



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0089208
(43) 공개일자 2016년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B03C 1/00 (2006.01) G01N 21/76 (2006.01)
G01N 21/82 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B03C 1/00 (2013.01)
G01N 21/76 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0008878
(22) 출원일자 2015년01월19일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김영근
서울특별시 강남구 압구정로 61길 37, 72동 1109호 (압구정동, 한양아파트)
진 수예
서울특별시 동대문구 무학로42길 35-1, 109호 (제기동)
이지성
서울특별시 성북구 보문로 34다길 25, 305호 (동선동3가)
(74) 대리인
특허법인충현

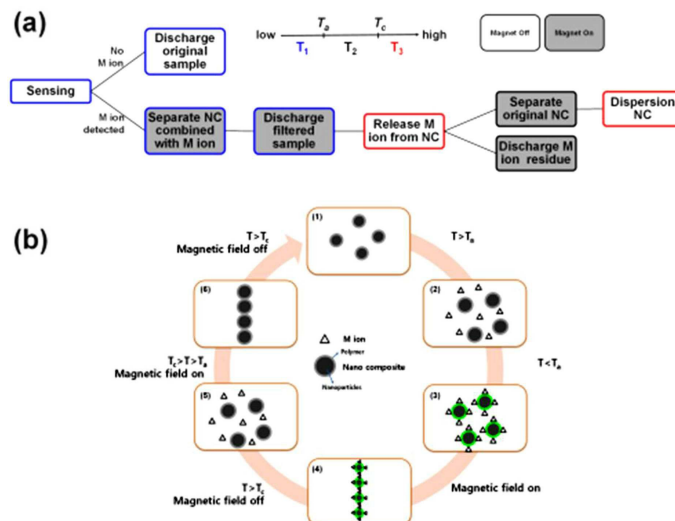
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 자성 나노입자를 이용한 중금속 이온 검지 및 분리 통합 장치 및 이를 이용한 검지 및 분리 방법

(57) 요약

본 발명은 자성천이 온도 제어가 가능한 나노입자를 이용하여 중금속 이온을 검지, 분리 및 재사용 장치 및 그 방법에 관한 것으로서, 외부 자기장과 온도를 변화시켜 중금속 이온이 스스로 흡착하고 탈착하는 것을 특징으로 한다. 구체적으로, 본 발명은 자성천이온도의 제어가 가능한 자성 나노입자 및 형광 고분자로 이루어진 나노복합체를 포함하는 중금속 이온 검지 및 분리 장치를 제공한다. 또한, 본 발명은 중금속 이온을 검지하는 과정에서 온도를 조절하여 나노입자-고분자 복합체와 중금속 이온의 흡착과 탈착을 조절하는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명은 중금속 이온을 분리하는 과정에서 외부 자기장과 온도를 조절하여 중금속 이온이 결합된 나노복합체를 분리할 수 있는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명은 나노복합체와 중금속 이온의 탈착 후 외부 자기장과 온도를 조절하여 나노복합체를 지속적으로 재사용할 수 있는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 21/82 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014011889

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 (이공)중견연구자지원_도약연구

연구과제명 금속 및 산화물 기반 차원융합 나노플랫폼 핵심기술 연구

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

자성 나노입자와 고분자가 결합하여 이루어진 나노복합체를 포함하는 중금속 이온의 검지 및 분리 일체화 장치로서, 상기 나노복합체는 외부 자기장과 온도 조절에 의하여 중금속 이온을 흡착 또는 탈착시키는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 자성 나노입자는 외부 자기장 또는 온도 조절에 의해 자성 특성이 조절되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 자성 나노입자는 페로브스카이트(perovskite) 구조의 란타넘망가나이트(LaMnO_3)를 기본으로 2가 금속이 도핑된 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ 일이고, 상기 2가 금속은 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Pb, V, Nb, Ta, Zn, Cd 및 Hg로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 고분자는 중금속 이온과 결합시 발광, 발색 또는 형광을 나타내는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 고분자는 T_a 온도 이상에서 고분자-중금속 이온 결합이 끊어지는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 6

