



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월09일
 (11) 등록번호 10-1339116
 (24) 등록일자 2013년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
 B82Y 30/00 (2011.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0101302
 (22) 출원일자 2011년10월05일
 심사청구일자 2011년10월05일
 (65) 공개번호 10-2013-0036998
 (43) 공개일자 2013년04월15일
 (56) 선행기술조사문헌
 Sung-Hee Jung et al. Applied Radiation and Isotopes. 2010, Vol. 68, pp. 1025-1029*
 Hai-Long Jiang et al. Journal of Materials Chemistry. 28 September 2011, Vol. 21, Number 36, pp. 13705-13725*
 KR1020100034499 A
 US20100150828 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국원자력연구원
 대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동)
 (72) 발명자
 정성희
 대전광역시 유성구 구죽로 16, 111동 1506호 (송강동, 한마을아파트)
 최성호
 대전광역시 유성구 유성대로 1646 (전민동, 한남대대덕밸리캠퍼스)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 박종철

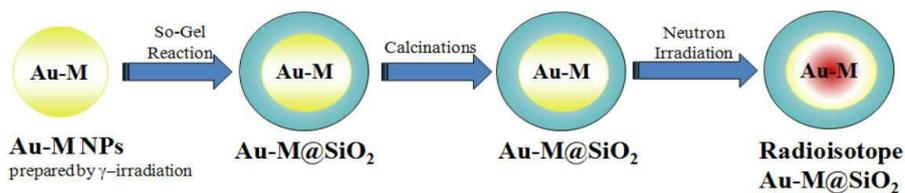
(54) 발명의 명칭 **코어-셸 구조의 이핵종 방사성 동위원소 나노입자 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 코어-셸 구조의 이핵종 방사성 동위원소 나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것으로 더욱 구체적으로는 ^{198}Au , ^{63}Ni , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{64}Cu , ^{60}Co , ^{192}Ir 및 ^{103}Pd 로 이루어지는 균으로부터 선택되는 서로 다른 2종의 입자를 코어로 하고, SiO_2 가 상기 코어를 둘러싸는 코어-셸 구조를 갖는 이핵종 방사성 동위원소 나노입자와 이의 제조방법에 대한 것이다.

본 발명에서 제조된 코어-셸 구조의 이핵종 방사성 동위원소 나노입자는 고온 및/또는 고압과 같은 극한의 조건에서 가동되는 공정 내부에 존재하는 다상(multi phase)의 유체의 유동에서 상비율에 대한 정보를 통해 체적비 변화의 감지 또는 수자원의 거동특성 평가를 위한 추적자로 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

문진호

대전광역시 동구 용운로 80, 317동 606호 (용운동,
용방마을아파트)

김종범

대전광역시 유성구 가정로 306-6, 타운하우스
5-105 (도룡동)

정진혁

대전광역시 서구 변동서로28번길 133-3 (변동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 57121-11

부처명 교육과학기술부

연구사업명 방사선기술개발사업(원자력연구개발사업)

연구과제명 감마선이용 대형산업공정 영상진단기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한국원자력연구원

연구기간 2011.03.01 ~ 2012.02.29

특허청구의 범위

청구항 1

¹⁹⁸Au, ⁶³Ni, ^{110m}Ag, ⁶⁴Cu, ⁶⁰Co, ¹⁹²Ir 및 ¹⁰³Pd로 이루어지는 균으로부터 선택되는 서로 다른 2종의 입자를 코어로 하고, SiO₂가 상기 코어를 둘러싸는 코어-셸 구조를 갖는 이핵종 방사성 동위원소 나노입자를 포함하는 추적자를 다상 유체에 도입한 후,

상기 다상 유체를 통과하면서 감쇠된 2종의 방사성 동위원소 각각으로부터 나오는 방사선 검출량을 측정하는 단계를 포함하는 다상 유체의 분석방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이핵종 방사성 동위원소 나노입자의 코어는 ¹⁹⁸Au와 ¹⁹⁸Au를 제외한 나머지 균으로부터 선택되는 어느 하나의 입자의 조합인 것을 특징으로 하는 다상 유체의 분석방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 코어를 구성하는 2종의 입자는 서로 구별되는 방사선을 방출하는 것을 특징으로 하는 다상 유체의 분석방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다상 유체는 이상(dual phases) 또는 삼상 유체인 것을 특징으로 하는 다상 유체의 분석방법.

청구항 5

¹⁹⁸Au, ⁶³Ni, ^{110m}Ag, ⁶⁴Cu, ⁶⁰Co, ¹⁹²Ir 및 ¹⁰³Pd로 이루어지는 균으로부터 선택되는 서로 다른 2종의 입자를 코어로 하고, SiO₂가 상기 코어를 둘러싸는 코어-셸 구조를 갖는 이핵종 방사성 동위원소 나노입자를 포함하는 추적자를 다상 유체에 도입하고, 상기 다상 유체를 통과하면서 감쇠된 2종의 방사성 동위원소 각각으로부터 나오는 방사선 검출량을 측정하는 단계(단계 1);

서로 다른 2종의 방사선 에너지에 대한, 다상(multi phase) 유체를 구성하는 각 성분의 감쇠계수를 도출하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 도출된 감쇠계수를 하기 수학적 식 1에 적용하여 다상 유체의 조성비를 도출하는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 도출된 다상 유체의 조성비로부터 다상 유체를 구성하는 각 성분의 체적비를 도출하는 단계(단계 4)를 포함하는 다상 유체의 체적비를 도출하는 방법.

<수학적 식 1>

$$I_m(e) = I_v(e) \exp\left[-\sum_{i=1}^3 \alpha_i \mu_i(e) d\right]$$

(상기 수학적 식 1에 있어서, $I_0(e)$ 는 2종의 방사선 에너지가 조사되기 전의 방사선 검출량이고,
 μ_i 는 다상 유체 중, 성분 i 의 선형감쇠계수이고,
 a_i 는 방사선 에너지 e 의 흡수에 의한 성분 i 의 조성비를 나타내고,
 d 는 방사성동위원소와 계측센서 간의 거리를 나타내고,
 $I_m(e)$ 는 다상 유체에서의 방사선 에너지 e 의 검출량이다.)

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 다상 유체는 이상(dual phases) 또는 삼상 유체인 것을 특징으로 하는 다상 유체의 체적비를 도출하는 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 코어-셸 구조의 이핵종 방사성 동위원소 나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 방사성 동위원소는 외부에서 가해지는 압력, 온도, 화학적 처리 등과 관계없이 원자핵 스스로 방사선을 방출하여 다른 종류의 원자핵으로 변환하는 물질을 말한다. 일반적으로 이용되는 방사성 동위원소는 ^{198}Au , ^{63}Ni , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{64}Cu , ^{60}Co , ^{192}Ir , ^{103}Pd 등이 있다.

[0003] 산업적 활용분야에서 개봉 방사성 동위원소는 보통 추적자(tracer)로 사용된다. 즉, 방사성 동위원소로부터 방출되는 방사선을 측정기로 추적함으로써 물질의 거동을 파악할 수 있게 된다. γ 선은 전기를 띄지 않고 질량도 없기 때문에 물질과의 상호작용이 약해 물질을 통과할 때 에너지 손실이 다른 방사선과 대비하여 우수하다는 장점이 있다. 특히, 방사성 나노입자에서 방출되는 강력한 투과력을 갖는 γ 선은 유체의 용기 벽을 투과하여 유체 내 존재하는 검출대상을 용이하게 검출할 수 있다.

[0004] 일반적으로 금속나노입자를 제조방법은 전기폭발법, 나트륨/할로겐화물 화염 캡슐화기술, 화학환원법, 전기환원법 등이 보고되어 있다. 그러나 이러한 방법으로 제조된 금속나노입자는 입자의 입도가 고르지 않으며, 실온에서 대량 생산이 어려운 단점이 있다. 한편, 방사선 환원법은 금속이온 용액에 방사선을 조사하여 수용액 상에서 발생하는 자유라디칼을 이용하여 금속나노입자를 생성시키는 방법으로서 부반응이 발생하지 않으며 실온에서 대량 생산이 가능하다는 장점이 있다. 예를 들면 참고문헌 1을 통해 S.-H.Choi 등은 방사선 환원법을 이용하여 귀금속 나노입자를 제조하고 이를 촉매로 이용하는 것에 대해 보고하고 있다. 또한 S.-H.Choi 등은 나노입자에 중성자를 조사시켜 방사화시키는 연구를 수행한 바 있다. 또한 참고문헌 2을 통해 S.-D.Oh 등은 귀금속 나노입자

를 카본나노튜브에 담지시켜 연료전지에 사용하려는 연구를 수행하였으며, 본 연구에서 연구자들은 합금 나노입자를 합성하는 연구를 수행하였다.

