

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0142454 (43) 공개일자 2014년12월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B22F 1/02 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01) B22F 9/00 (2006.01)	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)	
(21) 출원번호 10-2013-0063820	(72) 발명자 조진한 서울 서초구 잠원로 37-48, 206동 1004호 (잠원동, 신반포한신아파트)	
(22) 출원일자 2013년06월04일 심사청구일자 2013년06월04일	김영훈 서울 성북구 안암로 145, 화공생명공학과 (안암동5가, 고려대학교)	
	(74) 대리인 특허법인충현	

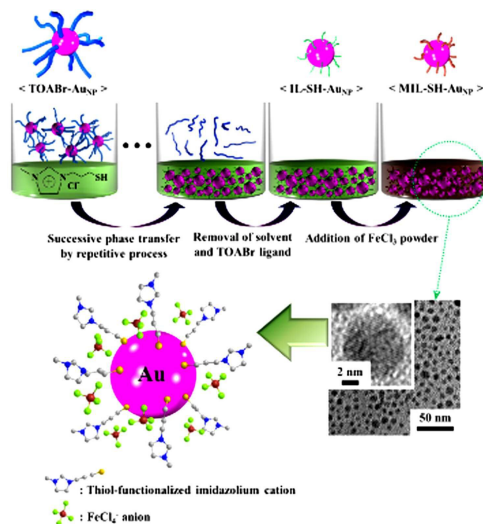
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 자성이 유도된 전기 스위칭 성질을 갖는 금속 나노입자 유체

(57) 요약

본 발명은 자성이 유도된 전기 스위칭 성질을 갖는 금속 나노입자 유체에 관한 것이다. 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 본 발명의 다기능성 무용매 금속 나노입자 유체는 종래 별키한 유기물 또는 고분자 리간드를 포함하는 이온성 액체 리간드에 비해 작은 분자량을 가지고, 상온에서 이동성이 감소됨에도 불구하고 종래 연구에서 무기 나노입자 이온성 액체 리간드의 이온 전도도보다 10-100 배 우수하고, 상기 유체는 촉매적 성질, 전기적 성질 및 자기적 성질을 모두 가지는 효과를 달성할 수 있으며, 자기적 성질을 효과적으로 조절할 수 있어, 전기적 스위치 또는 작동기로 개발에 적용될 수 있고, 이 외에도 리튬 전지, 태양전지의 전해질, 다양한 기능성 잉크 및 페이스트(paste) 등 다양하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

금속 나노입자, 이온성 액체 리간드, 금속 포함 음이온을 포함하는 무용매 유체로서;
 상기 이온성 액체 리간드는 상기 금속 나노입자의 표면에 결합하여 금속-유기 복합체를 이루고;
 상기 금속 포함 음이온은 상기 금속-유기 복합체와 정전기적으로 결합되어 있으며;
 상기 금속 나노입자는 금(Au) 나노입자, 은(Ag) 나노입자, 백금(Pt) 나노입자, 구리(Cu) 나노입자 및 팔라듐(Pd) 나노입자 중에서 선택되는 1종 이상이고;
 상기 금속 포함 음이온은 FeCl_3^- , FeCl_4^- , $\text{FeCl}_4^- \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 중에서 선택되는 1종 이상이고;
 상기 이온성 액체 리간드는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고;
 [화학식 1]



상기 Y 및 상기 Z는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소원자, $\text{C}_1\text{-C}_7$ 의 선형 또는 가지형 알킬기, $\text{C}_1\text{-C}_5$ 의 티올(thiol)기 중에서 선택되고, 상기 Y 및 상기 Z 중 어느 하나는 탄소수 1-5의 티올기이며;
 상기 X는 할로젠 원소인 것을 특징으로 하는 무용매 유체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 무용매 유체는 상기 금속 나노입자 65-80 중량%, 상기 전이금속 3-6 중량% 및 상기 이온성 액체 리간드 17-29 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 무용매 유체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 무용매 유체는 300 K의 온도에서 유효 자기 모멘트 값이 5.39-5.45 보어마그네톤(μ_B)이고; 300 K의 온도에서 질량 자화율이 3.24×10^{-5} - 3.62×10^{-5} emu/g이며; 몰 자화율이 1.08×10^{-2} - 1.35×10^{-2} emu/mol이고; 300 K의 온도에서 상자성 곡선이 선형이며;

상기 무용매 유체는 적어도 20-70 °C에서 탄성 계수(G')이 점성 계수(G'')보다 크고, 전단 속도(shear rate)가 증가할수록 점성이 감소하며;

상기 무용매 유체의 표면저항 값은 2.89×10^4 - 3.73×10^4 Ω/cm^2 이고; 210 K에서 측정하였을 때 이온전도도는 0.1- 10^2 Hz에서 일정하게 유지되고, 10^2 - 10^6 Hz에서는 증가하며; 유리전이온도(T_g)는 190-220 K이고;

상기 금속 나노입자 크기가 7 nm 이하이고; 상기 이온성 액체 리간드의 분자량은 354.91 g/mol이며; 상온에서 상기 무용매 유체의 점도는 전단 변형률 10 s^{-1} 에서 11.2-13.1 Pa·s인 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 무용매 유체.