일체화된 중금속 이온의 검지 및 분리 방법에 있어서,

- (i) 검지 대상 시료를 제1항에 따른 장치에 주입하는 단계;
- (ii) 중금속 이온의 존재 여부에 대하여 광학 리포터를 이용하여 검지하는 단계;
- (iii) 외부 자기장을 인가하여 중금속 이온과 결합한 나노복합체를 포집하는 단계;
- (iv) 장치의 온도를 T_c 이상으로 높여 나노복합체와 중금속 이온을 탈착하는 단계;
- (v) 장치의 온도를 T_c 이하 T_a 이상으로 조절하고 외부 자기장을 인가하여 중금속 이온을 제거하는 단계;를 포함하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 (v) 단계 이후에 외부 자기장을 제거하고 온도를 T_c 이상으로 올려 나노복합체를 분산시킴으로써 재사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중금속 검지 및 분리 장치에 관한 것이며, 보다 상세하게는 자성천이온도(Curie Temperature, T_c) 제어 가능한 자성 나노입자 및 이것과 결합한 고분자의 나노복합체를 이용한 중금속의 검지와 분리가 일체화된 장치에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 자성천이온도 제어가능한 자성 나노입자를 포함하는 장치를 온도 조절함으로써 중금속을 분리 및 검지하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수은이온(Hg^{2+}), 망간이온(Mn^{2+}), 납이온(Pb^{2+}), 코발트이온(Co^{2+}), 크롬이온(Cr^{2+})과 같은 중금속들은 생체 내에 축적되어 인체에 해로운 영향을 미치고 산업이 발달함에 따라 중금속 이온에 의한 환경오염이 심해지고 있다. 이에 따라 중금속 이온을 검지하거나 이를 제거하기 위한 방법에 대한 관심이 지속적으로 증가하고 있다. 중금속 이온을 검지하기 위해 고분자 또는 그 유도체를 많이 이용하고 있는데, 특히 반응이 일어날 때 발광, 발색 혹은 형광을 발현하는 고분자로 쿠마린(coumarin), 로다민(rhodamine) 등 유도체가 있고 온도에 따라 부피상전이(volume phase transition, VPT) 특성을 가지고 있는 아마이드(amide)계 또는 비닐(vinyl)계 고분자 등도 있다. 이 중 VPT 고분자는 특정 온도 이하에서 중금속 이온과 결합하고 그 이상에서 결합이 끊어져, 중금속 이온을 온도 변화에 따라 흡착 혹은 탈착 시킬 수 있는데, 이렇게 고분자와 금속이온의 결합이 끊어지는 온도를 T_a 라고 칭한다.

[0003] 대한민국 등록특허 제10-0959822호(특허문헌 1)에서는 자기적 성질을 갖는 자성체-실리카 나노지지체에 BODIPY(Borondipyrromethene Difluoride)계 유도체를 수식한 흡착체를 만들었다. 이를 이용하여 중금속 이온을 검지하고 이를 분리할 수 있지만 이러한 과정을 반복하여 지속적으로 사용할 수 있는 장치로 개발하기 어려울 것으로 보이며 실제응용을 위한 검지 장치로 개발하는 것에 관하여 어떠한 개시도 되어 있지 않다. 대한민국 공개특허공보 제10-2012-0101927호(특허문헌 2)에서는 발광폴리머 리포솜을 이용하여 중금속 및 유해물질을 검지하는 측정장치에 관한 것이다. 하지만 중금속 검지만 할 수 있고 이를 분리하거나 재사용할 수 있는 방법에 대한 기술은 개시하지 않았다. 이와 같이 중금속 이온의 검지나 분리할 수 있는 단독적인 기능을 갖는 장치에 대한 특허는 존재하지만 검지와 분리를 동시에 할 수 있고 지속적으로 재사용 가능한 일체화된 장치의 필요성이 업계에 존재한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 대한민국 등록특허 제10-0959822호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2. 대한민국 공개특허공보 제10-2012-0101927호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 자성 나노입자를 이용하여 중금속 이온을 검지하고 분리할 수 있으며 재사용이 가능한 일체화된 장치를 제공하고자 하는 것이다.