[0005] 상기 참고문헌 1 및 2의 연구자들은 나노입자를 안정화하기 위하여 콜로이드 안정화제인 계면 활성제나 수용성 고분자, 또는 특정한 담지체에 담지시켜 나노입자를 사용하였다. 그러나 방사성 나노입자를 제조하는 경우 콜로이드 안정화제도 방사화될 우려가 있다. 따라서 방사성 나노입자를 추적자로 이용하기 위해서는 콜로이드 안정화제의 사용을 최소화하거나 사용 후 완전히 제거하는 것이 요구된다. 그러나 금속나노입자 제조과정에서 콜로이드 안정화제를 제거하는 경우 입자의 표면적대비 질량이 매우 낮아 나노입자 간 응집이 발생하고 그 결과 나노입자가 성장하게 되어 연구대상의 유동담지를 위한 추적자로서의 역할을 수행할 수 없게 된다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 금속나노입자를 중성자 조사에 의해서도 방사화되지 않는 SiO₂로 코팅 처리하는 기술이 보고되어있다(참고문헌 3).

[0006] 한편, 참고문헌 4에서 C.P. Winlove 등은 방사성 동위원소인 요오드-125(¹²⁵I)를 금(Au)나노입자에 결합시키고 천연고분자인 단백질 켈타이드 등과 혼합하여 추적자로 이용하는 연구를 수행하였다. 그러나 이를 고온 및 고압의 산업공정에 적용하는 경우에는 공정 내에서 금나노입자에 결합된 방사성 동위원소 ¹²⁵I가 탈리되는 문제가 있다. 또한, 참고문헌 5에서 A.V.S. Roberts 등은 방사성 동위원소 ¹²⁵I과 ¹⁴C을 안정화제인 폴리비닐피롤리돈에 먼저 착물화시킨 후 화학적 방법을 통해 콜로이드입자를 제조하였다. 참고문헌 6에서 M.K. Pratten 등도 역시 ¹²⁵I을 폴리비닐피롤리돈에 먼저 착물화시키고 이를 다시 콜로이드 금에 착화시켜 바이오 추적자로 이용연구를 수행하였다. 그러나 방사성 동위원소 ¹²⁵I과 ¹⁴C 등은 토양에 흡착될 수 있을 뿐만 아니라, 방출하는 방사선의 에너지가 낮아 산업공정 유동은 물론 토양시료 내에서의 거동을 탐지하는데 어려움이 있다.

[0007] 이에, 본 발명자들은 특히 다상(multi phase) 유동을 대상으로 계측을 수행하는 경우에는 단일 방사성입자에 의한 계측결과는 상비율(phase ratio)에 대한 정보를 제공하지 못하므로 다상(multi phase) 유동에서 상비율에 대한 정보를 입수하여 체적비를 계산할 수 있도록 종류가 다른 2종의 원소를 코어로 하고 SiO₂로 코팅된 코어-셸 구조를 갖는 이핵종 방사성 동위원소 나노입자를 제조하고 이를 유체의 유동 거동을 알아보기 위한 추적자로 적용할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[0008] [참고문헌 1] S.-H. Choi, Y.-P. Zhang, A.Gopalan, K.-P. Lee, H.-D. Kang, Preparation of Catalytically Efficient Precious Metallic Colloids by γ -Irradiation and Characterization, Colloids Surfaces A, 256, 165-170 (2005).

[0009] [참고문헌 2] S.-D. Oh, B.-K. So, S.-H. Choi, A.Gopalan, K.-P. Lee, K. R. Yoon, I. S. Choi, Dispersing of Ag, Pd, and Pt-Ru alloy nanoparticles on single-walled carbon nanotubes by γ -irradiation" Mater. Lett., 59, 1121-1124 (2005).

[0010] [참고문헌 3] KR 10-2010-0034499 A 2010.04.01, 4쪽, 19-24줄

[0011] [참고문헌 4] C.P. Winlove, J. Davis, A. Iacovides, A. Chabanel, Radioactive Gold Colloid as a Tracer of Macromolecules Transport, Biotechnology, 18, 569-578 (1981).

[0012] [참고문헌 5] A.V.S. Roberts, K.E. Williams, and J.B. Lloyd, "The Pinocytosis of ¹²⁵I-Labelled Poly(vinylpyrrolidone), [¹⁴C]Sucrose and Colloidal [¹⁹⁸Au]Gold by Rat Yolk Sac Cultured in vitro, Biochem. J. 168, 239-244 (1977).

[0013] [참고문헌 6] M.K. Pratten, and J.B. Lloyd, Effects of Temperature, Metabolic Inhibitors and Some Other Factors on Fluid-Phase and Adsorptive Pinocytosis by Rat Peritoneal Macrophages, Biochem. J., 180, 567-571 (1979).

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 목적은 다상(multi phase) 유체의 유동의 상비율 측정을 통한 체적비 변화를 감지할 수 있는 추적자로 사용할 수 있는 안정한 코어-셸 구조의 이핵종 방사성 동위원소 나노입자를 제공하는 데 있다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 코어-셸 구조의 이핵종 방사성 동위원소 나노입자의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기의 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 ¹⁹⁸Au, ⁶³Ni, ^{110m}Ag, ⁶⁴Cu, ⁶⁰Co, ¹⁹²Ir 및 ¹⁰³Pd로 이루어지는 균으로부터 선택되는 서로 다른 2종의 입자를 코어로 하고, SiO₂가 상기 코어를 둘러싸는 코어-셸 구조를 갖는 이핵종 방사성 동위원소 나노입자를 제공한다.
- [0017] 또한 본 발명은 Au, Ni, Ag, Cu, Co, Ir 및 Pd로 이루어지는 균으로부터 선택되는 서로 다른 2종의 원자를 물에 분산시키고 콜로이드 안정화제로 안정화시켜 이핵종 나노입자의 코어를 제조하는 단계(단계 1);
- [0018] 단계 1에서 제조된 나노입자 코어에 SiO₂를 수 회 반복 코팅하여 코어-셸 구조를 갖는 나노입자를 제조하는 단계(단계 2);
- [0019] 단계 2에서 제조된 나노입자를 소결하여 코어-셸 구조 내부에 잔존하는 콜로이드 안정화제를 제거하는 단계(단계 3); 및
- [0020] 단계 3에서 제조된 코어-셸 구조를 갖는 나노입자에 중성자를 조사하여 코어 내 나노입자를 방사화시키는 단계(단계 4);
- [0021] 를 포함하는 코어-셸 구조를 갖는 이핵종 방사성 동위원소 나노입자 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따른 코어-셸 구조를 갖는 이핵종 방사성 동위원소 나노입자는 서로 다른 2종의 원소를 하나의 코어로 만듦으로써 단일나노입자에 비하여 쉽게 산화되거나 나노입자끼리 뭉치는 현상을 방지할 수 있어 높은 안정성을 줄 수 있다. 또한, 종류가 다른 이종의 특성감마선을 방출하여 고온 및/또는 고압과 같은 극한의 조건에서 가동되는 다상(multi phase)의 공정 내부에 존재하는 유체의 유동 탐지 및 상비율 측정을 통한 체적비 변화 감지 또는 수자원의 거동특성 평가에 있어서 추적자로 사용될 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 코어-셸 구조를 갖는 이핵종 방사성 동위원소 나노입자는 나노입자를 중성자 조사에도 방사화되지 않는 SiO₂로 코팅함으로써 콜로이드 안정화제 제거로 인한 나노입자의 응집을 방지할 수 있다. 또한, 콜로이드 안정화제를 제거하는 공정을 포함하여 나노입자를 방사화시킬 경우에 잔존하는 콜로이드 안정화제도 함께 방사화될 가능성을 감소시킴으로써 방사성 동위원소로부터 발생하는 방사선으로부터 얻을 수 있는 정보의 양과 질을 보장할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 코어-셸 구조의 이핵종 방사성 동위원소 나노입자의 제조과정을 나타낸 개략도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone)으로 안정화된 Au-Ag 코어 나노입자의 투과전자현미경(TEM)을 통해 얻은 이미지이다 (코어 나노입자 Au와 Ag의 몰 비율=1:1).
- 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 코어-셸 구조의 이핵종 방사성 동위원소 나노입자 Au-Ag@SiO₂의 투과전자현미경(TEM)을 통해 얻은 이미지이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone)으로 안정화된 Au-Ni 코어 나노입자의 투과전자현미경(TEM)을 통해 얻은 이미지이다 (코어 나노입자 Au와 Ni의 몰 비율=1:1).

도 5는 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조된 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone)으로 안정화된 Au-Co 코어 나노입자의 투과전자현미경(TEM)을 통해 얻은 이미지이다 (코어 나노입자 Au와 Co의 몰 비율=1:1).

도 6은 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone)으로 안정화된 Au-Cu 코어 나노입자의 투과전자현미경(TEM)을 통해 얻은 이미지이다 (코어 나노입자 Au와 Cu의 몰 비율=1:1).

