

Notice

This translation is machine-generated. It cannot be guaranteed that it is intelligible, accurate, complete, reliable or fit for specific purposes. Critical decisions, such as commercially relevant or financial decisions, should not be based on machine-translation output.

DESCRIPTION KR101141716B1

Large-scale Manufacturing Method of High-Surface Area Iron Oxide Nanoparticles

대면적 산화철 나노입자의 대량 제조 방법 {LARGE-SCALE MANUFACTURING METHOD OF HIGH-SURFACE AREA IRON OXIDE NANOPARTICLES}

[0001]

The present invention relates to a method for mass-producing iron oxide nanoparticles, and more specifically, to a method for mass-producing large-area iron oxide nanoparticles using a relatively inexpensive iron nitrate precursor as a raw material.

본 발명은 산화철 나노입자의 대량 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 비교적 값이 저렴한 질산철 전구체를 원료로 하여 산화철 나노입자를 대량 생산할 수 있는 대면적 산화철 나노입자의 대량 제조 방법에 관한 것이다.

[0002]

Iron oxide is a material that exists in various forms, such as hematite (α -Fe₂O₃) and maghemite (γ -Fe₂O₃), with hematite having the most stable structure in nature and a band gap of approximately 1.9 to 2.0 eV.

산화철은 헤마타이트(hematite, α -Fe₂O₃), 마그헤마이트(maghemite, γ -Fe₂O₃) 등 여러 형태로 존재하는 재료로서, 헤마타이트가 자연 상태에서 가장 안정한 구조를 가지며, 밴드갭은 대략 1.9 ~ 2.0eV이다.

[0003]

In particular, iron oxide has significant applications in photonics technology, gas sensors, lithium batteries, magnetic recording devices, catalysts, MRI contrast agents, hydrogen production through the photoelectrochemical decomposition of water, and oil recovery.

특히, 산화철은 광자기술, 가스센서, 리튬 배터리, 자기기록장치, 촉매, MRI 조형제, 물의 광전기화학적 분해를 통한 수소생산, 오일회수 등에 있어서 중요한 응용성이 있다.

[0004]

To date, iron oxide nanoparticles of various shapes, such as nanotubes, nanorods, nanowires, and nanoflakes, have been developed. Among these, Fe_2O_3 or Fe_3O_4 , which have a nanotube structure formed by self-assembly, are new morphologies that have not existed before and were previously synthesized using hard-template or soft-template methods.

지금까지, 나노튜브, 나노로드, 나노와이어, 나노 플레이크 등 여러 가지 모양을 갖는 산화철 나노입자가 개발되었으며, 이 중 자기조립(self-assembly)에 의한 나노튜브 구조를 가지는 Fe_2O_3 나 Fe_3O_4 는 지금까지 없었던 새로운 모폴로지로서 예전에는 하드 템플레이트(hard-template) 또는 소프트 템플레이트(soft-template)를 이용한 방법으로 합성되었다.

[0005]

Recently, research is actively underway to purify water or soil contaminated with heavy metals using iron oxide.

최근에는 산화철을 이용하여 중금속에 오염된 수질이나 토양 등을 정화시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

In particular, arsenic, one of the heavy metals, is considered the most toxic substance polluting water sources, and although efforts are being concentrated on preventing such arsenic contamination, no significant results have been achieved.

특히, 중금속 중 하나인 비소는 수원(water sources)을 오염시키는 가장 독성이 강한 물질로 여겨지고 있으며, 이러한 비소에 의한 오염을 예방하고자 하는 노력이 집중되고 있으나, 뚜렷한 성과를 보이지 못하고 있는 상황이다.

[0006]

Therefore, it is urgent to develop a method for mass-producing eco-friendly iron oxide nanoparticles that possess excellent adsorption effects for heavy metals and utilizing them as adsorbents, thereby enabling the eco-friendly purification of water or soil contaminated with heavy metals.

따라서, 중금속에 대하여 우수한 흡착 효과를 가지는 친환경 산화철 나노 입자를 대량으로 제조하고, 이를 흡착제로 활용함으로써, 중금속에 오염된 수질이나 토양 등을 친환경적으로 정화할 수 있는 산화철 나노입자를 대량으로 제조하는 방법을 개발하는 것이 무엇보다 시급한 상황이다.

[0007]

A relevant prior art document is Korean Published Patent No. 10-2004-0034224.

관련 선행문헌으로는 대한민국 공개특허 제10-2004-0034224호가 있다.

The above literature discloses iron oxide nanopowder and a method for manufacturing the same.

상기 문헌에는 산화철 나노분말 및 그 제조 방법이 개시되어 있다.

□

The objective of the present invention is to provide a method for mass-producing large-area iron oxide nanoparticles using a simple synthesis method utilizing ultrasonic treatment.