[0006] 또한, 본 발명의 다른 목적은 자성 나노입자를 이용하여 중금속 이온의 검지와 분리를 동시에 할 수 있으며, 재

사용이 가능한 일체화된 방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상술한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 자성천이 온도 제어가 가능한 나노입자를 이용하여 중금속 이온을 검지, 분리 및 재사용하는 방법을 제시하면서, 특히 외부 자기장과 온도를 변화시켜 중금속 이온이 스스로 흡착 또는 탈착하도록 하는 기술을 제안한다.
- [0008] 본 발명의 일 구체예로서, 본 발명은 자성천이온도의 제어가 가능한 자성 나노입자 및 고분자로 이루어진 나노복합체를 포함하는 중금속 이온 검지 및 분리 장치를 제공한다.
- [0009] 또한, 본 발명의 다른 구체예로서, 중금속 이온을 검지하는 과정에서 온도를 조절하여 나노입자-고분자 복합체와 중금속 이온의 흡착과 탈착을 조절하는 것을 특징으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명의 다른 구체예로서, 중금속 이온을 분리하는 과정에서 외부 자기장을 조절하여 중금속 이온을 시료로부터 분리할 수 있고 온도를 조절하여 중금속 이온을 나노복합체로부터 탈착할 수 있는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명의 다른 구체예로서, 나노복합체와 중금속 이온의 탈착 후 외부 자기장과 온도를 조절하여 나노복합체를 지속적으로 재사용할 수 있는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명에 따르면, 자성천이 온도 제어가 가능한 나노입자와 온도에 따라 중금속 이온을 흡착 및 탈착하는 고분자를 이용함으로써 중금속 이온을 검지, 분리 및 재사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1(a)는 본 발명의 일 구체예에 따른 중금속 이온 검지 및 분리 장치에 대한 순서도이고, (b)는 본 발명의 일 구체예에 따른 중금속 이온 검지 및 분리 장치에 대한 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 구체예에 따른 중금속 이온 검지 및 분리 장치의 구성도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 구체예에 따른 장치에서 온도에 따른 자화도 변화 곡선을 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 서로 다른 온도에서 외부 자기장에 의한 자성나노입자의 포집 차이를 보여주는 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0015] 본 발명의 일 구체예는 자성나노입자와 고분자가 결합하여 이루어진 나노복합체를 포함하는 중금속 이온 검지 및 제거 일체화 장치에 관한 것으로서, 상기 나노복합체는 온도 조절에 의하여 중금속 이온을 나노복합체에 흡착 또는 탈착시키고 외부 자기장에 의하여 시료로부터 중금속이온을 분리하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 자성 나노입자는 외부자기장을 조절함에 의하여 자성 특성을 조절할 수 있다.
- [0017] 상기 자성나노입자는 자성천이온도에 의하여 자성 특성을 조절할 수 있다.