도 7은 본 발명에 따른 실시예 5에서 제조된 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone)으로 안정화된 Au-Ir 코어 나노입자의 투과전자현미경(TEM)을 통해 얻은 이미지이다 (코어 나노입자 Au와 Ir의 몰 비율=1:1).

도 8은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone)으로 안정화된 Au-Ag 코어 나노입자의 에너지분산형분석기(EDS) 측정 결과이다 (코어 나노입자 Au와 Ag의 몰 비율=1:1).

도 9는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 코어-셸 구조의 이핵종 방사성 동위원소 나노입자 Au-Ag@SiO₂의 에너지분산형분석기(EDS) 측정 결과이다.

도 10은 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone)으로 안정화된 Au-Ni 코어 나노입자의 에너지분산형분석기(EDS) 측정 결과이다 (코어 나노입자 Au와 Ni의 몰 비율=1:1).

도 11은 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조된 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone)으로 안정화된 Au-Co 코어 나노입자의 에너지분산형분석기(EDS) 측정 결과이다 (코어 나노입자 Au와 Co의 몰 비율=1:1).

도 12는 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone)으로 안정화된 Au-Cu 코어 나노입자의 에너지분산형분석기(EDS) 측정 결과이다 (코어 나노입자 Au와 Cu의 몰 비율=1:1).

도 13은 본 발명에 따른 실시예 5에서 제조된 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone)으로 안정화된 Au-Ir 코어 나노입자의 에너지분산형분석기(EDS) 측정 결과이다 (코어 나노입자 Au와 Ir의 몰 비율=1:1).

도 14는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone)으로 안정화된 Au-Ag 코어 나노입자의 입도분포측정기(ELS) 측정 결과이다 (코어 나노입자 Au와 Ag의 몰 비율=1:1, 평균입도(D)=192.4 nm).

도 15는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 코어-셸 구조의 이핵종 방사성 동위원소 Au-Ag@SiO₂의 입도분포측정기(ELS) 측정 결과이다 (평균입도(D)=111.1 nm).

도 16은 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조된 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone)으로 안정화된 Au-Co 코어 나노입자의 입도분포측정기(ELS) 측정 결과이다 (코어 나노입자 Au와 Co의 몰 비율=1:1, 평균입도(D)=107.2 nm).

도 17은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 코어-셸 구조의 이핵종 방사성 동위원소 Au-Ag@SiO₂의 UV-Vis 분광분석기(UV-Visible Spectrophotometer) 측정 결과이다.

도 18은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 코어-셸 구조의 이핵종 방사성 동위원소 Au-Ag@SiO₂의 증성자방사화분석기(NAA) 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0026] 본 발명은 서로 다른 2종의 방사성 동위원소를 코어로 하고, SiO₂가 상기 코어를 둘러싸는 코어-셸 구조를 갖는 이핵종 방사성 동위원소 나노입자를 제공한다.

[0027] 본 발명에 있어서, 상기 서로 다른 2종의 방사성 동위원소는 ¹⁹⁸Au, ⁶³Ni, ^{110m}Ag, ⁶⁴Cu, ⁶⁰Co, ¹⁹²Ir, ¹⁰³Pd 등의 방사성 동위원소 중에서 선택하여 사용할 수 있다. 바람직하게는, 상기 이핵종 방사성 동위원소 나노입자의 코

어는 ¹⁹⁸Au와, ¹⁹⁸Au를 제외한 나머지 균으로부터 선택되는 어느 하나의 입자의 조합을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [0028] 또한, 본 발명은 하기 단계들을 포함하여 구성되는 코어-셸 구조를 갖는 이핵종 방사성 동위원소 나노입자의 제조방법을 제공한다:
- [0029] Au, Ni, Ag, Cu, Co, Ir 및 Pd로 이루어지는 균으로부터 선택되는 서로 다른 2종의 원자를 물에 분산시키고 콜로이드 안정화제로 안정화시켜 이핵종 나노입자의 코어를 제조하는 단계(단계 1);
- [0030] 상기 단계 1에서, 제조된 나노입자 코어에 SiO₂를 수 회 반복 코팅하여 코어-셸 구조를 갖는 나노입자를 제조하는 단계(단계 2);
- [0031] 상기 단계 2에서, 제조된 나노입자를 소결하여 코어-셸 구조 내부에 잔존하는 콜로이드 안정화제를 제거하는 단계(단계 3); 및
- [0032] 상기 단계 3에서, 제조된 코어-셸 구조를 갖는 나노입자에 중성자를 조사하여 코어 내 나노입자를 방사화시키는 단계(단계 4).
- [0033] 이하, 본 발명에 따른 코어-셸 구조를 갖는 이핵종 방사성 동위원소 나노입자의 제조방법을 단계별로 더욱 상세하게 설명한다.
- [0034] 단계 1: 이핵종 나노입자 코어의 제조
- [0035] 본 발명에 따른 상기 단계 1은 서로 다른 2종의 입자를 물에 분산시키고 콜로이드 안정화제로 안정화시켜 이핵종 나노입자의 코어를 제조하는 단계이다.
- [0036] 상기 단계 1에서 사용할 수 있는 나노입자 원료로는 Au, Ni, Ag, Cu, Co, Ir 및 Pd 등으로부터 서로 다른 2종을 선택할 수 있다. 상기 원료는 순수한 것을 그대로 사용하거나 이를 포함하고 있는 화합물을 모두 사용할 수 있다.
- [0037] 상기 단계 1은 또한 콜로이드 안정화제를 사용함으로써 물에 분산된 나노입자간 응집을 차단함으로써 분산효과를 높이고 안정화시킬 수 있다.
- [0038] 따라서, 상기 콜로이드 안정화제는 콜로이드 입자 간 응집을 차단하고 분산효과를 높여 입자의 안정화를 도모할 수 있는 안정화제면 제한 없이 사용될 수 있으나, 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈을 사용할 수 있다.
- [0039] 추가적으로, 본 발명에 따른 상기 단계 1은 2종의 입자들을 포함하는 반응용액을 구성하는 물질들이 산화되는 것을 막기 위하여 질소 퍼징을 수행하여 용액 내에 존재하는 산소를 제거하는 공정을 더 포함할 수 있다.
- [0040] 또한, 상기 단계 1은 상기 콜로이드 용액에 방사선을 조사하여 콜로이드 안정화제, 예를 들면 폴리비닐피롤리돈에 의해 이핵종 나노입자의 안정화효과를 높일 수 있다. 이때 코어의 원료에 따라 방사선을 조사하는 시간과 조사량은 필요에 따라 조절할 수 있다.
- [0041] 단계 2: 코어-셸 구조를 갖는 이핵종 나노입자의 제조
- [0042] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 이핵종 나노입자 코어에 SiO₂를 수 회 반복 코팅하여 코어-셸 구조를 갖는 나노입자를 제조하는 단계이다.
- [0043] 본 단계를 통해 단계 1에서 제조된 나노입자 코어에 SiO₂를 코팅하여 서로 다른 2종의 나노입자를 코어로 하고 SiO₂를 셸로 하는 코어-셸 구조를 갖는 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0044] 구체적으로, 상기 단계 1에서 콜로이드 안정화제로 안정화된 이핵종 나노입자 코어가 분산되어있는 콜로이드 용액 일정량을 취하여 특정 용매, 예를 들면 이소프로판올과 같은 용매에 혼합한 후 소량의 암모니아수를 첨가한

다음, 코어를 둘러싸는 쉘의 성분으로서 SiO₂를 제공할 수 있는 물질을 첨가하여 코어를 코팅할 수 있다. 상기 SiO₂ 제공물질로는 예를 들면 테트라에톡시 오르토실리케이트(tetraethoxy orthosilicate, TEOS) 등을 사용할 수 있다. 이때, SiO₂의 코팅 횟수, 즉 예를 들면 상기 TEOS의 첨가를 수 회 반복함으로써 쉘의 두께를 조절할 수 있다.