청구항 4

하기 단계를 포함하는 무용매 유체의 제조방법:

(a) 이온성 액체 리간드가 포함되어 있는 배지에 금속 나노입자를 첨가하여 상전이 반응을 수행한 후, 상기 이온성 액체 리간드와 동일한 몰비로 전이금속을 첨가하여 상전이 반응을 수행하는 단계를 포함하고;

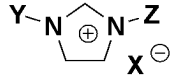
상기 금속 나노입자는 금(Au) 나노입자, 은(Ag) 나노입자, 백금(Pt) 나노입자, 구리(Cu) 나노입자 및 팔라듐

(Pd) 나노입자 중에서 선택되는 1종 이상이고;

상기 금속 포함 음이온은 FeCl_3^- , FeCl_4^- , $\text{FeCl}_4^- \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 중에서 선택되는 1종 이상이고;

상기 이온성 액체 리간드는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고:

[화학식 1]



상기 Y 및 상기 Z는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소원자, C_1 - C_7 의 선형 또는 가지형 알킬기, C_1 - C_5 의 티올(thiol)기 중에서 선택되고, 상기 Y 및 상기 Z 중 어느 하나는 탄소수 1-5의 티올기이며; 상기 X는 할로젠 원소이다.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 상전이 반응은 하나의 반응 용기(one-pot)에서 수행되는 것을 특징으로 하는 무용매 유체의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 무용매 유체를 포함하는 전기 스위치.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 무용매 유체를 포함하는 자기장 작동기.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 자성이 유도된 전기 스위칭 성질을 갖는 금속 나노입자 유체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현대사회에서 삶의 질의 문제가 중요하게 부각되면서, 바이오-메디컬 분야의 기술 개발에 대한 요구가 끊임없이 증대되고 있다. 한편, 나노기술은 바이오-메디컬 분야의 현안들을 극복할 수 있는 중요한 도구로 인식되고 있으며, 이에 나노-바이오 공학에 대한 관심은 높아지고 있다. 최근에는 여러 기능을 동시에 갖는 나노소자소재의 개발로 연구의 초점이 모여면서, 나노구조를 기능성 소자로 만드는 방법과 나노구조로 만들어진 기능성 소자의 위치를 제어하고, 물리적 화학적 생물학적 특성을 조절하는 방법이 핵심 연구 주제로 대두되고 있다.

[0003] 특히 자성나노입자(magnetic nanoparticle)는 기본적으로 일반적인 나노입자가 갖고 있는 특징들, 즉, 단위 부피당 표면적이 넓어서 소량의 대상 물질도 감지할 수 있다는 장점이 있는 것 외에, 다른 나노입자에 비해 화학적 안정성이 우수하며, 바이오프로브(bioprobe)로 사용될 때, 반복 측정이 가능하고, 자기장에 의해 위치 조정이 가능하다는 장점 또한 갖고 있어서, 자기공명영상(magnetic resonance imaging, MRI), 약물전달(drug delivery), 발열치료(hyperthermia), 생체물질검지(probe biosystem) 등과 같은 바이오 응용분야에 활용되고 있으며, 고기록밀도 정보저장매체(data storage), 자성유체(ferrofluid), 촉매(catalyst) 등 광범위한 응용분야에 적용될 수 있다.

[0004] 한편, 용매 없이 유동성을 갖는 금속나노입자 유체는 일반적으로 금속 나노입자를 둘러싸는 안정제(또는 리간드)가 이온성 액체로 된 유체이다. 이와 같은 연구는 Giannelis 그룹에서 처음 시작된 이래 다양한 나노입자 유체관련 연구가 보고되었으나[J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 15358; J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 6690; Adv. Mater., 2005, 17, 234; Adv. Mater., 2008, 20, 4353; Small, 2006, 2, 513], 다중성질로서 자성을 부여한 금속 나노입자 유체는 보고되지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 첨가되는 용매 없이 유동성을 갖고, 자성 및 금속성 등을 동시에 갖는 금속 나노입자 유체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 대표적인 일 측면에 따르면, 본 발명은 금속 나노입자, 이온성 액체 리간드, 금속 포함 음이온을 포함하는 무용매 유체에 관한 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 본 발명은 상기 다기능성 무용매 금속 나노입자 유체의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0008] 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 본 발명의 다기능성 무용매 금속 나노입자 유체는 종래 벌키한 유기물 또는 고분자 리간드를 포함하는 이온성 액체 리간드에 비해 작은 분자량을 가지고, 상온에서 이동성이 감소됨에도 불구하고 종래 연구에서 무기 나노입자 이온성 액체 리간드의 이온 전도도보다 10-100 배 우수하고, 상기 유체는 촉매적 성질, 전기적 성질 및 자기적 성질을 모두 가지는 효과를 달성할 수 있으며, 자기적 성질을 효과적으로 조절할 수 있어, 전기적 스위치 또는 작동기로 개발에 적용될 수 있고, 이 외에도 리튬 전지, 태양전지의 전해질, 다양한 기능성 잉크 및 페이스트(paste) 등 다양하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 MIL-SH-Au_{NP} 유체의 제조방법에 대한 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 MIL-SH-Au_{NP} 유체의 라만 스펙트럼, 온도에 따른 탄성 모듈 및 점성 모듈 그래프, 전단 점성률 그래프를 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 MIL-SH-Au_{NP} 유체의 자화 및 상호간 몰자화율 곡선 그래프를 나타내는 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 구현예에 따른 MIL-SH-Au_{NP} 유체의 이온전도도 그래프를 나타내는 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 MIL-SH-Au_{NP} 유체의 전기적 특성 및 상자성 반응 관계를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

[0011] 본 발명의 일 측면에 따르면, 금속 나노입자, 이온성 액체 리간드, 금속 포함 음이온을 포함하는 무용매 유체가 개시된다.

[0012] 상기 이온성 액체 리간드는 상기 금속 나노입자의 표면에 결합하여 금속-유기 복합체를 이루고;

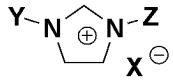
[0013] 상기 금속 포함 음이온은 상기 금속-유기 복합체와 정전기적으로 결합되어 있으며;

[0014] 상기 금속 나노입자는 금(Au) 나노입자, 은(Ag) 나노입자, 백금(Pt) 나노입자, 구리(Cu) 나노입자 및 팔라듐(Pd) 나노입자 중에서 선택되는 1종 이상이고;

[0015] 상기 금속 포함 음이온은 FeCl_3^- , FeCl_4^- , $\text{FeCl}_4^- \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 중에서 선택되는 1종 이상이고;

[0016] 상기 이온성 액체 리간드는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고:

화학식 1



[0017]

[0018]

상기 Y 및 상기 Z는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소원자, C₁-C₇의 선형 또는 가지형 알킬기, C₁-C₅의 티올(thiol)기 중에서 선택되고, 상기 Y 및 상기 Z 중 어느 하나는 탄소수 1-5의 티올기이며; 상기 X는 할로젠 원소이다.