본 발명의 목적은 초음파 처리를 이용한 간단한 합성법으로 대면적 산화철 나노입자를 대량으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

A method for mass-producing large-area iron oxide nanoparticles according to an embodiment of the present invention for achieving the above objective comprises: (a) mixing an iron nitrate precursor with an organic solvent; (b) ultrasonically treating the mixed solution

at room temperature for 10 to 30 minutes; (c) immersing the ultrasonically treated mixed solution by centrifugation to obtain an iron oxide precipitate, and then washing it; (d) drying the washed iron oxide precipitate to obtain iron oxide nanoparticles; and (e) calcining the iron oxide nanoparticles in a nitrogen gas atmosphere at 100 to 600°C for 4 to 12 hours.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 대면적 산화철 나노입자의 대량 제조 방법은 (a) 질산철 전구체와 유기 용매를 혼합하는 단계; (b) 상기 혼합된 용액을 상온에서 10 ~ 30분 동안 초음파 처리하는 단계; (c) 상기 초음파 처리된 혼합 용액을 원심 분리로 침지시켜 산화철 침전물을 수득한 후, 세척하는 단계; (d) 상기 세척된 산화철 침전물을 건조하여 산화철 나노입자를 수득하는 단계; 및 (e) 상기 산화철 나노입자를 100 ~ 600°C의 질소가스 분위기에서 4 ~ 12시간 동안 소성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

The method for mass production of large-area iron oxide nanoparticles according to the present invention enables the mass production of eco-friendly iron oxide nanoparticles having a high specific surface area easily through ultrasonic treatment alone, without the addition of a separate surfactant.

본 발명에 따른 대면적 산화철 나노입자의 대량 제조 방법은 별도의 계면활성제를 첨가하는 것 없이 초음파 처리만으로 손쉽게 고비표면적을 갖는 친환경 산화철 나노입자를 대량으로 제조할 수 있다.

Therefore, when iron oxide nanoparticles are manufactured using the method according to the present invention, large-area iron oxide nanoparticles can be produced in large quantities simply and at low cost.

따라서, 본 발명에 따른 방법으로 산화철 나노입자를 제조할 경우, 저비용으로 간단하게 대면적을 갖는 산화철 나노입자를 대량으로 생산할 수 있다.

In addition, since the large-area iron oxide nanoparticles according to the present invention have an excellent adsorption effect for heavy metals, when utilized as an adsorbent, they have the advantage of being able to purify water or soil contaminated with heavy metals in an environmentally friendly manner.

또한, 본 발명에 따른 대면적 산화철 나노입자는 중금속에 대한 흡착 효과가 우수하므로, 흡착제로 활용할 경우 중금속에 오염된 수질이나 토양 등을 친환경적으로 정화시킬 수 있는 이점이 있다.

[0013]

FIG. 1 is a flowchart illustrating a method for mass-producing large-area iron oxide nanoparticles according to an embodiment of the present invention.

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 대면적 산화철 나노입자의 대량 제조 방법을 나타낸 순서도이다.

Figure 2 is a scanning electron microscope image of a sample prepared according to Example 1.

도 2는 실시예 1에 따라 제조된 시료를 주사전자현미경으로 촬영한 사진이다.

Figure 3 is a transmission electron microscope image of a sample prepared according to Example 1.

도 3은 실시예 1에 따라 제조된 시료를 투과전자현미경으로 촬영한 사진이다.

Figure 4 shows the X-ray diffraction spectra of samples prepared according to Examples 1 to 6.

도 4는 실시예 1~6에 따라 제조된 시료의 엑스선 회절 스펙트럼을 나타낸 것이다.

Figure 5 is a transmission electron microscope image of samples prepared according to Examples 2 to 6.

도 5는 실시예 2 ~ 6에 따라 제조된 시료들을 투과전자현미경으로 촬영한 사진이다.

Figure 6 shows the results of BET nitrogen adsorption experiments at different temperatures for samples prepared according to Examples 1 and 2 and Comparative Example 1.

도 6은 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1에 따라 제조된 시료들에 대한 온도별 BET 질소흡착 실험 결과를 나타낸 것이다.

[0014]

The advantages and features of the present invention and the methods for achieving them

will become clear by referring to the embodiments described in detail below together with the accompanying drawings.

본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다.

However, the present invention is not limited to the embodiments disclosed below but may be implemented in various different forms, and the embodiments provided merely to ensure that the disclosure of the present invention is complete and to fully inform those skilled in the art of the scope of the invention, and the present invention is defined only by the scope of the claims.

그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

Throughout the specification, the same reference numerals refer to the same components.

명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0015]

A method for mass production of large-area iron oxide nanoparticles according to a preferred embodiment of the present invention will be described in detail below with reference to the attached drawings.

이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 대면적 산화철 나노입자의 대량 제조 방법에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0016]

Mass production method of large-area iron oxide nanoparticles

대면적 산화철 나노입자의 대량 제조 방법

[0017]

FIG. 1 is a flowchart illustrating a method for mass-producing large-area iron oxide nanoparticles according to an embodiment of the present invention.