- [0045] 단계 3: 콜로이드 안정화제의 제거
- [0046] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 코어-쉘 구조를 갖는 이핵종 나노입자로부터 콜로이드 안정화제를 제거하는 단계이다.
- [0047] 상기 단계 2에 있어서, 콜로이드 안정화제의 제거는 질소흐름하에서 소결시킴으로써 달성될 수 있다. 상기 소결 온도는 사용되는 콜로이드 안정화제의 종류에 따라 조절될 수 있다. 예를 들면, 콜로이드 안정화제로서 폴리비닐피롤리돈을 사용하는 경우에는 500-600 °C로 소결시키는 것이 바람직하다.
- [0048] 소결로 얻어지는 나노입자는 안정화제가 제거된 분말 형태를 갖는다. 콜로이드 안정화제를 그대로 포함하고 있는 코어-쉘 구조의 이핵종 나노입자는 다음 단계에서 나노입자를 방사화하는 경우 잔존하는 콜로이드 안정화제도 함께 방사화될 가능성이 있기 때문에 이를 제거 하는 것이 방사성 동위원소로부터 발생하는 방사선을 검출시 얻을 수 있는 성분의 양과 질을 보장할 수 있다.
- [0049] 단계 4: 코어-쉘 구조를 갖는 이핵종 방사성 동위원소 나노입자의 제조
- [0050] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 4는 단계 3에서 제조된 코어-쉘 구조를 갖는 나노입자를 방사화시키는 단계이다.
- [0051] 상기 방사화는 단계 3을 통해 제조된 코어-쉘 구조를 갖는 이핵종 나노입자를 원자로서 중성자 조사시켜 수행될 수 있다.
- [0052] 상기 단계 4를 통해 방사화된 본 발명의 코어-쉘 구조의 이핵종 나노입자는 각각의 핵종이 방출하는 특성 방사선을 방출시킴으로써 다양한 용도에 사용될 수 있다.
- [0053] 나아가, 본 발명은 고온 및/또는 고압과 같은 극한의 조건에서 가동되는 다상(multi phase)의 공정 내부에 존재하는 유체의 유동 탐지 또는 수자원의 거동특성 평가에 있어서 추적자로 사용할 수 있는 코어-쉘 구조의 이핵종 방사성 동위원소 나노입자를 제공한다.
- [0054] 본 발명에 따른 나노입자는 단일핵종 나노입자와는 달리 서로 다른 종류의 이핵종 방사성 동위원소를 코어의 구성요소로 하는 결과, 종류가 다른 이종의 특성감마선을 방출할 수 있다. 따라서 접근이 용이하지 않은 고온 및 고압의 산업공정, 특히 공정 내부에 존재하는 다상의 유체의 유동에 관한 정보를 분석함으로써 각각의 상비율을 측정할 수 있다. 또한 다상의 유체의 상비율에 대한 정보를 통해 체적비를 계산할 수 있다.
- [0055] 일반적으로, 물질의 방사선에 대한 감쇠계수는 방사선의 에너지에 따라 변한다. 다른 세기의 감마선을 방출하는 두 종류의 방사선원을 이용한다면 혼합물을 구성하는 상비율을 구할 수 있다. 두 종류의 감마선 에너지 흡수에 의한 유체 조성비(α_i)는 아래의 식에 의해 계산될 수 있다.

수학식 1

$$I_m(e) = I_v(e) \exp\left[-\sum_{i=1}^3 \alpha_i \mu_i(e) d\right]$$

[0056]

[0057] 상기 수학적 식 1에서 $I_v(e)$ 는 시스템의 초기값으로 시스템이 빈 상태에서의 방사선 검출량이다. 또한, μ_i 는 다상 (multi phase)에 대한 선형감쇠계수를 나타낸다. 예를 들면, 물(water), 기름(oil), 가스(gas)로 구성된 다상의 유체의 각 상에서 감쇠계수의 차이가 큰 두 개의 감마선 에너지 e_1 과 e_2 를 선택하면, 두 개의 수식을 얻을 수 있다. 혼합물에서 총 상분율의 합은 1이므로 이를 통해 세 번째 수식을 얻을 수 있다.

[0058] 본 발명을 통해 얻어진 코어-셸 구조를 갖는 이핵종 방사성 동위원소 나노입자가 다상의 유체의 유동에서 추적자로 이용될 경우 코어가 서로 다른 종류의 방사성 동위원소로 구성되어 두 개의 감마선 에너지 즉, $^{198}\text{Au}(e_1)$ 와 $^{110\text{m}}\text{Ag}(e_2)$ 를 선택하여 두 개의 수식을 얻을 수 있다. 세 번째 수식은 혼합물에서 총 상분율의 합이 1이됨을 통해 얻을 수 있다.

[0059] 상기 예를 참고하면, 물(water), 기름(oil), 가스(gas)로 구성된 다상의 유체에서 두 개의 감마선 에너지 e_1 과 e_2 를 선택하여 수학적 식 1을 통해 얻은 세 개의 수식은 아래 수학적 식 2와 같이 표현될 수 있다.

수학적 식 2

$$\begin{bmatrix} R_w(e_1) & R_o(e_1) & R_g(e_1) \\ R_w(e_2) & R_o(e_2) & R_g(e_2) \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_w \\ \alpha_o \\ \alpha_g \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_m(e_1) \\ R_m(e_2) \\ 1 \end{bmatrix}$$

[0060]

[0061] 상기 수학적 식 2에서 R_w , R_o , R_g 및 R_m 은 두 개의 감마선 에너지 e_1 과 e_2 에서 각각 물(water), 기름(oil), 가스(gas) 및 혼합물(mixture)에 대한 방사선 검출량의 로그값이다. 여기서 계산에 필요한 R_w , R_o , R_g 은 시스템을 각 해당 상으로 100 % 채운 후 측정하는 보정과정을 통하여 구한다. 실제 측정실험에서 감마선 에너지 $R_m(e_1)$ 와 $R_m(e_2)$ 를 얻어 이를 상기 수학적 식 2에 적용하게 되면 각 상의 분율인 α_w , α_o , α_g 를 구할 수 있다.

[0062] 상기의 예를 본 발명에 적용하면, 코어-셸 구조를 갖는 이핵종 방사성 동위원소 나노입자를 이용하여 다상의 유체의 유동의 상비율에 대한 정보를 입수하기 위하여 다음의 조건에서 감마선 에너지를 측정한다. 우선 초기값으로 비어있는 시스템에서의 방사선 검출량 $I_v(e)$ 을 측정 한 후, ^{198}Au 와 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ 가 코어로 구성되어 있는 코어-셸 구조의 나노입자를 물이 100 % 로 구성된 시스템, 기름이 100%로 구성된 시스템, 가스가 100%로 구성된 시스템 및 혼합물로 구성된 시스템에서 방출되는 각각의 ^{198}Au 와 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ 감마선 에너지를 측정 한 값의 로그값을 상기 수학적 식 2에 적용하여 혼합물로 구성된 시스템의 물분율(α_w), 기름분율(α_o), 가스분율(α_g)를 구할 수 있다. 이로부터, 다상의 유체를 구성하는 각각의 유체의 체적비를 얻을 수 있게된다.

[0063] 이하, 본 발명을 통해 상세히 설명한다. 단 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0064] <실시예 1>

[0065] 단계 1, 방사선 환원법에 의한 이핵종 나노입자 코어의 제조

[0066] Au와 Ag의 몰비가 1:1이 되도록 각각 0.19 mmol의 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.078 g)와 AgNO_3 (0.033 g)을 3차 증류수(376 ml)에 분산시켰다. $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와 AgNO_3 를 분산시킨 용액에 콜로이드 안정화제인 폴리비닐피롤리돈(1 g)과 이소프

로판올(24 ml)를 첨가하여 혼합하였다. 상기의 반응용액을 30분간 질소 퍼징을 수행하여 수용액에 존재하는 산소를 제거한 후, $^{60}\text{Co-}\gamma$ 를 3시간 조사하였다. 이때 방사선의 총 조사량이 30kGy가 되도록 하였다. 반응 전 반응용액의 색깔이 노란색이었으며, 조사 후 색깔은 자주색으로 변화하여 폴리비닐피롤리돈으로 안정화된 Au-Ag 나노입자를 제조할 수 있었다.