[0019]

본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 무용매 유체는 상기 금속 나노입자 65-80 중량%, 상기 전이금속 3-6 중량% 및 상기 이온성 액체 리간드 17-29 중량%를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0020]

본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 무용매 유체는 300 K의 온도에서 유효 자기 모멘트 값이 5.39-5.45 보어 마그네톤(μ_B)이고; 300 K의 온도에서 질량 자화율이 3.24×10^{-5} - 3.62×10^{-5} emu/g이며; 몰 자화율이 1.08×10^{-2} - 1.35×10^{-2} emu/mol이고; 300 K의 온도에서 상자성 곡선이 선형이며;

[0021]

상기 무용매 유체는 적어도 20-70 °C에서 탄성 계수(G')이 점성 계수(G'')보다 크고, 전단 속도(shear rate)가 증가할수록 점성이 감소하며;

[0022]

상기 무용매 유체의 표면저항 값은 2.89×10^4 - 3.73×10^4 Ω/cm^2 이고; 210 K에서 측정하였을 때 이온전도도는 0.1-10² Hz에서 일정하게 유지되고, 10²-10⁶ Hz에서는 증가하며; 유리전이온도(T_g)는 190-220 K이고;

[0023]

상기 금속 나노입자 크기가 7 nm 이하이고; 상기 이온성 액체 리간드의 분자량은 354.91 g/mol이며; 상온에서 상기 무용매 유체의 점도는 전단 변형률 10 s⁻¹에서 11.2-13.1 Pa · s인 것을 특징으로 한다.

[0024]

본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명의 다기능성 무용매 금속 나노입자 유체는 종래 별키한 유기물 또는 고분자 리간드를 포함하는 이온성 액체 리간드에 비해 작은 분자량을 가지고, 상온에서 이동성이 감소됨에도 불구하고 종래 연구에서 무기 나노입자 이온성 액체 리간드의 이온 전도도보다 10-100 배 우수한 것으로 확인되었다.

[0025]

종래 나노입자를 안정화시키기 위해서는 분산제 역할을 하는 안정제가 필수적으로 요구되었으나, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 다기능성 무용매 금속 나노입자 유체에 포함되는 이온성 액체 리간드가 안정제로서의 역할을 하므로 다른 분산제나 유기용매 등이 필요하지 않는 장점이 있다.

[0026]

뿐만 아니라, 종래 금속 나노입자는 양자성 성질, 전기적 성질 등 하나의 기능성을 가지는 것이 대부분이었으나, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명의 금속 나노입자 유체는 촉매적 성질, 전기적 성질 및 자기적 성질을 모두 가질 수 있다.

[0027]

본 발명의 다른 측면에 따르면, 하기 단계를 포함하는 무용매 유체의 제조방법이 개시된다:

[0028]

(a) 이온성 액체 리간드가 포함되어 있는 배지에 금속 나노입자를 첨가하여 상전이 반응을 수행한 후, 상기 이온성 액체 리간드와 동일한 몰비로 전이금속을 첨가하여 상전이 반응을 수행하는 단계를 포함하고;

[0029]

상기 금속 나노입자는 금(Au) 나노입자, 은(Ag) 나노입자, 백금(Pt) 나노입자, 구리(Cu) 나노입자 및 팔라듐(Pd) 나노입자 중에서 선택되는 1종 이상이고;

[0030]

상기 금속 포함 음이온은 FeCl₃⁻, FeCl₄⁻, FeCl₄⁻ · 6H₂O중에서 선택되는 1종 이상이고;

[0031]

상기 이온성 액체 리간드는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고;

[0032]

[화학식 1]



[0033]

[0034]

상기 Y 및 상기 Z는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소원자, C₁-C₇의 선형 또는 가지형 알킬기, C₁-C₅의 티올(thiol)기 중에서 선택되고, 상기 Y 및 상기 Z 중 어느 하나는 탄소수 1-5의 티올기이며; 상기 X는 할로젠 원소이다.

[0035]

본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 상전이 반응은 하나의 반응 용기(one-pot)에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0036]

본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 금속 포함 음이온 및 이온성 액체 리간드로 표면이 개질된 다기능성 무용매 금속 나노입자 유체를 포함하는 전기 스위치가 개시된다.

[0037]

본 발명의 다른 측면에 따르면, 금속 포함 음이온 및 이온성 액체 리간드로 표면이 개질된 다기능성 무용매 금속 나노입자 유체를 포함하는 자기장 작동기가 개시된다.

[0038]

본 발명의 일 구현예에 따르면 반도체 파라미터 분석기를 이용하여 본 발명의 다기능성 무용매 금속 나노입자 유체의 전기 스위칭 특성을 측정한 결과, 자기 흡인(magnetic attraction) 정도 및 유체의 수축에 따라 전기 전도도의 가역성 ON/OFF 스위칭을 나타내는 것으로 확인되었고 이러한 결과는 본 발명의 다기능성 무용매 금속 나노입자 유체가 자기적 성질을 효과적으로 조절할 수 있어, 전기적 스위치 또는 작동기로 개발에 적용될 수 있다. 이 외에도 리튬 전지, 태양전지의 전해질, 다양한 기능성 잉크 및 페이스트(paste) 등 다양하게 사용될 수 있다.

