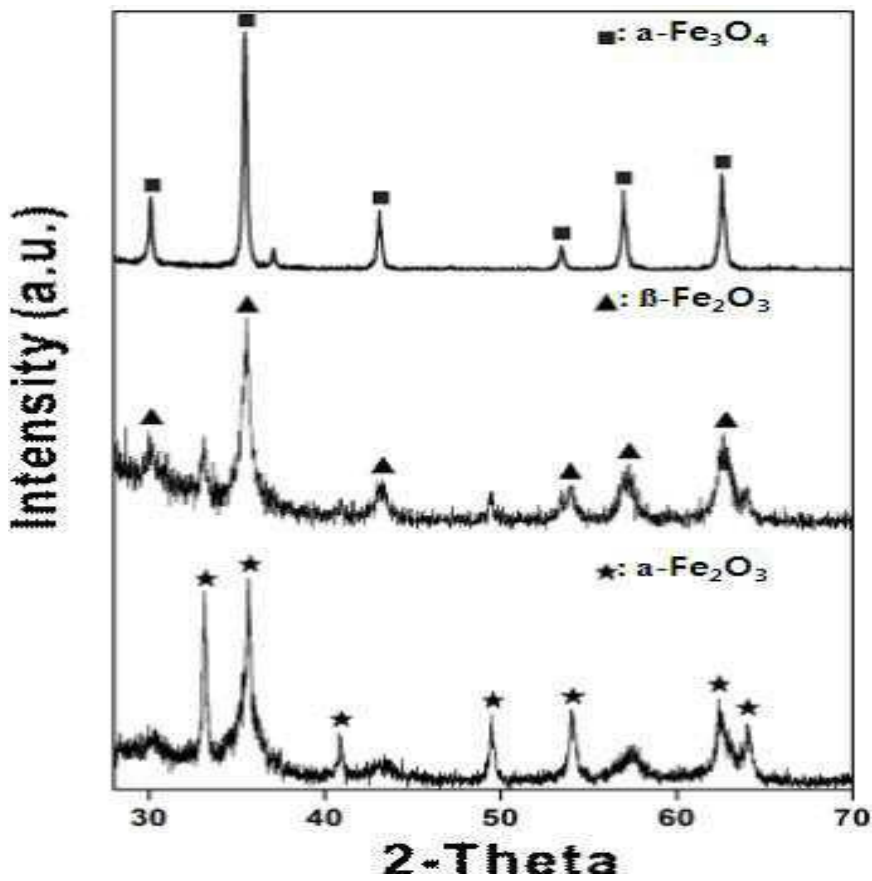
도면3



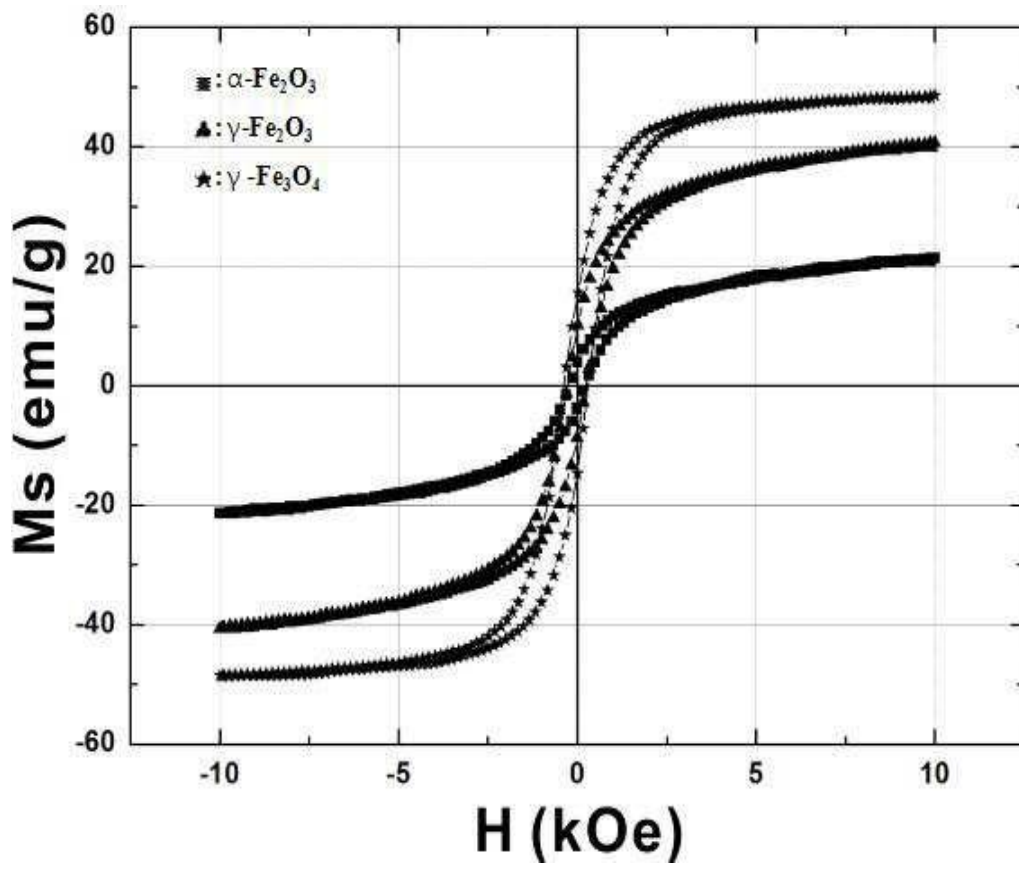