- [0067] 단계 2, 졸-겔 방법에 의한 코어-셸 구조를 갖는 이핵종 나노입자의 제조
- [0068] 상기 단계 1에서 제조된 폴리비닐피롤리돈으로 안정화된 Au-Ag 나노입자 코어가 분산되어있는 콜로이드 용액(4 ml)을 이소프로판올(20 ml)에 혼합한 후, 30 중량% 암모니아수(0.5 ml) 반응용기에 첨가한 다음, 테트라에톡시 오르토실리ケート(tetraethoxy orthosilicate, TEOS)(10 mmol)을 첨가하여 실온에서 2시간 동안 반응시켰다. Au-Ag를 코어로 하고 SiO_2 를 셸로 하는 나노입자(Au-Ag@SiO_2)를 제조하였다.
- [0069] 단계 3, 콜로이드 안정화제의 제거
- [0070] 상기 단계 2에서 제조된 나노입자 Au-Ag@SiO_2 를 질소흐름하에서 500 °C로 소결하여 콜로이드 안정화제인 폴리비닐피롤리돈을 완전히 제거하였다.
- [0071] 단계 4, 코어-셸 구조를 갖는 이핵종 방사성 동위원소 나노입자의 제조
- [0072] 상기 단계 3에서 제조된 나노입자 Au-Ag@SiO_2 (20 mg)을 한국원자력연구원의 연구용 원자로(하나로, 중성자 조사량: 2.8×10^{13} /cm²s)에서 중성자를 조사시켜 Au-Ag를 코어로 하고 SiO_2 를 셸로 하는 방사성 동위원소 나노입자 ($^{198}\text{Au}-^{110m}\text{Ag@SiO}_2$)를 제조하였다.
- [0073] <실시예 2>
- [0074] 단계 1에서 나노입자 코어의 핵종으로 Ag대신 Ni를 사용하고 Au:Ni의 몰 비율이 1:1이 되도록 각각 0.19 mmol의 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.078 g)와 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.055 g)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Au-Ni를 코어로 하고 SiO_2 를 셸로 하는 방사성 동위원소 나노입자를 제조하였다.
- [0075] <실시예 3>
- [0076] 단계 1에서 나노입자 코어의 핵종으로 Ag대신 Co를 사용하고 Au:Co의 몰 비율이 1:1이 되도록 각각 0.19 mmol의 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.078 g)와 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.045 g)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Au-Co를 코어로 하고 SiO_2 를 셸로 하는 방사성 동위원소 나노입자를 제조하였다.
- [0077] <실시예 4>
- [0078] 단계 1에서 나노입자 코어의 핵종으로 Ag대신 Cu를 사용하고 Au:Cu의 몰 비율이 1:1이 되도록 각각 0.19 mmol의 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.078 g)와 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.032 g)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Au-Cu를 코어로 하고 SiO_2 를 셸로 하는 방사성 동위원소 나노입자를 제조하였다.
- [0079] <실시예 5>
- [0080] 단계 1에서 나노입자 코어의 핵종으로 Ag대신 Ir을 사용하고 Au:Ir의 몰 비율이 1:1이 되도록 각각 0.19 mmol의 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.078 g)와 $\text{IrCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.063 g)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Au-Ir을 코

어로 하고 SiO₂를 쉘로 하는 방사성 동위원소 나노입자를 제조하였다.

[0081] 분석:

[0082] 1. 투과전자현미경(TEM)

[0083] 본 발명에 따른 실시예 1 - 5에서 제조된 나노입자들을 투과전자현미경(JEOL, JEM-2010F, 일본)으로 측정하고 그 결과를 도 2 - 7에 나타내었다. 도 3을 참조하면 본 발명에 의해 제조된 실시예 1의 Au-Ag 이핵종 나노입자는 약 40 nm의 코어와 약 30 nm의 쉘로 구성되어 있음을 알 수 있다 (도 2:실시예 1, 도 3:실시예 1, 도 4:실시예 2, 도 5:실시예 3, 도 6:실시예 4, 도 7:실시예 5). 이 측정 결과로부터 코어-쉘 나노입자가 성공적으로 제조됨을 확인할 수 있었다.

[0084] 2. 에너지분산형분석기(EDS)를 이용한 나노입자의 성분분석

[0085] 본 발명에 따른 실시예 1 - 5에서 제조된 코어 나노입자 또는 코어-쉘 나노입자에 대해 에너지분산형분석기(EDS)(JEM-2010F, 일본)로 측정하고 그 결과를 도 8 - 도 13에 나타내었다 (도 8:실시예 1, 도 9:실시예 1, 도 10:실시예 2, 도 11:실시예 3, 도 12:실시예 4, 도 13:실시예 5). 이 측정 결과로부터 코어-쉘 나노입자가 성공적으로 제조됨을 확인할 수 있었다.

[0086] 3. 입도분포측정기(ELS)를 이용한 나노입자의 분석

[0087] 본 발명에 따른 실시예 1, 실시예 3에서 제조된 코어 나노입자 또는 코어-쉘 나노입자에 대해 입도분포측정기(ELS)(ELS-8000, Otsuka Co., 일본)로 측정하고 그 결과를 도 14 - 도 16에 나타내었다 (도 14:실시예 1, 도 15:실시예 1, 도 16:실시예 3). 이 측정 결과로부터 코어-쉘 나노입자가 성공적으로 제조됨을 확인할 수 있었다.

[0088] 4. UV-Vis 분광분석기(UV-Visible Spectrophotometer)을 이용한 코어-쉘 나노입자의 분석

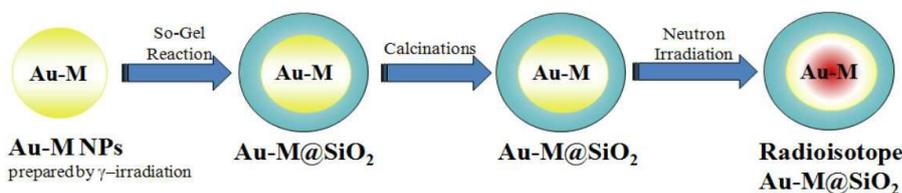
[0089] 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 코어-쉘 나노입자에 대해 UV-Vis 분광분석기(UV-Visible Spectrophotometer)(Shimadzu UV-3101PC digital spectrophotometer, Kyoto, 일본)로 측정하고 그 결과를 도 17에 나타내었다. 이 측정 결과로부터 코어-쉘 나노입자가 성공적으로 제조됨을 확인할 수 있었다.

[0090] 5. 중성자방사화분석기(NAA)을 이용한 코어-쉘 나노입자의 분석

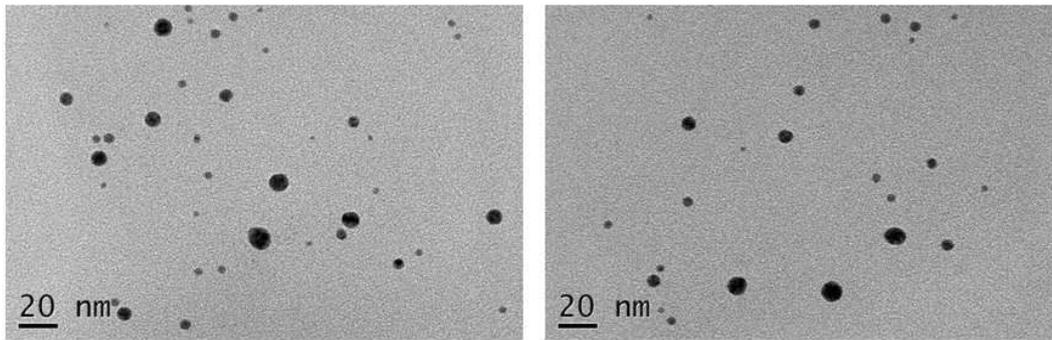
[0091] 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 코어-쉘 나노입자에 대해 중성자방사화분석기(NAA)(HPGe detector, EG&G Ortec, 25% relative efficiency, FWHM 1.85 keV at 1332 keV of ⁶⁰Co)로 측정하고 그 결과를 도 18에 나타내었다. 이 측정 결과로부터 Au와 Ag 이외에 중성자 조사에 따른 방사성 핵종은 생성되지 않았음을 확인할 수 있었다.