[0039]

본 명세서 내에서 다양하게 채용되는 소정의 용어를 다음과 같이 정의하였다:

[0040]

“Au_{NP}”는 금(Au) 나노입자의 약어이고,

[0041]

“TOABr”는 테트라(옥실암모늄 브로마이드)의 약어이며,

[0042]

“IL”은 이온성 액체(Ionic Liquid)의 약어이고,

[0043]

“IL-SH”는 티올로 기능화된 이미다졸리움계(imidazolium-type) 이온성 액체 리간드의 약어이며,

[0044]

“MIL-SH”는 자성을 띄는 금속 포함 음이온 및 티올로 기능화된 이미다졸리움계 이온성 액체 리간드의 혼합물을 나타내는 약어이고,

[0045]

“MIL-SH-Au_{NP}”는 금 나노입자, 티올로 기능화된 이미다졸리움계 이온성 액체 리간드, 자성을 띄는 금속 포함 음이온을 포함하는 유체의 약어로서, 상기 이온성 액체 리간드는 상기 금속 나노입자의 표면에 결합하여 금속-유기 복합체를 이루고, 상기 금속 포함 음이온은 상기 금속-유기 복합체와 정전기적으로 결합된 물질이며,

[0046]

“ITO”는 산화인듐주석(Indium Tin Oxide)의 약어이다.

[0047]

이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백하다.

[0048]

비교예 1: IL-SH 및 MIL-SH의 제조

[0049]

80 °C의 온도 및 아르곤 기체하에서 1-메틸이미다졸(3.09 g, 37.67 mmol) 및 3-클로로-1-프로판티올(5 g, 45.20 mmol)을 72 시간 동안 환류교반하여 티올로 기능화된 이온성 액체(IL-SH)를 얻었다.

[0050]

상기 IL-SH에 대하여 무수 FeCl₃를 1:1의 물비율로 첨가하여 반응시킨 후, 상기 혼합물을 50 °C의 온도로 1시간 동안 자성 교반하고 반응을 종결하였다. 상기 혼합물은 과량의 이소프로필 알코올과 함께 약하게 원심분리(3000

rpm, 5분)하여 미반응 시약을 제거하였다. 감압기를 이용하여 건조시킨 후, 액체와 유사한 거동을 나타내는 짙은 갈색 물질(MIL-SH)을 얻었다.

실시예 1: MIL-SH-Au_{NP} 제조

약 7 nm 크기의 TOABr-Au_{NP}를 유기용매 배지에 분산시키고 IL-SH 배지로 다양한 상전이 시간으로 상전이를 시켰다. 상기 IL-SH-Au_{NP}에 무수 FeCl₃를 1 : 1의 몰비(IL-SH: FeCl₃=1 : 1)로 첨가하고, 상기 혼합물을 50 °C 온도에서 1 시간 동안 자성 교반한 후, 반응을 종결하였다. 상기 혼합물을 과량의 이소프로필 알코올과 함께 약하게 원심분리(3000 rpm, 5 분)하여 미반응 시약을 제거하였다. 감압기로 건조시킨 후, 액체와 유사한 거동을 나타내는 짙은 자주색의 물질(MIL-SH-Au_{NP})을 얻었다.

실험예 1: 측정

상기 MIL-SH 및 MIL-SH-Au_{NP}의 유동학적 특성은 MCR-301(Anton Paar) 유동계(rheometer)를 이용하여 측정하였다. 이의 탄성 및 점성 계수는 상기와 동일한 유동계를 이용하고, 각 진동수(angular frequency)(1 s⁻¹) 및 변형률(strain amplitude)(10 %)을 고정시키고, 10 °C/min의 속도로 25 °C에서 70 °C까지 온도-스윙 모드 하에서 측정하였다. 전기화학적 특성은 포 포인트 프로브(four point probe station, Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd., MCP-T610)를 이용하여 측정하였다. 이온 전도도는 온도 및 주파수 함수로서 광대역 유전체 분광기(Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd., MCP-T610)를 이용하여 측정하였다. 자성의 자장 의존성(field dependence of magnetization) 및 상호 간 몰자화율(molar susceptibility)과 같은 자기적 특성은 초전도성 양자간섭 측정 장치(superconducting quantum interference device, SQUID, MPMS5) 자기력계를 통해 조사하였다. 라만 스펙트럼은 He-Ne 레이저 633 nm 파장을 이용한 라만 분광기(LabRam ARAMIS Raman spectroscopy, Horiba Jobin-Yvon)에 의해 측정하였다. 모든 시료의 열중량 분석(TGA)은 TGA Q50(TA Instruments)로 수행하였다. DSC는 DSC 131 Evo(SETARAM Instrumentation)를 사용하여 -100 °C에서 50 °C까지 수행하였다.

몰자화율(χ_{mol}) 및 자기 모멘트 효과(μ_{eff})의 계산

상기 MIL-SH의 분자량(Mw)는 354.91 g/mol이다. 자기적 특성 측정에 사용되는 상기 MIL-SH의 시료 질량은 37 mg이다. χ_{mol} 은 하기 수학적 식 1에 나타난 바와 같다:

수학적 식 1

$$\chi_{mol} = \frac{M \cdot M_w}{H \cdot m}$$

(M:자화, H:외부자계, m:시료 질량).

상기 MIL-SH의 μ_{eff} 는 하기 수학적 식 2의 χ_{mol} 및 μ_{eff} 의 관계에 따라, 300 K 온도에서 계산되었다.

수학적 식 2

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3kT\chi_{mol}}{N_{Av}}} \times \frac{\mu_B}{\mu_B}$$

(k:볼츠만 상수, T:절대 온도, N_{Av} :아보가드로 수, μ_B :보어 마그네톤).

72 중량% MIL-SH-Au_{NP}의 시료 질량은 자기 특성을 조사한 결과 19 mg으로 측정되었다.