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 대면적 산화철 나노입자의 대량 제조 방법을 나타낸 순서도이다.

[0018]

Referring to FIG. 1, the illustrated method for mass production of large-area iron oxide

nanoparticles includes a raw material mixing step (S110), an ultrasonic treatment step (S120), a centrifugation/washing step (S130), a drying step (S140), and a calcination step (S150).

도 1을 참조하면, 도시된 대면적 산화철 나노입자의 대량 제조 방법은 원료 혼합 단계(S110), 초음파 처리 단계(S120), 원심 분리/세척 단계(S130), 건조 단계(S140) 및 소성 단계(S150)를 포함한다.

[0019]

Mixing of raw materials

원료 혼합

[0020]

In the raw material mixing step (S110), the iron nitrate precursor is mixed with an organic solvent.

원료 혼합 단계(S110)에서는 질산철 전구체를 유기 용매와 혼합한다.

In this case, when dissolving the iron nitrate precursor in an organic solvent, it is recommended to dissolve it by stirring with a powerful mechanical stirrer.

이때, 질산철 전구체를 유기 용매에 용해시킬 경우, 기계식 강력 교반기로 교반하여 용해시키는 것이 좋다.

[0021]

Here, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ can be used as the iron nitrate precursor.

여기서, 질산철 전구체로는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ 를 이용할 수 있다.

In addition, as an organic solvent, water satisfying the following chemical formula 1 or one selected from alcohols including methyl alcohol, ethyl alcohol, butyl alcohol, pentyl alcohol, octyl alcohol, etc. may be used.

그리고, 유기 용매로는 하기 화학식 1을 만족하는 물 또는, 메틸 알코올(methyl alcohol), 에틸 알코올(ethyl alcohol), 부틸 알코올(buthyl alcohol), 펜틸 알코올(pentyl alcohol), 옥틸 알코올(octyl alcohol) 등을 포함하는 알코올류 중에서 선택된 하나가 이용될 수 있다.

[0022]

Chemical Formula 1: C_xH_yOH

화학식 1 : C_xH_yOH

[0023]

(Here, $y = 2x + 1$, $x = 0 \sim 8$)

(여기서, $y = 2x + 1$, $x = 0 \sim 8$)

[0024]

At this time, it is preferable that the molar ratio of the iron nitrate precursor to the organic solvent is 0.01:1 to 0.1:1.

이때, 질산철 전구체와 유기 용매의 몰비는 0.01 : 1 ~ 0.1 : 1인 것이 바람직하다.

If the molar ratio of the above iron nitrate precursor to the organic solvent is less than 0.01:1, iron oxide composed of nanotubes cannot be obtained.

상기 질산철 전구체와 유기 용매와의 몰비가 0.01 : 1 미만일 경우에는 나노튜브로 이루어진 산화철을 얻을 수 없다.

Conversely, if the molar ratio of the iron nitrate precursor to the organic solvent exceeds 0.1: 1, it is no longer soluble in the organic solvent, and there is a problem that a uniform morphology cannot be formed when the ultrasonic treatment described later is performed in a state where it is not completely dissolved.

반대로, 질산철 전구체와 유기 용매의 몰비가 0.1 : 1을 초과할 경우에는 유기 용매에 더 이상 용해되지 않으며 또한 완전히 용해되지 않은 상태로 후술할 초음파 처리를 실시할 경우 균일한 모폴로지(morphology)를 형성할 수 없는 문제가 있다.

[0025]

Ultrasonic treatment

[0026]

In the ultrasonic treatment step (S120), the mixed solution is ultrasonically treated at room temperature.

초음파 처리 단계(S120)에서는 혼합된 용액을 상온에서 초음파 처리한다.

[0027]

In the present invention, ultrasonic treatment can be performed by scanning after introducing a mixed solution into a reaction vessel and dipping an ultrasonic horn into the reaction vessel.

본 발명에서, 초음파 처리는 혼합된 용액을 반응조 내에 투입한 후, 반응조 내에 초음파 혼을 딥핑한 상태에서 스캔 방식으로 진행될 수 있다.

At this time, when ultrasonic treatment is performed on the reactants in the reaction vessel, after a certain period of time, when bubble collapse occurs, local conditions such as a temperature of 5000K, a pressure of about 1000 bar, and a heating/cooling ratio of 1010K/s are created, which are extreme conditions.

이때, 반응조 내의 반응물에 대하여 초음파 처리를 실시할 경우, 일정 시간의 경과 후 버블 붕괴(bubble collapse)가 될 때 국소적으로 5000K의 온도와 1000bar 정도의 압력 그리고 1010K/s의 가열비/냉각비 등이 극한의 조건(extreme condition)을 갖게 된다.