도면

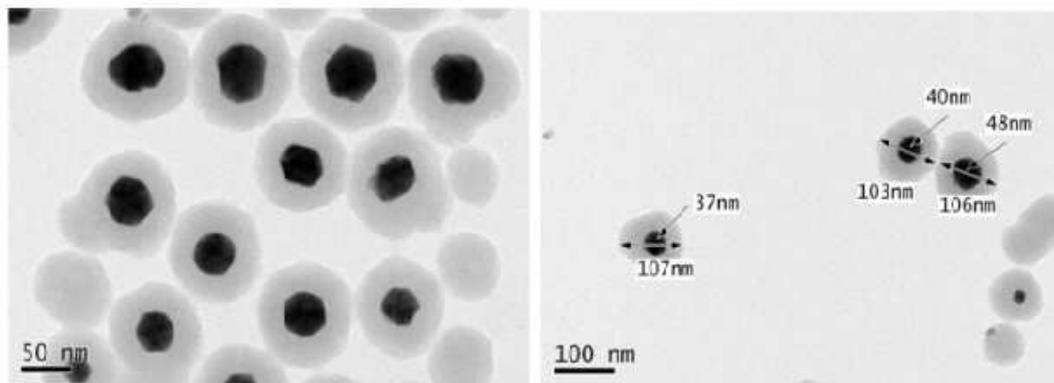
도면1



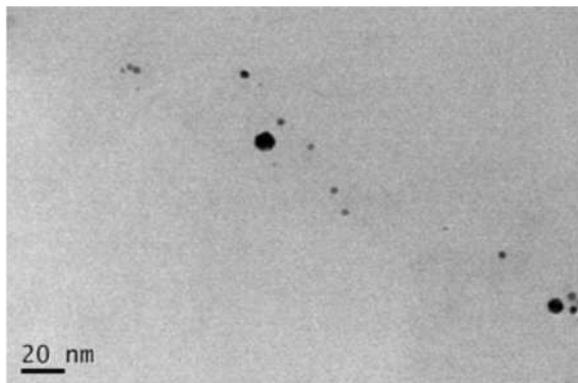
도면2



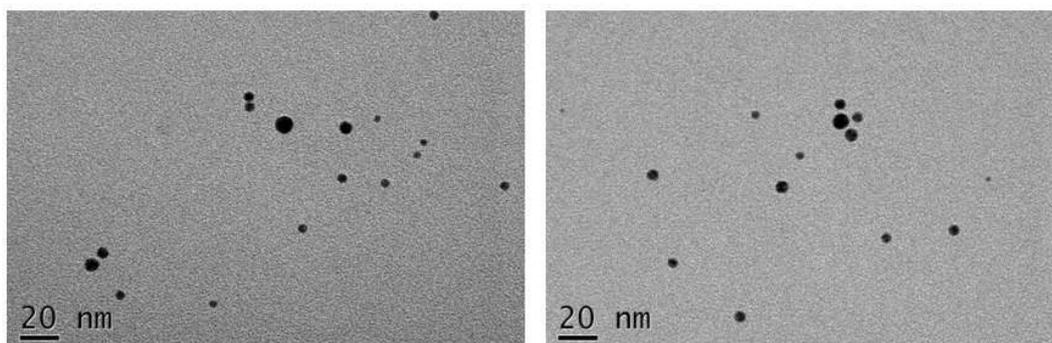
도면3



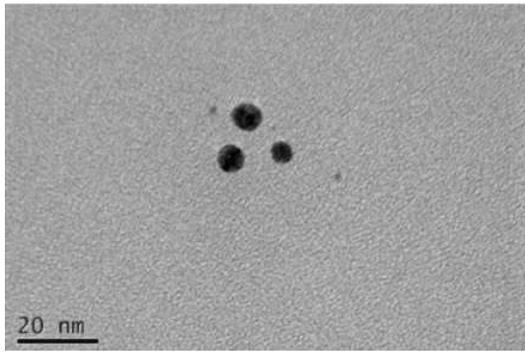
도면4



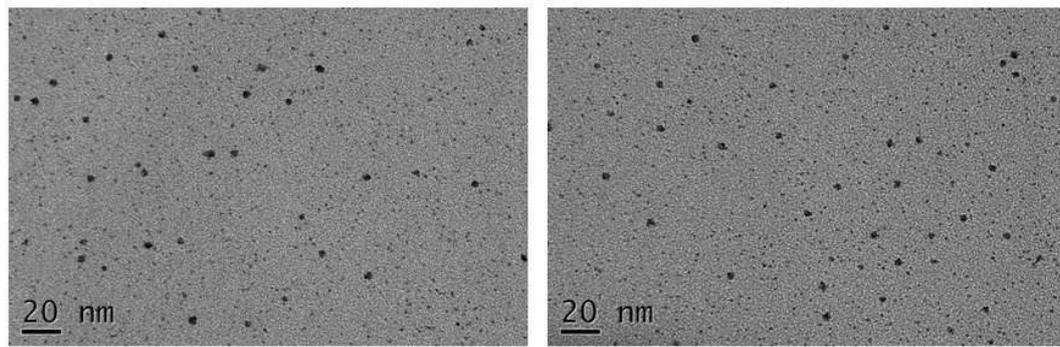
도면5