- [0063] 결과
- [0064] 먼저, 직경이 약 7 nm인 금 나노입자(Au_{NP})를 톨루엔에서 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOABr) 안정화제를 이용하여 제조하였다. 티올-기능화된 이미다졸형 IL(IL-SH) 액체 유사 거동하는 리간드를 1-메틸이미다졸 및 3-클로로-1-프로판티올을 사용하여 상온에서 합성하였다.
- [0065] 여기서, 도 1에 나타낸 바와 같이, 상기 IL-SH 리간드는 올레산, 팔미트산 또는 TOABr 로 안정화되어 있는 다양한 소수성 금속 나노입자를 유기액(organic)에서 IL-SH로 상전이 하기 위한 리간드-교환 유기물로서 사용할 수 있는데, 이는 IL-SH의 티올 부분과 상기 금속 나노입자의 표면과의 높은 친화도 때문이다.
- [0066] 상기 금속 나노입자에서 IL-SH까지 연속적인 상전이는 IL-SH 배지의 금속 나노입자 담지량을 쉽게 증가시킬 수 있다. Au_{NP} 담지량이 72 중량%인 IL-SH- Au_{NP} 유체를 제조한 후, 무수 FeCl_3 가루를 첨가함으로써 음이온으로서 고스핀(high-spin) FeCl_4^- 를 포함하는 자성 금속 유체를 성공적으로 제조하였다.
- [0067] 상기 FeCl_4^- 를 확인하기 위해서 IL 배지의 상기 입자는 자석처럼 행동하는 경향이 증가될 수 있음을 IL-SH, MIL-SH 및 MIL-SH- Au_{NP} 의 라만 스펙트럼에서 확인하였다(도 2a 참조). 표시된 바와 같이, 모든 IL은 265 cm^{-1} 에서 이미다졸리움 양이온으로 유래된 라만 피크가 약하게 나타는 것으로 확인되었다. 그러나, MIL-SH 및 MIL-SH- Au_{NP} 의 경우, 333 cm^{-1} 에서 대칭적인 Fe-Cl과 FeCl_4^- 의 신축진동(stretching vibration)하여 라만 피크가 강하게 나타났고, 상기 이미다졸리움 양이온의 라만 피크는 전술한 바와 같다. 또한, 이미다졸리움 라만 피크의 상대적 비율을 고려해 볼 때, MIL-SH는 MIL-SH- Au_{NP} 동일하게 FeCl_4^- 피크가 측정되었고, 상기 IL 배지의 Au_{NP} 의 존재는 FeCl_4^- 의 형성 또는 자성 결과에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.
- [0068] 상기 무용매 MIL-SH- Au_{NP} 는 상온에서 액체와 유사한 거동을 보이고, Au_{NP} 는 약 72 중량%의 양으로 담지 되었음에도 불구하고, 유동적 결과가 확인되었다. 25 내지 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 온도 변화에 따른 상기 점성 계수(G')가 탄성 계수(G'')보다 높은 것으로 확인되었다. 이러한 현상은 Au_{NP} 에 대하여 리간드로 사용되는 MIL-SH의 물리적 특성으로부터 유래함에 따라 MIL-SH- Au_{NP} 의 유체 거동을 분명하게 나타낸다. 그러나, MIL-SH- Au_{NP} 의 계수 값(G' 및 G'')은 고체 Au_{NP} 의 존재 때문에 순수한 MIL-SH 보다 높은 것으로 측정되었다. 추가로, 상기 MIL-SH- Au_{NP} 의 유변학적 거동은 비 뉴턴 유체 거동을 나타내고, 상기 전단 점성률은 Au_{NP} 의 담지량이 증가함에 따라 증가하였고, 이는 전단 유동화 거동 모델(shear thinning behavior model)로서 잘 설명될 수 있다(도 2c 참조).
- [0069] 이러한 결과를 바탕으로, MIL-SH- Au_{NP} 의 자기적 성질은 초전도 양자간섭 소자(SQUID) 자기측정기를 이용하여 조사되었다. 먼저, MIL-SH- Au_{NP} 19 mg을 캡슐에 포함시키고, 상기 캡슐의 자기 모멘트를 $-50,000$ 내지 $+50,000\text{ Oe}$ 의 자기장 범위 내에서 측정하였다. 도 3a에 나타낸 바와 같이, 상기 MIL-SH- Au_{NP} 의 자기 곡선은 자기장 범위 내에서 항자기성(coercivity), 잔류 자기(remanence), 히스테리시스(hysteresis), 또는 포화상태(saturation)가 없는 자기장에서 선형 반응을 보이는 300 K에서 측정되었고, 상자성 특징을 제시하였다. 상기 선형 상자성 곡선은 300 K에서 유체와 자기 모멘트 사이의 상호 작용이 없다는 것을 제시하였다. 자기장 의존성의 슬로프로부터, 상기 MIL-SH- Au_{NP} 의 질량자화율(magnetic mass susceptibility)(X_g)은 약 $3.45 \times 10^{-5}\text{ emu/g}$ (또는 몰자화율, X_{mol} 약 $1.22 \times 10^{-2}\text{ emu/mol}$)으로 측정되었고, 상기 결과에 따라 실제 자기 모멘트(μ_{eff})는 X_{mol} 및 μ_{eff} 의 관계식으로부터 산출되었고, 상기 결과는 약 5.42 보어마그네톤(Bohr magneton)(μ_B)로 측정되었다. 또한, 상기 상호간 상자성 몰자화율의 온도 의존도는 10,000 Oe의 자기장에서 대표적인 퀴리 바이스의 법칙(Curie-Weiss law)에 따라 바이스 온도는 -13.3 K 이고, 퀴리 상수 $C = 3.73\text{ emu} \cdot \text{K/mol} \cdot \text{Oe}$ 이다(도 3b 참조). 이 값은 고스핀 $d^5\text{ Fe(III)}$ 이온 및 FeCl_4^- 이온 기반의 자성 유체에 대해 보고된 종래 연구 결과와 일치한다. 또한, Au_{NP} 가 없는 MIL-SH의 자기적 성질(도 S3 참조)은 MIL-SH- Au_{NP} 와 유사한 것을 고려하면, 이는 MIL-SH- Au_{NP} 의 상자성 특성이 MIL-SH 이온성 액체 내의 FeCl_4^- 이온에 의해 유래된 것으로 결론을 내릴 수 있다. 비록 도데칸티올 리간드에 의해 안정화