도면4



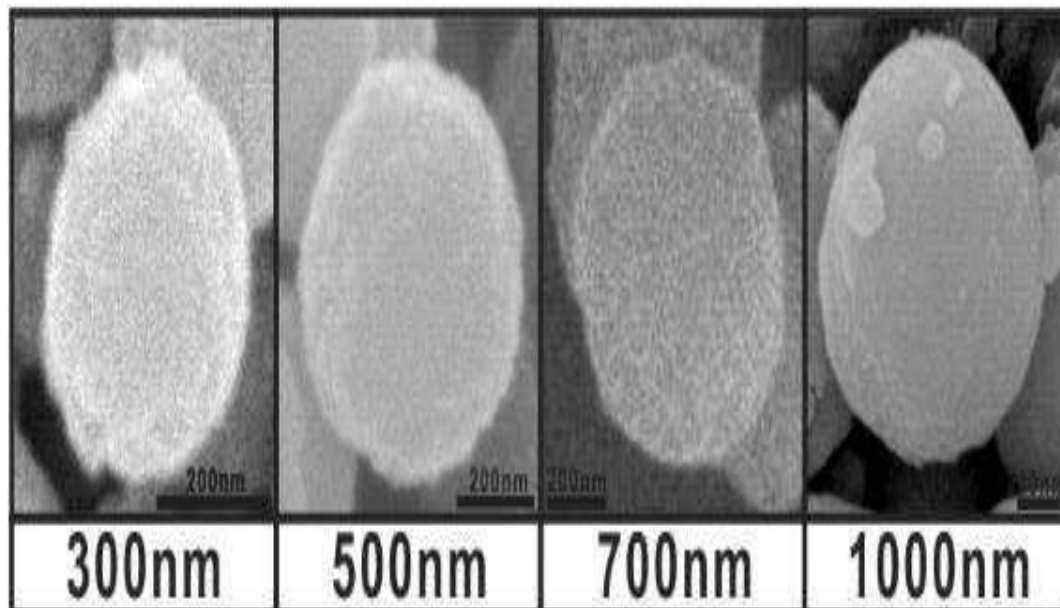
도면5



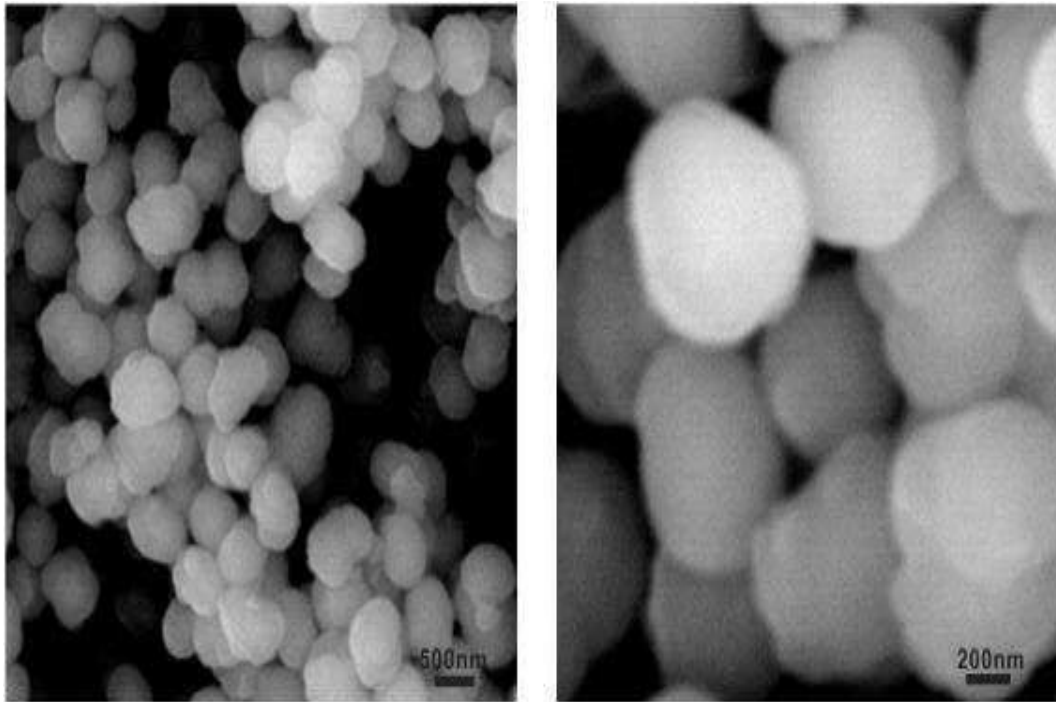