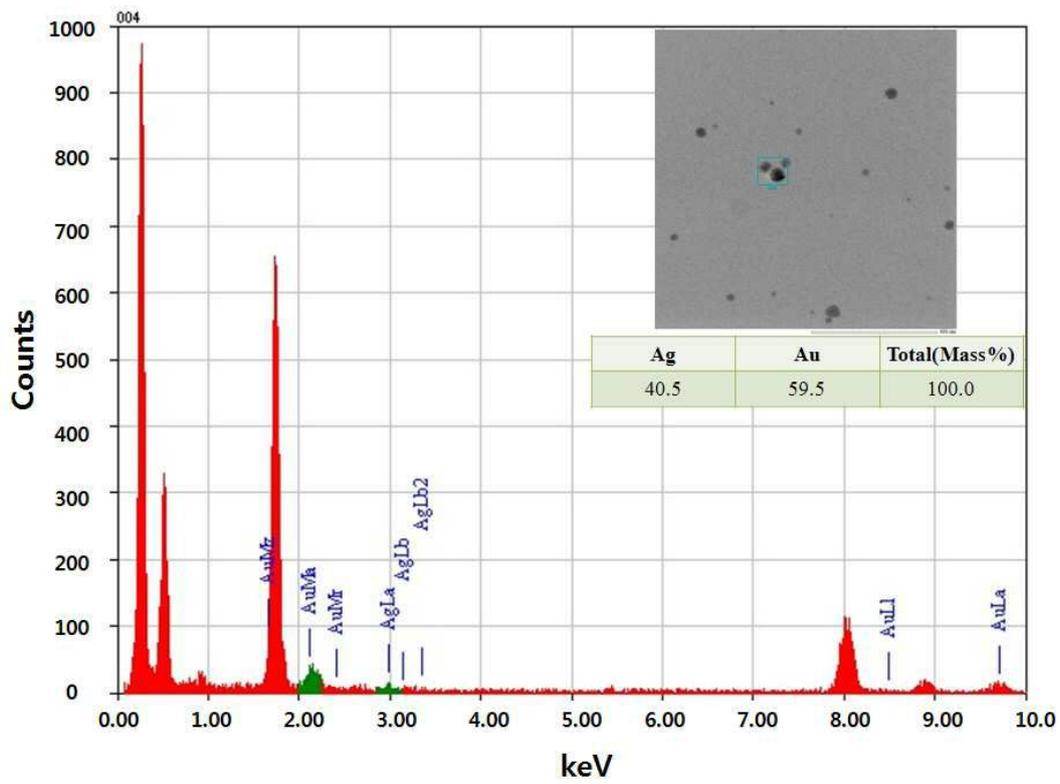
도면6



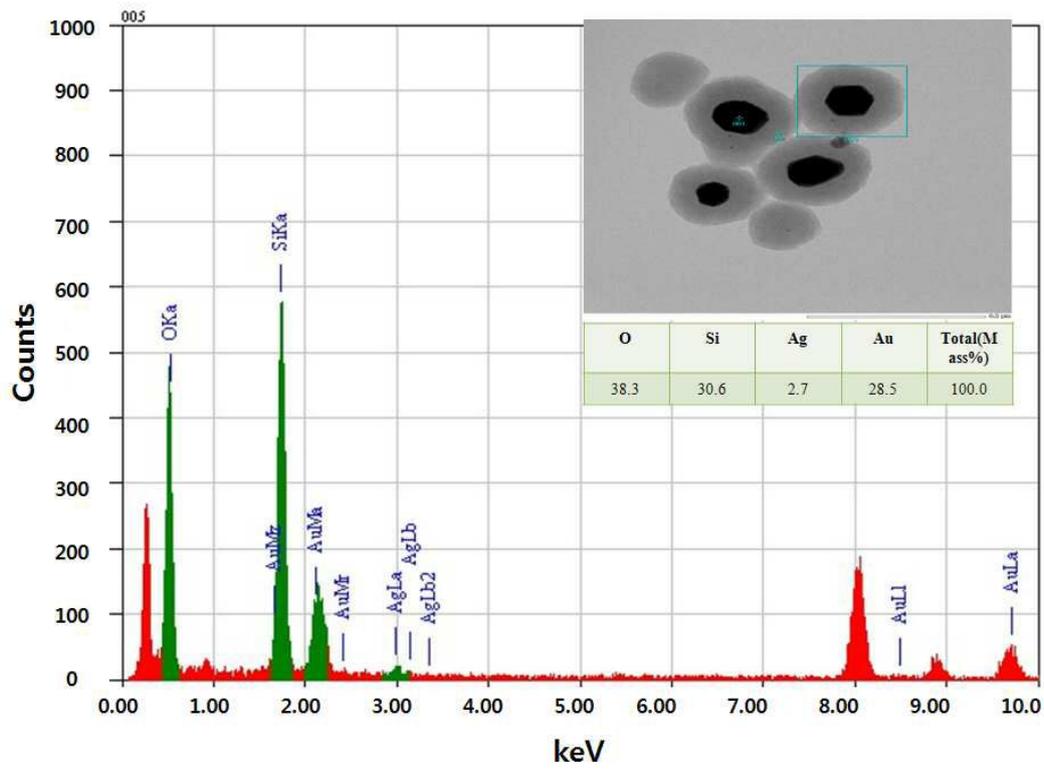
도면7



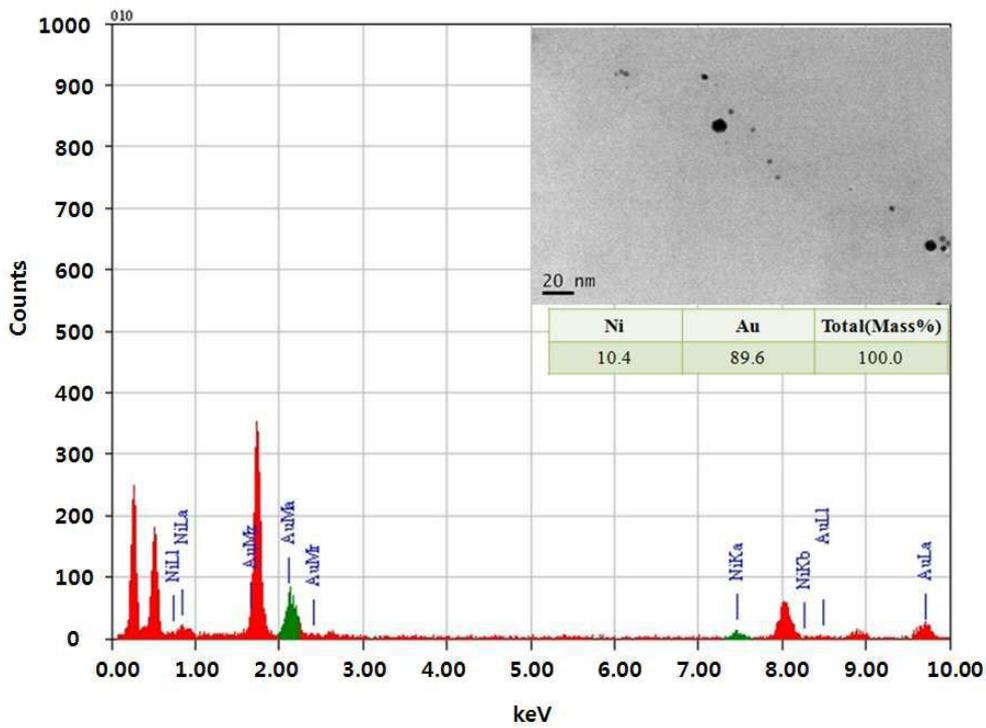
도면8



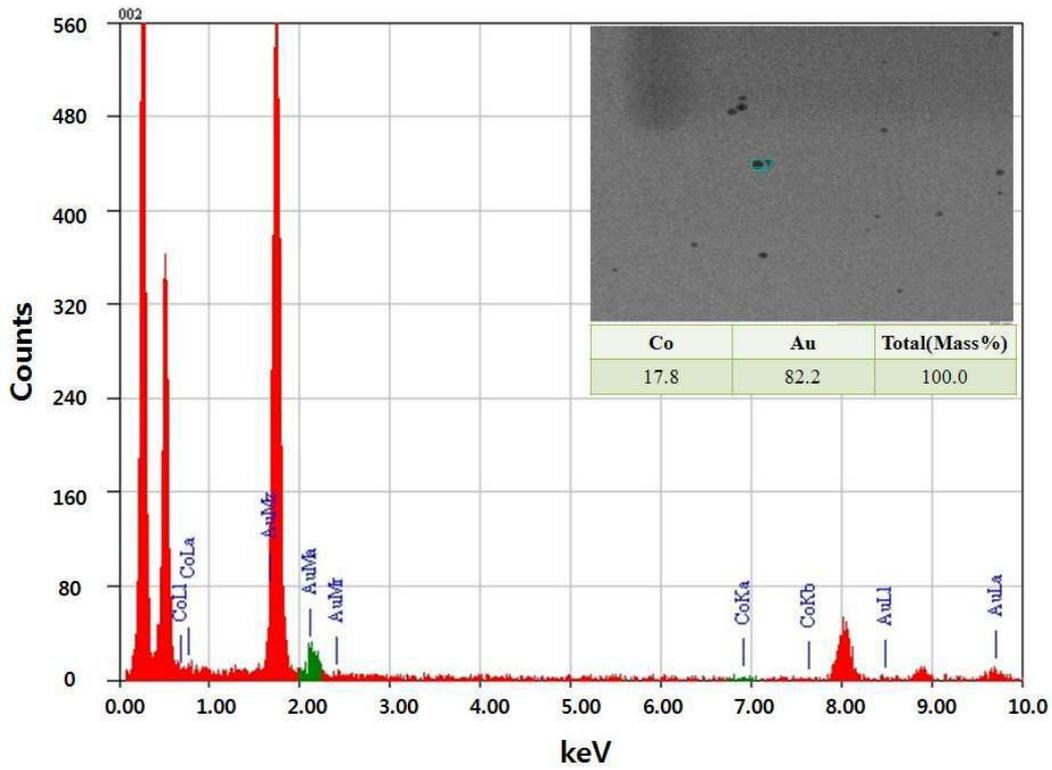
도면9



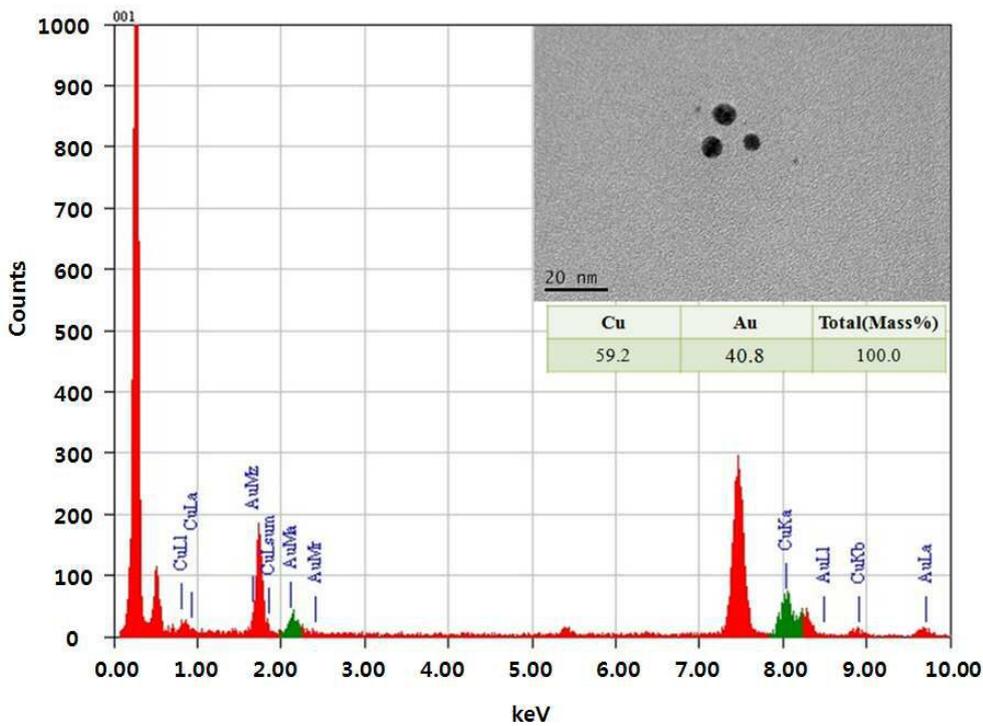
도면10