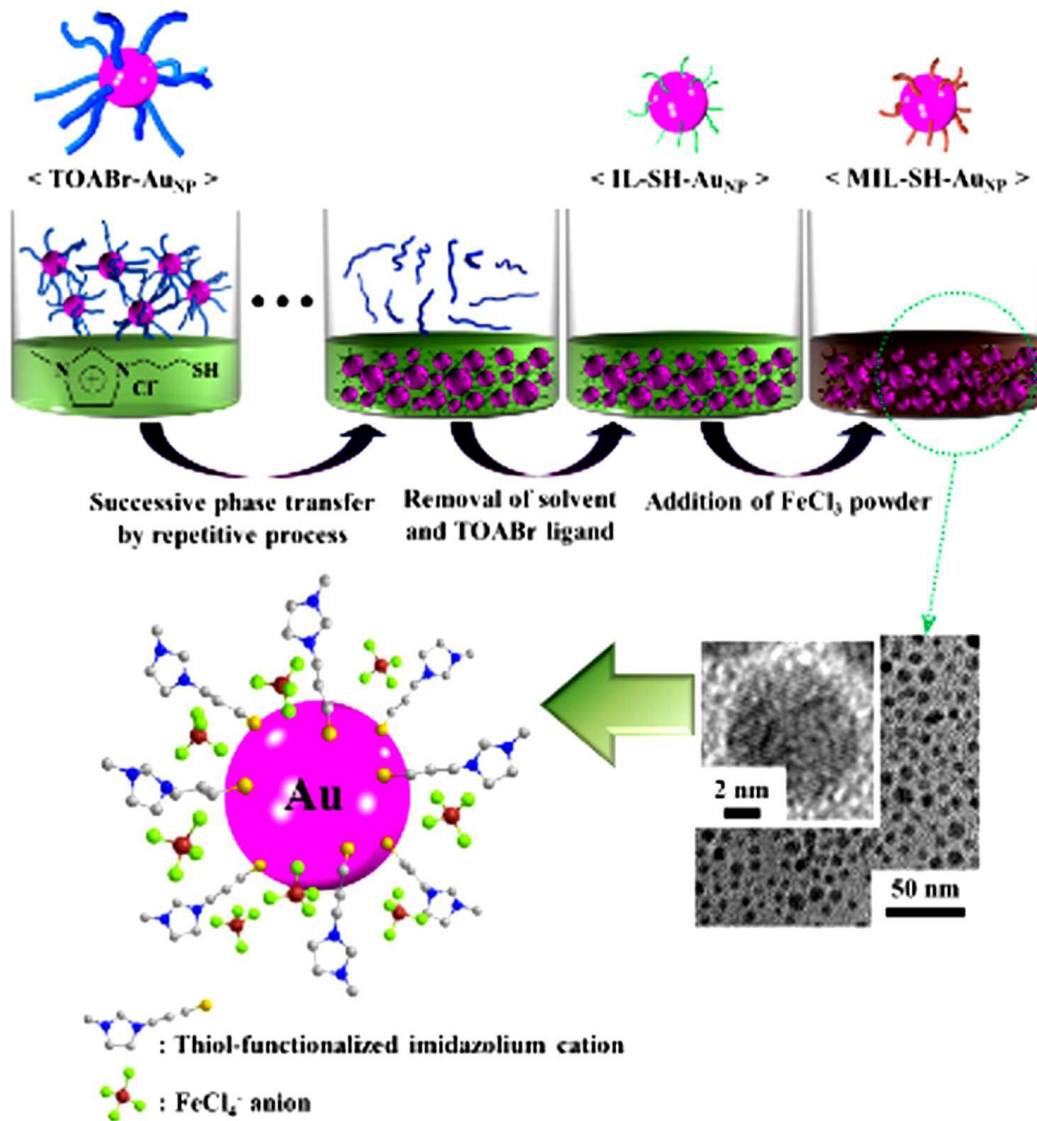
된 4.4 nm Au_{NP}는 상온에서 매우 약한 강자성 거동을 할 수 있는 것으로 보고되어 있지만, 본 발명자들은 약 7 nm의 직경을 가지는 Au_{NP}에 대한 강자성 특성을 확인하지 못했다.

[0070]