도면6



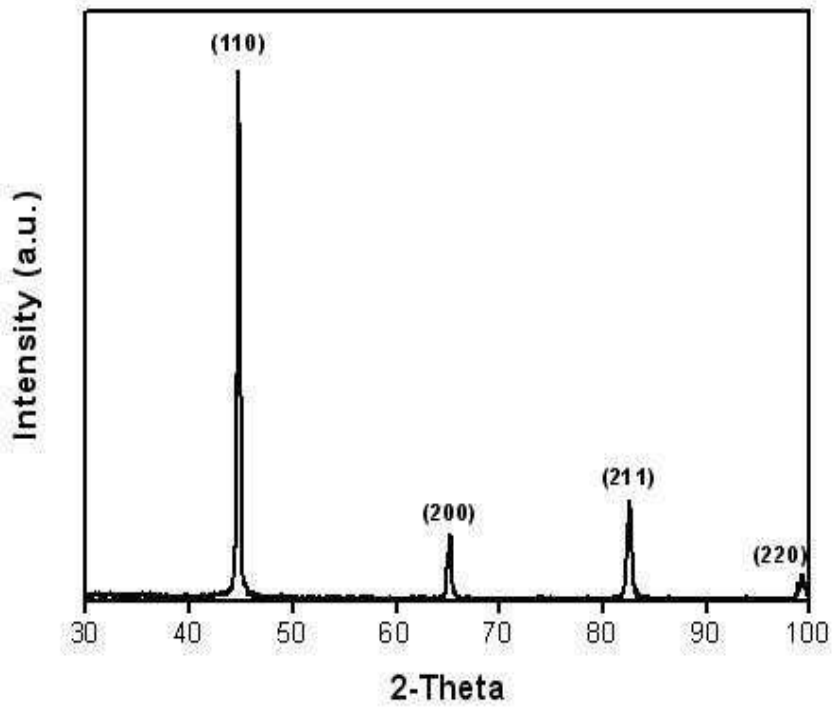
도면7



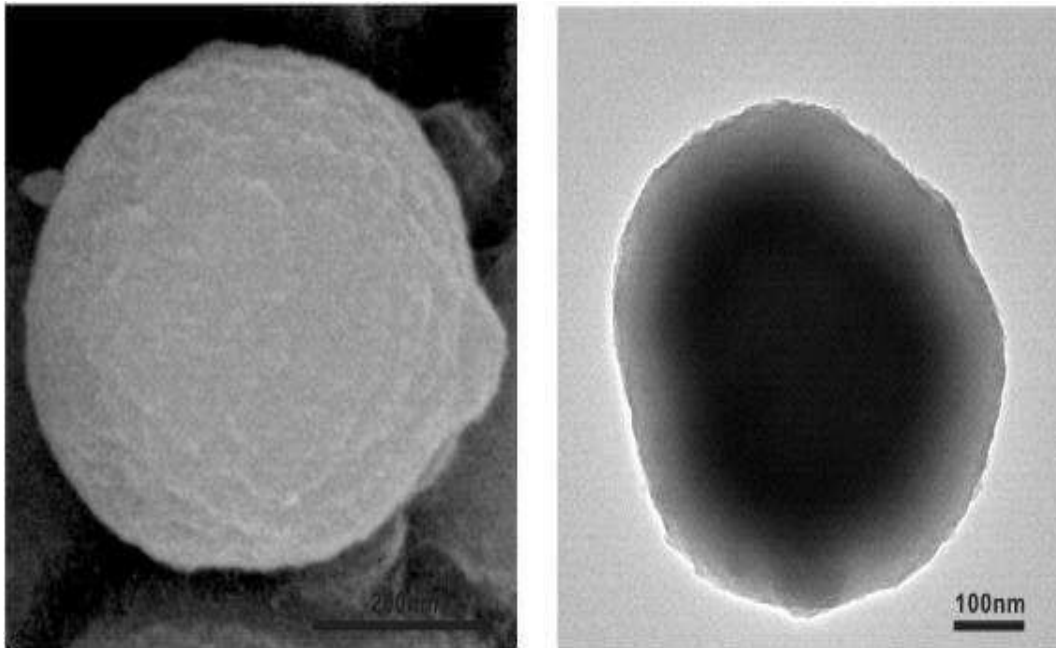