For this reason, the crystallinity and specific surface area of the reactants can be increased.

이런 이유로, 반응물의 결정성 및 비표면적이 증가될 수 있다.

[0028]

Here, for the ultrasonic treatment, it is preferable to apply high-intensity ultrasound with an energy amount of 15 to 30 KHz and 90 to 110 W at room temperature for 10 to 30 minutes.

여기서, 초음파 처리는 상온에서 15 ~ 30KHz 및 90 ~ 110W의 에너지량을 갖는 고밀도 초음파(high-intensity ultrasound)를 10 ~ 30분 동안 인가하는 것이 바람직하다.

At this time, the above room temperature may vary depending on the usage environment, and as an example, 1 to 40°C may be suggested.

이때, 상기 상온은 사용 환경에 따라 차이를 보일 수 있으며, 일 예로 1 ~ 40°C를 제시할 수 있다.

[0029]

When ultrasonically treated, the best morphology was obtained when performed at room temperature for more than 10 minutes.

초음파 처리시, 상온에서 10분 이상 실시하였을 때 투과전자현미경상에서 가장 좋은 모폴로지 (morphology)를 얻을 수 있었다.

[0030]

Therefore, when ultrasonic treatment was performed, nanotube morphology was not observed much when the ultrasonic output voltage was less than 90W or the ultrasonic treatment time was less than 10 minutes, and it was confirmed that nanotube morphology was slightly collapsed when the ultrasonic output voltage exceeded 110W or the ultrasonic treatment time exceeded 30 minutes.

따라서, 초음파 처리시, 초음파 출력전압이 90W 미만이거나, 초음파 처리시간이 10분 미만일 경우에는 나노 튜브 모폴로지가 많이 관찰되지 않았고, 초음파 출력전압이 110W를 초과하거나, 초음파 처리시간이 30분을 초과할 경우에는 나노튜브 모폴로지가 약간 붕괴됨을 확인하였다.

[0031]

In other words, if the ultrasonic treatment time is too short, such as less than 10 minutes, there is a concern that the nanotube shape will not form well, and conversely, if the ultrasonic treatment time exceeds 30 minutes, the desired nanotube shape morphology may partially collapse or only waste time.

즉, 초음파 처리 시간이 10분 미만으로 너무 짧으면 나노튜브 모양이 잘 생기지 않을 우려가 있고, 반대로, 초음파 처리 시간이 30분을 초과할 경우에는 원하는 나노튜브 모양의 모폴로지가 일부 붕괴하거나 시간만 소모시킬 수 있다.

At this time, the ultrasonic treatment had to be performed inside a fume hood to avoid the risk of burns caused by the nitric acid gas generated from the iron nitrate precursor.

이때, 초음파 처리는 후드안에서 반응시켜야 질산철 전구체로부터 발생한 질산 가스(gas)로 인한 화상의 염려가 없었다.

[0032]

Centrifugation/Washing

원심 분리/세척

[0033]

In the centrifugation/washing step (S130), the ultrasonically treated mixed solution is immersed in centrifugation to obtain an iron oxide precipitate, and then washed.

원심 분리/세척 단계(S130)에서는 초음파 처리된 혼합 용액을 원심 분리로 침지시켜 산화철 침전물을 수득한 후, 세척한다.

[0034]

At this time, in the present invention, centrifugation and washing can be carried out by separating iron oxide precipitates by precipitating the ultrasonically treated mixed solution at approximately 3000 to 5000 rpm for 5 to 20 minutes using a centrifuge, and washing with ethanol at least three times.

이때, 본 발명에서, 원심 분리 및 세척은 초음파 처리된 혼합 용액을 원심 분리를 이용하여 대략 3000 ~ 5000rpm에서 5 ~ 20분 동안 침전시켜 산화철 침전물을 분리하고, 에탄올로 3회 이상 세척하는 방식으로 실시될 수 있다.

[0035]

dry

[0036]

In the drying step (S140), the washed iron oxide precipitate is dried to obtain iron oxide nanoparticles.

건조 단계(S140)에서는 세척된 산화철 침전물을 건조하여 산화철 나노입자를 수득한다.

At this time, it is preferable to dry at 60 to 70°C for 20 to 30 hours. If the above drying temperature is less than 60°C or the drying time is less than 20 hours, there is a risk that it will not be completely dried. Conversely, if the drying temperature exceeds 70°C or the drying time exceeds 30 hours, it is economically meaningless.

이때, 건조는 60 ~ 70°C에서 20 ~ 30시간 동안 건조하는 것이 바람직하다. 상기 건조 온도가 60°C 미만이거나, 건조 시간이 20시간 미만인 경우에는 완전히 건조되지 않을 우려가 있다. 반대로, 건조 온도가 70°C를 초과하거나, 건조 시간이 30시간을 초과할 경우에는 경제적으로 무의미하다.