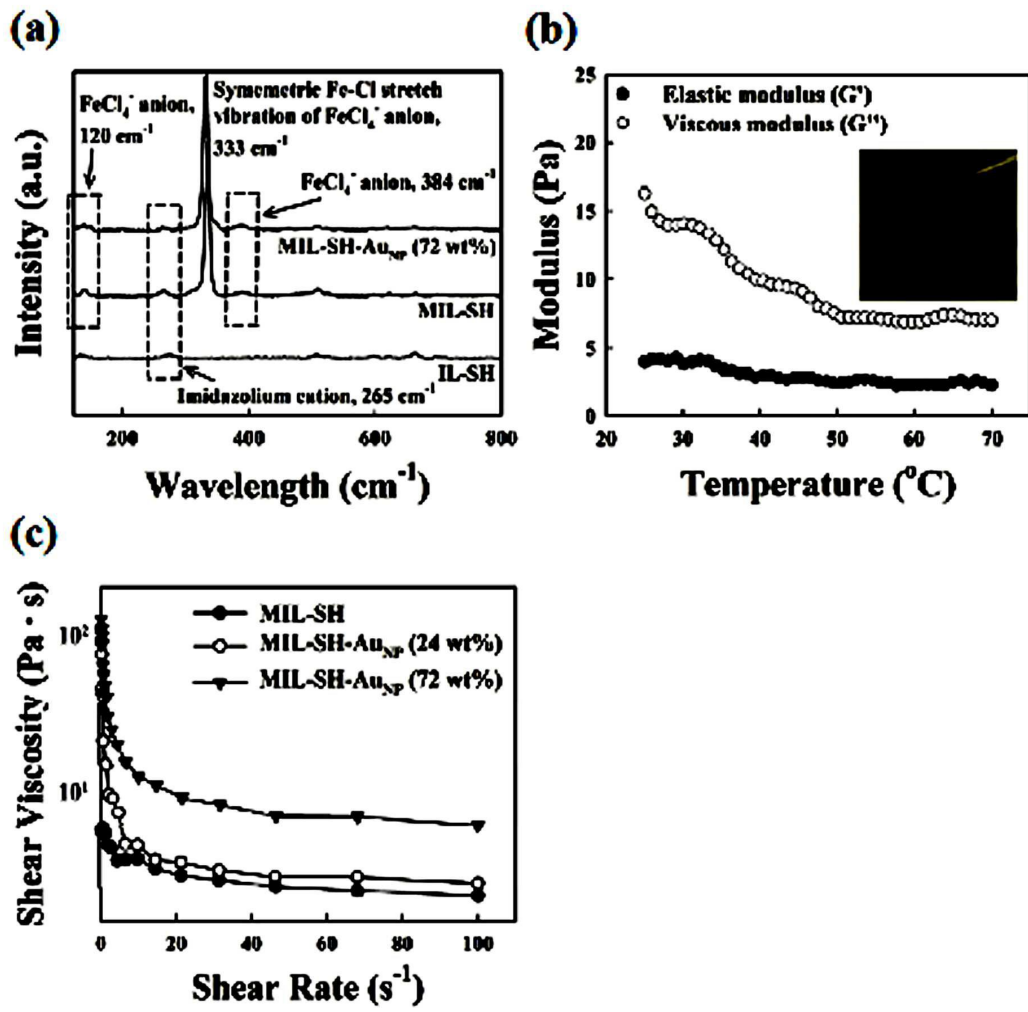
본 발명에서는 또한 도 4a에 나타낸 바와 같이, MIL-SH-Au_{NP} 유체의 온도-의존성 이온 전도도(σ)를 조사하였다. 상기 MIL-SH-Au_{NP} 유체의 이온 전도도는 보겔-타만-풀처(Vogel-Tammann-Fulcher, VTF) 모델에 따른 온도를 210 K에서 300 K로 증가시키기에 따라 8×10^{-12} S/cm에서 1.74×10^{-5} S/cm로 빠르게 증가하였다. 상기 이온 전도도는 210 K 이하의 온도에서 안정기인 것이 확인되었다. 상기 안정기는 고체상 MIL-SH-Au_{NP}(즉, 결정화 단계)의 유동성이 전도도에 기여하지 않음을 의미한다. 반면, Au_{NP}를 포함하지 않는 MIL-SH 이온성 액체의 이온 전도도는 MIL-SH 이온성 액체와 Au_{NP} 표면의 결합(즉, MIL-SH-Au_{NP})의 상대적으로 강한 이온간 상호 작용하는 순수한 MIL-SH 리간드 때문에 225 K 이상에서 급격하게 증가되어, 무질서 하이브리드 구조를 나타내고; 따라서, 225 K 이상에서 MIL-SH가 유체 거동을 시작한다(도 S4 참조). 이온성 액체 배지에서 이온간 상호 작용의 감소는 이온 전도도의 급격한 증가한다고 보고된 바 있다. 이러한 현상은 이온성 액체의 가열시, 시차 주사 열량계(DSC) 추적의 분석에 의해 확인되었다. 특히, MIL-SH와 MIL-SH-Au_{NP}의 유리 전이 온도(T_g)는 각각 약 225 K 및 210 K(도 3B)로 측정되었다(도 4b 참조). T_g 거동은 알킬-메틸이미다졸리움 이온성 액체의 알킬기가 에틸에서 부틸기로 전환될 때 용융 온도(T_m) 거동을 대신하여 측정되었다. 또한, 210 K 이하의 온도에서는 상기 MIL-SH-Au_{NP}의 이온 전도도는 온도 변화보다 주파수 변화에 의해 강하게 영향을 받았다. 이러한 경우, 주파수에 따른 이온 전도도의 의존도는 멍법칙(power law): $\sigma(\omega) \propto \omega^1$ 에 따른다(도 4c 참조). 또한, 210 K 이상의 온도에서, 상기 MIL-SH-Au_{NP}의 이온 전도도는 낮은 주파수(즉, $0.1-10^2$ Hz)에서 일정하게 유지되었으나, 10^2 Hz에서 10^6 Hz로 주파수를 증가시키면 이온 전도도가 서서히 증가되는 것으로 확인되었다(도 4d 참조). 본 발명의 흥미로운 점은 상온에서 MIL-SH-Au_{NP} 유체의 이동이 감소됨에도 불구하고, 다른 연구 그룹에서 발표된 무기 나노입자 이온성 액체의 이온 전도도보다 10-100 배 높은 것으로 측정되었다. 이러한 현상은 덩치가 큰 유기물 또는 고분자 리간드를 기초로 한 이온성 액체에 비해 비교적 작은 분자량을 가진 MIL-SH의 높은 이온 전도도 때문이다. 또한, 상기 MIL-SH-Au_{NP}의 전기화학적 성질은 Au_{NP}의 담지량의 함수로 측정하였다. Au_{NP}가 없고, 이미다졸리움 양이온 및 FeCl_4^- 음이온으로 구성된 MIL-SH 유체의 전기 표면 저항(electrical sheet resistance)은 $6.06 \times 10^6 \Omega/\text{cm}^2$ 으로 측정되었다. 그러나, 상기 MIL-SH-Au_{NP}의 표면 저항은 Au_{NP}의 담지량이 0에서 65 중량%로 증가함에 따라 감소하였고, 담지량이 65 중량%인 Au_{NP}는 $3.71 \times 10^4 \Omega/\text{cm}^2$ 이하에서 안정기에 도달하였다(도 5a 참조). 이러한 결과는 터널 효과(안정제와의 거리에 의한 효과) 및 금속 나노입자 사이의 밀착이 모두 금속 나노입자 필름의 용이한 전자 흐름을 가능하게 한다는 전자 침투 이론(electrical percolation theory)에 의해 설명될 수 있다. 특히, MIL-SH-Au_{NP} 유체가 전기적 특성 및 상자성 반응을 동시에 나타냄에 따라, 상기 다기능 유체는 유기 배지에서 전기적으로 조절이 가능한 전기 스위치로 이용될 수 있고(도 5b 참조), 나아가 전기 스위칭 특성을 가진 자기장 작동기로 개발되어 사용될 수 있다. 이러한 장치를 개발하기 위한 가능성을 확인하기 위해, 본 발명자들은 반도체 파라미터 분석기를 사용하여 MIL-SH-Au_{NP}의 전기 스위칭 특성을 조사하였다. 양쪽에 ITO 전극이 있는 톨루엔 용기 내의 상기 MIL-SH-Au_{NP} 이온성 유체는 각각의 전극에서 자기 흡인(magnetic attraction) 정도 및 유체의 수축에 따라 전기 전도도의 가역성 ON/OFF 스위칭을 나타내었다. 이러한 결과는 MIL-SH-Au_{NP}의 이온성 액체가 효과적으로 유기 배지에서 자기적으로 조절할 수 있어, 전기적 스위치 또는 작동기로 개발에 적용될 수 있음을 나타낸다.