도면8



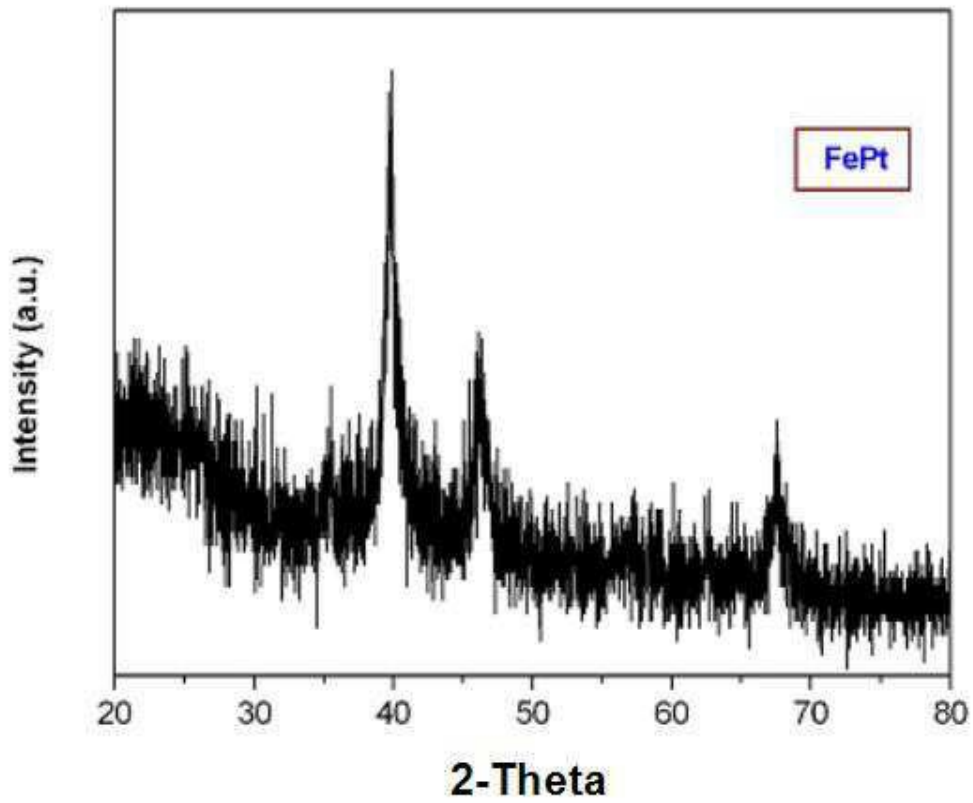
도면9



도면10



도면11



도면12