[0037]

firing

소성

[0038]

In the calcination step (S150), the iron oxide nanoparticles obtained through the drying step (S140) are calcined.

소성 단계(S150)에서는 건조 단계(S140)를 통하여 수득한 산화철 나노 입자를 소성한다.

In the present invention, it was confirmed that iron oxide nanoparticles obtained by the drying step (S140) can be converted into an iron oxide nanotube structure (α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄) of the desired form by performing a calcination step (S150), and it was found that the crystallinity and morphology can be changed depending on the temperature and atmosphere of the calcination process.

본 발명에서, 건조 단계(S140)에 의하여 수득한 산화철 나노 입자는 소성 단계(S150)를 수행해야 원하는 형태의 산화철 나노튜브 구조(α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄)로 변환이 가능하다는 것을 확인하였으며, 소성 공정의 온도와 분위기에 따라서 결정성과 모폴로지를 변화시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0039]

At this time, it is preferable to perform the firing in a nitrogen gas atmosphere at 100 to 600°C for 4 to 12 hours.

이때, 소성은 100 ~ 600°C의 질소가스 분위기에서 4 ~ 12시간 동안 실시하는 것이 바람직하다.

It can be seen that when calcination is performed in such a nitrogen gas atmosphere, the morphological collapse is much less compared to when it is performed in the atmosphere.

이러한 질소가스 분위기에서 소성을 실시할 경우, 대기 중에서 실시할 경우와 비교해 볼 때, 모폴로지의 붕괴가 훨씬 덜한 것을 알 수 있다.

[0040]

If the above firing temperature is less than 100°C or the firing time is less than 4 hours, it may be difficult to obtain the desired crystallographic phase.

상기 소성 온도가 100°C 미만이거나, 소성 시간이 4시간 미만일 경우에는 원하는 결정학적 상 (crystallographic phase)을 확보하는 데 어려움이 따를 수 있다.

Conversely, it was confirmed that when the calcination temperature exceeds 300°C, the

nanotube morphology changes into a nanorod morphology due to heat, and when it exceeds 600°C, the nanorod morphology changes into a lump.

반대로, 소성 온도가 300°C를 초과할 경우에는 나노튜브 모폴로지가 열에 의하여 나노로드(nanorods) 모폴로지로 변화하게 되고, 600°C를 초과하게 되면 나노로드 모폴로지가 덩어리처럼 바뀌는 것을 확인하였다.

[0041]

Thus, large-area iron oxide nanoparticles according to the embodiments of the present invention can be manufactured in large quantities.

이상으로, 본 발명의 실시예에 따른 대면적 산화철 나노입자를 대량으로 제조할 수 있다.

[0042]

The large-area iron oxide nanoparticles produced by the above process (S110 ~ S150) have one form selected from hematite (α -Fe₂O₃), maghemite (γ -Fe₂O₃) and magnetite (Fe₃O₄), and can have a specific surface area of 50 to 300 m²/g.

상기의 과정(S110 ~ S150)으로 제조되는 대면적 산화철 나노입자는 헤마타이트(α -Fe₂O₃), 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃) 및 마그네타이트(Fe₃O₄) 중에서 선택된 하나의 형태를 가지며, 50 ~ 300m²/g의 비표면적을 가질 수 있다.

[0043]

At this time, it was confirmed that iron oxide nanoparticles have a specific surface area of about 50 to 100 m²/g in the as-synthesized state, 100 to 300 m²/g at a calcination temperature of 100 to 200°C, and when the temperature exceeds 200°C, it drops to 150 m²/g or less, and the specific surface area continues to decrease as the temperature rises further.

이때, 산화철 나노입자는 갓 합성된(as-synthesized) 상태가 50 ~ 100m²/g 정도의 비표면적을 가지며 100 ~ 200°C의 소성 온도에서는 100 ~ 300m²/g 정도가 되고 200°C를 초과하게 되면 다시 150m²/g 이하로 하락하고 온도가 더욱 올라갈수록 계속 비표면적은 줄어드는 것을 확인하였다.

[0044]

Iron oxide is a metal with a small specific surface area, so even if it is synthesized porously, it is difficult to exceed 100 to 150 m²/g. However, in the case of the present invention, in which ultrasonic treatment and calcination heat treatment in a nitrogen gas atmosphere are performed, it was confirmed that it has a specific surface area of about 50 to 300 m²/g.

산화철은 비표면적이 크지 않은 금속으로 포러스(porous)하게 합성한다고 하여도 100 ~ 150m²/g을 넘기 힘들지만, 초음파 처리 및 질소가스 분위기에서 소성 열처리가 실시된 본 발명의 경우, 50 ~ 300m²/g 정도의 비표면적을 갖는 것을 확인하였다.

[0045]

As seen above, in the present invention, iron oxide nanoparticles can be easily produced in large quantities using only ultrasonic treatment without the addition of a separate surfactant.