도면

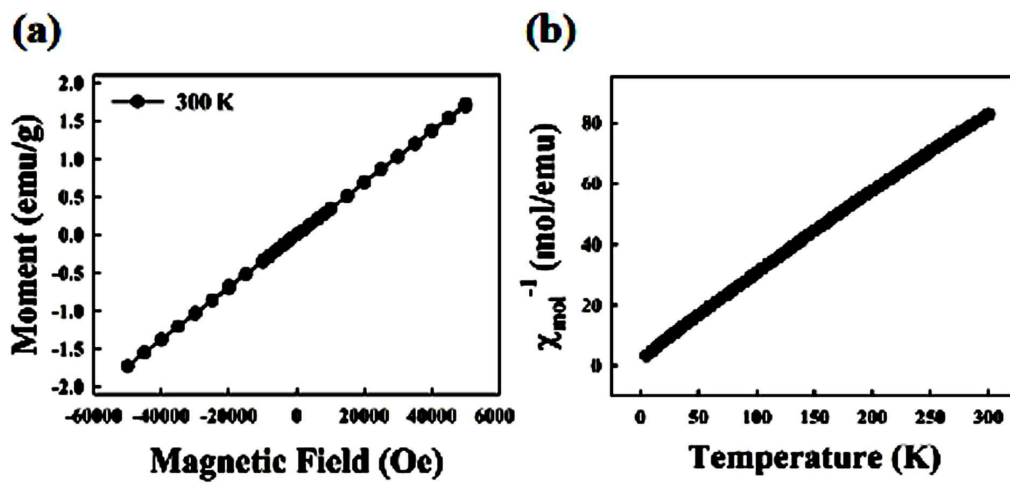
도면1



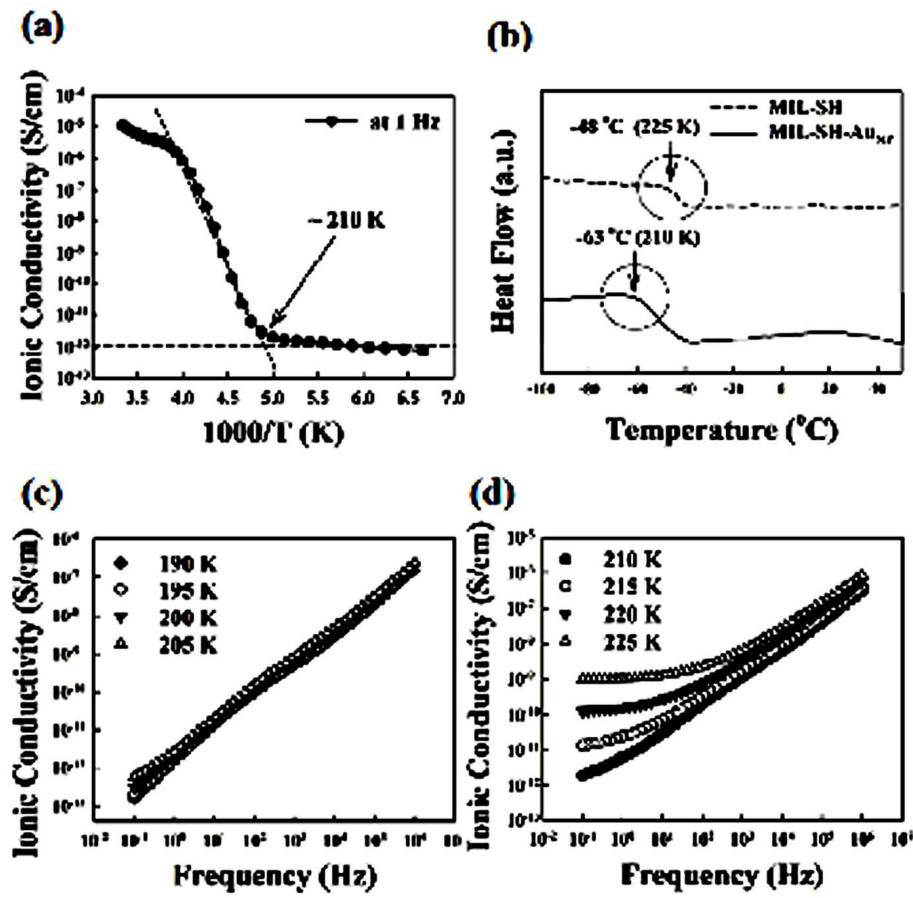
도면2



도면3



도면4



도면5