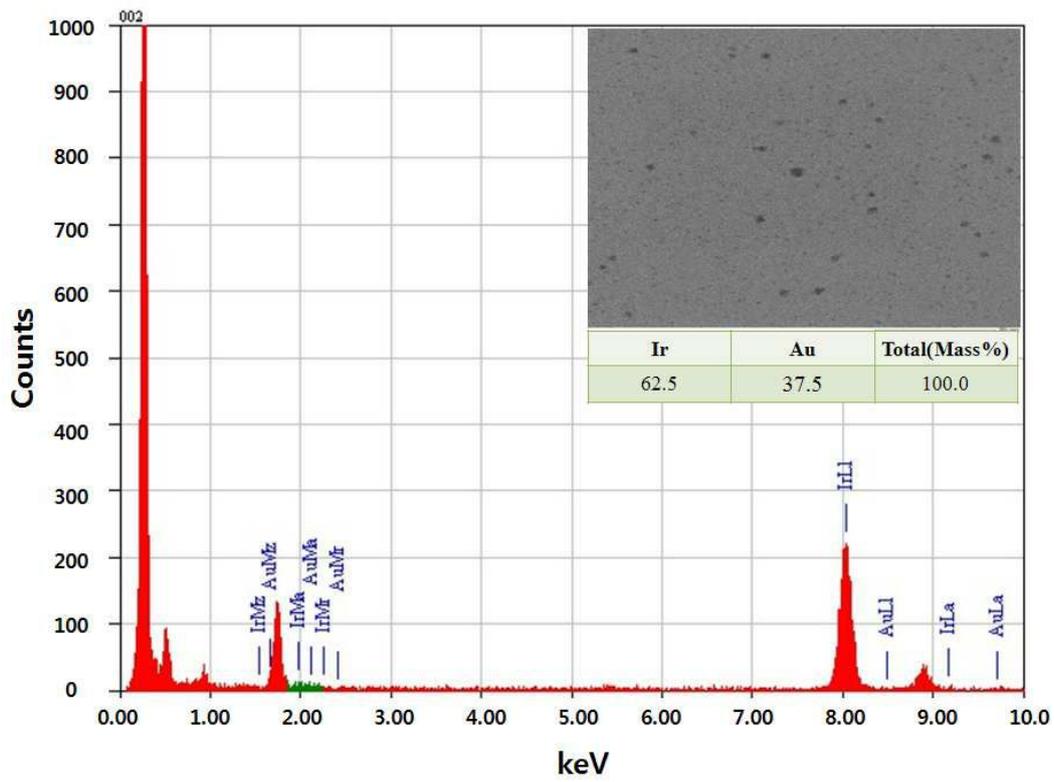
도면11



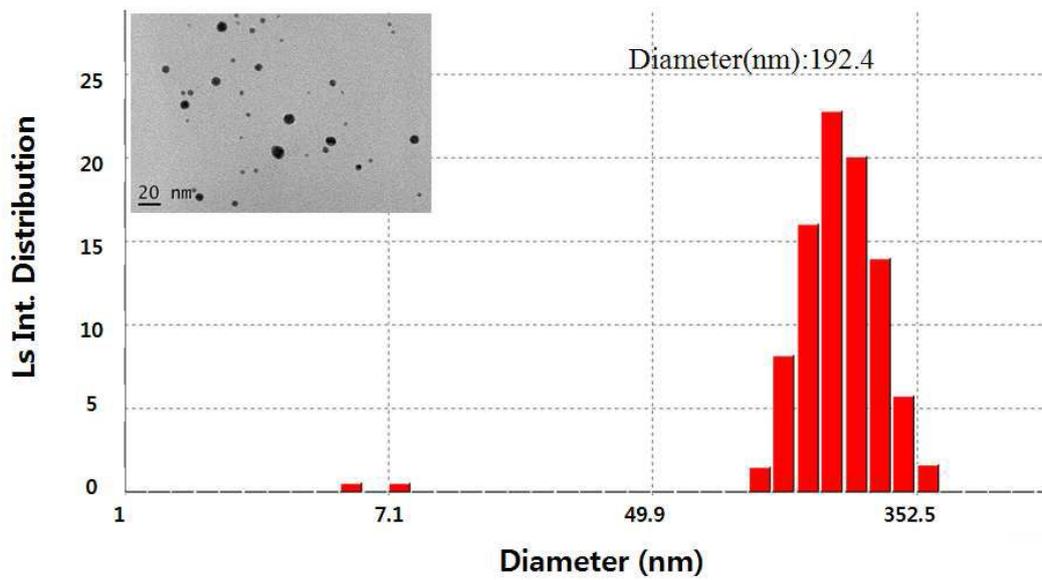
도면12



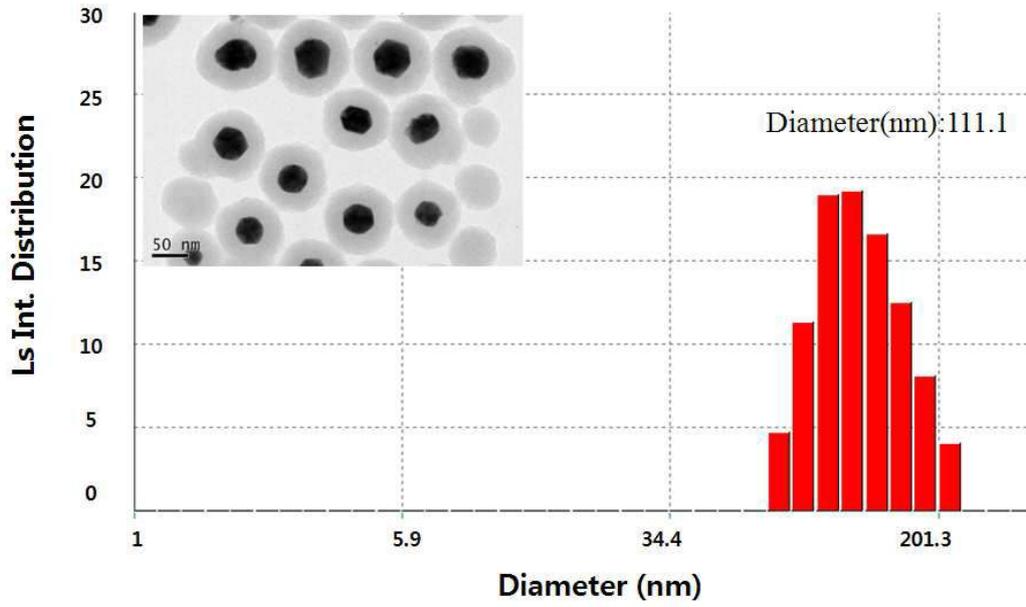
도면13



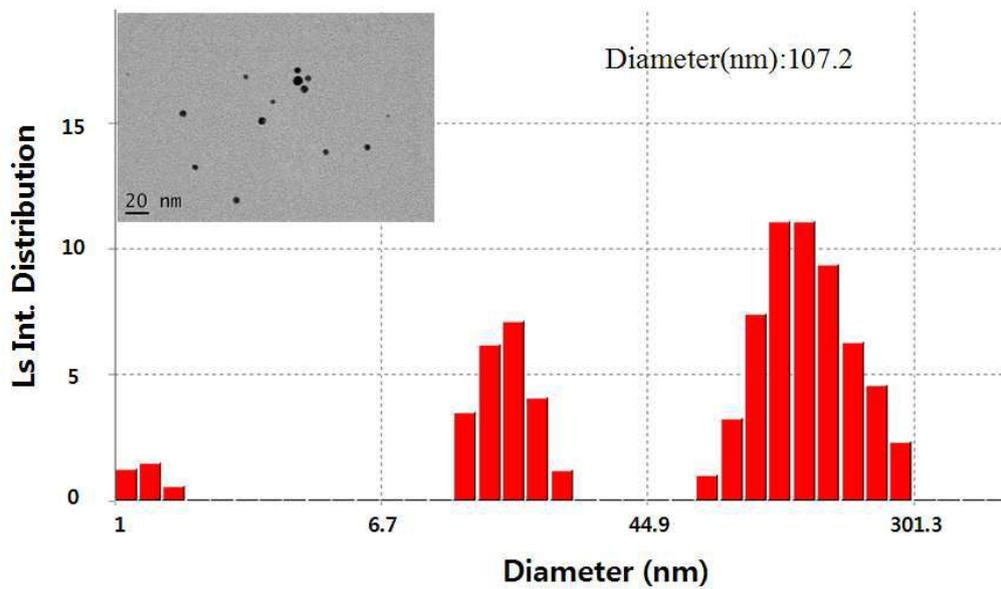
도면14



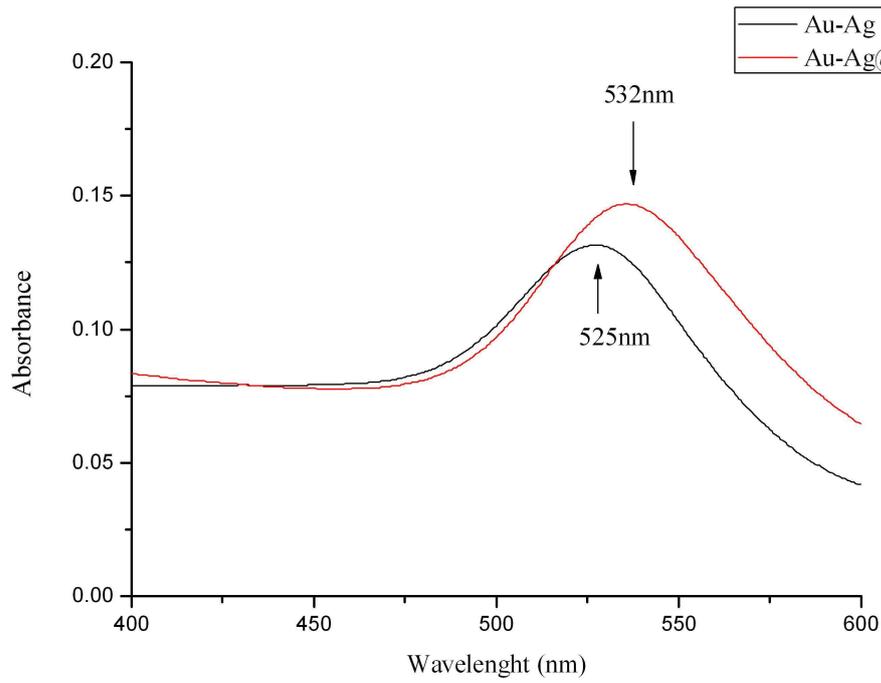
도면15



도면16



도면17



도면18