지금까지 살펴본 바와 같이, 본 발명에서는 별도의 계면활성제를 첨가하는 것 없이 초음파 처리만으로 손쉽게 산화철 나노입자를 대량으로 제조할 수 있다.

[0046]

Therefore, when iron oxide nanoparticles are manufactured using the method according to the present invention, iron oxide nanoparticles can be mass-produced simply and at a low cost.

따라서, 본 발명에 따른 방법으로 산화철 나노입자를 제조할 경우, 저비용으로 간단하게 산화철 나노입자를 대량 생산할 수 있다.

[0047]

In addition, since the large-area iron oxide nanoparticles according to the present invention have an excellent adsorption effect for heavy metals, when utilized as an adsorbent, they have the advantage of being able to purify water or soil contaminated with heavy metals in an environmentally friendly manner.

또한, 본 발명에 따른 대면적 산화철 나노입자는 중금속에 대한 흡착 효과가 우수하므로, 흡착제로 활용할 경우 중금속에 오염된 수질이나 토양 등을 친환경적으로 정화시킬 수 있는 이점이 있다.

[0048]

Examples

실시예

[0049]

Hereinafter, the structure and operation of the present invention will be explained in more detail through preferred embodiments of the present invention.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다.

However, this is presented as a preferred example of the present invention and should not be interpreted in any way as limiting the present invention.

다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[0050]

Details not listed here can be sufficiently technically inferred by a person skilled in this field, so their explanation will be omitted.

여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0051]

1. Sample preparation

1. 시료 제조

[0052]

Example 1

실시에 1

[0053]

15g of Aldrich's $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ and 35ml of Aldrich's propyl alcohol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) were stirred with a powerful mechanical stirrer for 12 minutes, and then ultrasonically treated for 30 minutes using an ultrasonic horn at 20KHz and 100W of energy.

알드리치 사(Aldrich 社)의 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$: 15g과 알드리치 사(Aldrich 社)의 프로필 알코올 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) : 35ml를 12분 동안 강력 기계식 교반기로 교반한 후, 초음파 혼(ultrasonic horn)을 이용하여 20KHz 및 100W의 에너지량으로 30분 동안 초음파 처리를 실시하였다.

[0054]

Afterwards, the iron oxide precipitate was separated by centrifuging at 4000 rpm for 10 minutes, washed three times with ethanol, and then transferred to a dry oven and dried at 70°C for 20 hours to obtain iron oxide nanoparticles.

이후, 원심분리기를 이용하여 4000rpm에서 10분 동안 침전시켜 산화철 침전물을 분리하고 에탄올로 3차례 세척한 후, 드라이오븐(dry oven)으로 옮겨서 70°C에서 20시간 동안 건조하여 산화철 나노입자를 수득하였다.

[0055]

Afterwards, iron oxide nanoparticles were transferred to a tubular furnace, heated to 200°C at a heating rate of 1°C/min, and then calcined for 4 hours in a nitrogen gas atmosphere to produce iron oxide nanoparticles.

이후, 산화철 나노입자를 튜브형 전기로(furnace)로 옮긴 후, 1°C/min의 승온 속도로 200°C까지 승온시킨 후, 질소가스 분위기에서 4시간 동안 소성하여 산화철 나노입자를 제조하였다.

[0056]

Example 2

실시예 2

[0057]

Iron oxide nanoparticles were prepared in the same manner as in Example 1, except that methyl alcohol (CH_3OH) was used instead of propyl alcohol as the organic solvent.

유기 용매로 프로필 알코올 대신 메틸 알코올(CH_3OH)을 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화철 나노입자를 제조하였다.

[0058]

Example 3

실시예 3

[0059]

Iron oxide nanoparticles were prepared in the same manner as in Example 1, except that ethyl alcohol (C_2H_5OH) was used instead of propyl alcohol as the organic solvent and ultrasonic treatment was performed for 15 minutes.

유기 용매로 프로필 알코올 대신 에틸 알코올(C_2H_5OH)을 이용하였고, 15분 동안 초음파 처리를 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화철 나노입자를 제조하였다.

[0060]

Example 4

실시예 4

[0061]

Iron oxide nanoparticles were prepared in the same manner as in Example 1, except that butyl alcohol (C_4H_9OH) was used instead of propyl alcohol as the organic solvent and ultrasonic treatment was performed for 20 minutes.

유기 용매로 프로필 알코올 대신 부틸 알코올(C_4H_9OH)을 이용하였고, 20분 동안 초음파 처리를 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화철 나노입자를 제조하였다.

[0062]

Example 5

[0063]

Iron oxide nanoparticles were prepared in the same manner as in Example 1, except that pentyl alcohol ($C_5H_{11}OH$) was used instead of propyl alcohol as the organic solvent, and ultrasonic treatment was performed at 30KHz and 110W of energy.

유기 용매로 프로필 알코올 대신 펜틸 알코올($C_5H_{11}OH$)을 이용하였고, 30KHz 및 110W의 에너지량으로 초음파 처리를 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화철 나노입자를 제조하였다.

[0064]

Example 6

실시예 6

[0065]

Iron oxide nanoparticles were prepared in the same manner as in Example 1, except that octyl alcohol ($C_8H_{17}OH$) was used instead of propyl alcohol as the organic solvent and ultrasonic treatment was performed at 15KHz and 90W of energy.

유기 용매로 프로필 알코올 대신 옥틸 알코올($C_8H_{17}OH$)을 이용하였고, 15KHz 및 90W의 에너지량으로 초음파 처리를 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화철 나노입자를 제조하였다.

[0066]

Comparative Example 1

비교예 1

[0067]

16.16 g of Aldrich's $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ and 40 ml of Aldrich's propyl alcohol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) were mixed, stirred with a powerful mechanical stirrer for 10 minutes, and then ultrasonically treated with an ultrasonic horn for 10 minutes.

알드리치 사(Aldrich 社)의 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$: 16.16g과 알드리치 사(Aldrich 社)의 프로필 알코올 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) : 40ml를 혼합한 후, 10분 동안 강력 기계식 교반기로 교반한 다음 초음파 혼(ultrasonic horn)을 이용하여 10분 동안 초음파 처리를 실시하였다.

[0068]

Afterwards, the iron oxide precipitate was separated by centrifuging at 3000 rpm for 10 minutes, washed three times with ethanol, and then transferred to a dry oven and dried at 70°C for 20 hours to obtain iron oxide nanoparticles.

이후, 원심분리기를 이용하여 3000rpm에서 10분 동안 침전시켜 산화철 침전물을 분리하고 에탄올로 3차례 세척한 후, 드라이오븐(dry oven)으로 옮겨서 70°C에서 20시간 동안 건조하여 산화철 나노입자를 수득하였다.

[0069]

2. Physical property evaluation

2. 물성 평가

[0070]

Table 1 shows the results of the physical property evaluation for samples prepared according to Examples 1 to 6 and Comparative Example 1.

표 1은 실시예 1 ~ 6 및 비교예 1에 따라 제조된 시료들에 대한 물성 평가 결과를 나타낸 것이다.

[0071]

[Table 1]

[표 1]

[0073]

Referring to Table 1, it can be seen that the iron oxide nanoparticles prepared according to Examples 1 to 6 have a specific surface area of 200 to 250 m²/g, satisfying the target value of 50 to 300 m²/g.

표 1을 참조하면, 실시예 1 ~ 6에 따라 제조된 산화철 나노입자들의 경우, 비표면적 : 200 ~ 250m²/g로 목표값에 해당하는 50 ~ 300m²/g를 만족하는 것을 알 수 있다.

In addition, it can be seen that in the case of iron oxide nanoparticles prepared according to Examples 1 to 6, the average diameter of the nanoparticles is 3.2 to 7.2 nm, satisfying the target value of 2 to 10 nm.

또한, 실시예 1 ~ 6에 따라 제조된 산화철 나노입자들의 경우, 나노입자의 평균 직경이 3.2 ~ 7.2nm로 목표값에 해당하는 2 ~ 10nm를 만족하는 것을 알 수 있다.

On the other hand, in the case of Comparative Example 1, which is manufactured in an as-synthesized state, it was confirmed that although it has a specific surface area of $100 \text{ m}^2/\text{g}$, the shape of the iron oxide is not composed of nanotubes.

반면, 갓 합성된(as-synthesized) 상태로 제조되는 비교예 1의 경우에는 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 를 가지나, 산화철의 형상이 나노튜브로 이루어지지 않은 것을 확인하였다.

[0074]

Figure 2 is a scanning electron microscope image of a sample prepared according to Example 1, and Figure 3 is a transmission electron microscope image of a sample prepared according to Example 1.

도 2는 실시예 1에 따라 제조된 시료를 주사전자현미경으로 촬영한 사진이고, 도 3은 실시예 1에 따라 제조된 시료를 투과전자현미경으로 촬영한 사진이다.

[0075]

As shown in Fig. 2, in the case of the sample prepared according to Example 1, it can be confirmed that iron oxide nanoparticles are evenly distributed with a relatively uniform size.

도 2에 도시된 바와 같이, 실시예 1에 따라 제조된 시료의 경우, 산화철 나노 입자가 비교적 균일한 크기로 고르게 분포하고 있는 것을 확인할 수 있다.

At this time, as can be seen from the transmission electron microscope image shown in Fig. 3, in the case of the sample prepared according to Example 1, it was found that each needle-shaped nanostructure was in the shape of a nanotube, and it was confirmed that each nanoparticle had a very fine diameter of approximately 3 to 5 nm.

이때, 도 3에 도시된 투과전자현미경 사진을 통해서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1에 따라 제조된 시료의 경우 침상형으로 이루어진 각각의 나노구조가 나노튜브 모양이라는 것을 알 수 있으며, 각각의 나노입자의 직경이 대략 3 ~ 5nm 정도로 아주 미세한 직경을 가지고 있음을 확인하였다.

[0076]

Figure 4 shows the X-ray diffraction spectra of samples prepared according to Examples 1 to 6.

도 4는 실시예 1 ~ 6에 따라 제조된 시료의 엑스선 회절 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0077]

Referring to Fig. 4, the results of X-ray diffraction analysis were performed to confirm the crystallinity of samples prepared according to Examples 1 to 6.

도 4를 참조하면, 실시예 1 ~ 6에 따라 제조된 시료들에 대한 결정성을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석(X-ray diffraction)을 실시한 결과이다.

At this time, through X-ray diffraction analysis of the samples (a, b, c, d, e, f) prepared according to Examples 1 to 6, it was found that the composition of the iron oxide nanoparticles was indexed as a composite of r-Fe₂O₃ and amorphous.

이때, 실시예 1 ~ 6에 따라 제조된 시료들(a, b, c, d, e, f)에 대한 X-선 회절 분석을 통해, 산화철 나노 입자의 조성이 r-Fe₂O₃와 무정형(amorphous)의 복합체로 인덱스(index)됨을 알 수 있었다.

[0078]

Figure 5 is a transmission electron microscope image of samples prepared according to Examples 2 to 6.

도 5는 실시예 2 ~ 6에 따라 제조된 시료들을 투과전자현미경으로 촬영한 사진이다.

[0079]

Referring to Fig. 5, in the case of the samples (b, c, d, e, f) prepared according to Examples 2 to 6, although there are differences in the morphology prepared depending on the type of organic solvent, it can be confirmed that each nanostructure, which is generally needle-shaped, forms a nanotube shape.

도 5를 참조하면, 실시예 2 ~ 6에 따라 제조된 시료들(b, c, d, e, f)의 경우, 유기 용매의 종류에 따라 제조되는 모폴로지(morphology)에 차이를 보이기는 하나, 전반적으로 침상형으로 이루어진 각각의 나노구조가 나노 튜브 모양을 이루고 있는 것을 확인할 수 있다.

[0080]

At this time, in the case of the samples (b, c, d, e, f) prepared according to Examples 2 to 6, it was confirmed that although there were differences in the morphology produced depending

on the amount of ultrasonic energy and the ultrasonic treatment time, they generally formed the shape of dispersed nanotubes.

이때, 실시예 2 ~ 6에 따라 제조된 시료들(b, c, d, e, f)의 경우, 초음파 에너지량 및 초음파 처리 시간에 따라 제조되는 모폴로지에 차이를 보이기는 하나, 전반적으로 분산된 나노튜브의 형상을 이루고 있는 것을 확인하였다.

[0081]

Figure 6 shows the results of BET nitrogen adsorption experiments at different temperatures for samples prepared according to Examples 1 and 2 and Comparative Example 1.

도 6은 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1에 따라 제조된 시료들에 대한 온도별 BET 질소흡착 실험 결과를 나타낸 것이다.

[0082]

Based on the experimental results shown in Fig. 6, it is determined that when samples (a, b) prepared according to Examples 1 and 2 are used as adsorbents, the adsorption effect for heavy metals is excellent, so water or soil contaminated with heavy metals can be purified in an environmentally friendly manner.

도 6에 도시된 실험 결과를 토대로, 실시예 1 ~ 2에 따라 제조된 시료들(a, b)을 이용하여 흡착제로 활용할 경우, 중금속에 대한 흡착 효과가 우수하므로, 중금속에 오염된 수질이나 토양 등을 친환경적으로 정화시킬 수 있을 것으로 판단된다.

[0083]

Although the present invention has been described above with reference to embodiments, various changes or modifications can be made by those skilled in the art to which the present invention pertains.

이상에서는 본 발명의 실시예를 중심으로 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 기술자의 수준에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수 있다.

Such changes and modifications may be considered to be within the scope of the technical concept provided by the present invention, as long as they do not deviate from the scope of the present invention.

이러한 변경과 변형은 본 발명이 제공하는 기술 사상의 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명에 속한다고 할 수 있다.

Therefore, the scope of rights of the present invention should be determined by the claims set forth below.

따라서 본 발명의 권리범위는 이하에 기재되는 청구범위에 의해 판단되어야 할 것이다.

[0084]

S110: Raw material mixing step S120: Ultrasonic treatment step S130: Centrifugation

/washing step S140: Drying step S150: Calcination step

S110 : 원료 혼합 단계 S120 : 초음파 처리 단계 S130 : 원심 분리/세척 단계 S140 : 건조 단계 S150 : 소성 단계