- [0018] 상기 자성나노입자는 페로브스카이트(perovskite) 구조의 란타늄망가나이트(LaMnO_3)를 기본으로 2가 금속이 도핑된 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ 일 수 있다. 2가 금속의 예로는, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Pb, V, Nb, Ta, Zn, Cd 또는 Hg 등을 들 수 있고, 바람직하게는 Be, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 Ra 등의 알칼리 토금속; 또는 Pb 등을 들 수 있으며, 보다 바람직하게는 Sr, Ba, Ca 또는 Pb 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 상기 고분자는 중금속 이온과 결합시 발광, 발색 또는 형광을 나타낼 수 있다.
- [0020] 상기 고분자는 쿠마린(coumarin), 로다민(rhodamine) 등 유도체일 수 있다.
- [0021] 상기 고분자는 온도에 따라 중금속과 흡착 또는 탈착할 수 있다.
- [0022] 상기 고분자는 T_a 온도 이상에서 고분자-중금속 이온 결합이 끊어지는 것을 특징으로 한다. 상기 T_a 온도는 활성화 온도(activation temperature)를 지칭하는 것이다.
- [0023] 상기 고분자는 온도에 따라 부피상전이(volume phase transition, VPT) 특성을 갖는 아마이드(amide)계 또는 비닐(vinyl)계의 고분자일 수 있다.
- [0024] 상기 중금속 이온은 Hg^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{2+} 및 Pb^{2+} 으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 구체예로서, 일체화된 중금속 이온의 검지 및 제거 방법은 다음의 단계를 포함한다:
- [0026] (i) 분석 시료를 제1항에 따른 장치에 주입하는 단계;
- [0027] (ii) 장치의 온도를 T_a 이하로 낮추는 단계;
- [0028] (iii) 중금속이온이 존재 여부에 대하여 광학 리포터를 이용하여 검지하는 단계;
- [0029] (iv) 외부 자기장을 인가하여 중금속 이온과 결합한 나노복합체를 포집하고 나머지 용액을 배출하는 단계;
- [0030] (iv) 포집한 나노복합체의 온도를 T_c 이상으로 높여 나노복합체와 중금속이온을 탈착하는 단계; 및
- [0031] (v) 장치의 온도를 T_c 이하 T_a 이상으로 조절하고 외부 자기장을 인가하여 중금속 이온을 제거하는 단계.
- [0032] 상기 단계 (ii)에서는 중금속이 고분자에 흡착되는 단계이다.
- [0033] 상기 단계 (iii)에서는 중금속이 고분자와 결합함으로써 고분자가 발색, 발광 또는 형광을 나타냄으로써 광학 리포터기에 의하여 중금속의 존재 여부를 알 수 있다.
- [0034] 상기 단계 (iv)에서는 외부 자기장에 의하여 나노복합체가 자성을 띄게 되므로, 전자석쪽으로 나노복합체가 포집되며, 시료에서 중금속 이온만을 선별할 수 있게 된다. 남은 시료는 중금속이 제거된 시료로서, 본 발명의 장치로부터 시료를 배출하여, 시료에서 중금속을 분리할 수 있게 된다.
- [0035] 본 발명은 또한 상기 (v) 단계 이후에 외부 자장을 제거하고 온도를 T_c 이상으로 올려 나노복합체를 분산시킴으로써 재사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0036] 도 1(a)에 나타난 바와 같이, 본 발명은 중금속 이온을 제거하는 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 중금속 이온(M ion)을 검지(sensing)하여 중금속 이온이 존재하면, 중금속 이온과 나노복합체(NC)를 흡착시켜서 분리한다. 분리된 시료는 방출하고, 나노복합체로부터 중금속 이온을 탈착시켜, 나노복합체를 재활용한다.
- [0037] 또한, 도 1(b)을 참조로 본 발명을 살펴보면, 본 발명에 따른 장치는 초기에 T_a 이상의 온도에서 나노복합체가 분산된 상태로 유지되어 있다.(b-1) 중금속 이온을 검지 및 분리하기 원하는 시료를 장치에 주입한다.(b-2) 이후, T_a 이하로 온도를 조절함으로써 나노복합체의 고분자에 중금속 이온을 흡착시키면, 중금속 이온과 결합된 고분자는 발광, 발색 또는 형광을 나타내어 중금속의 존재를 표시하게 된다(b-3). 중금속 이온이 나노복합체에 흡착된 후에 외부 자기장을 인가하면 나노복합체 중의 자성나노입자의 자력에 의해 시료로부터 나노복합체와 흡착한 중금속 이온을 분리할 수 있다.(b-4) 시료로부터 중금속이온을 분리한 후, 나노복합체를 재사용하기 위하여

외부 자기장을 제거하고 T_c 이상의 온도에서 나노복합체와 중금속 이온을 탈착한다.(b-5) 그리고 T_a 내지 T_c 범위의 온도로 조절하고 외부자기장을 인가함으로써 나노복합체는 자성을 갖지만 중금속 이온이 흡착하지 않는 분위기를 만들어 나노복합체만을 분리하고 중금속 이온을 배출한다.(b-6) 일련의 과정이 끝나면 T_c 이상의 온도로 가열하여 나노복합체가 분산될 수 있도록 하여 초기상태를 준비한다.

[0038] 또한, 도 2를 참조하여 본 발명의 장치 및 이것을 이용한 검지 및 분리 방법을 설명하면, 본 발명의 장치는 자성나노입자와 고분자를 포함하는 나노복합체가 내장되어 있는 온도-제어가 가능한 컨테이너; 광학리포터; 및 전자석을 포함한다. 상기 온도-제어가 가능한 컨테이너는 수동적으로 온도를 조절함으로써 컨테이너의 온도에 따라 나노복합체와 중금속의 흡,탈착 또는 나노복합체의 를 조절할 수 있다. 상기 컨테이너의 온도를 T_c 이상으로 조정하면, 상기 컨테이너 내의 나노복합체는 자성을 잃게 되어 용액내 분산성이 향상될 수 있다. 상기 광학리포터는 고분자의 발광, 발색 또는 형광을 센싱할 수 있는 장치이다. 상기 전자석(electromagnet)은 자성나노입자가 자성의 성질을 갖도록 유도하여 결과적으로 시료에 있는 중금속 이온을 분리할 수 있고, 또한 상기 나노복합체를 재사용 할 수 있도록 한다.

[0039] 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 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0040] 실시예1: LSMO 자성나노입자의 합성

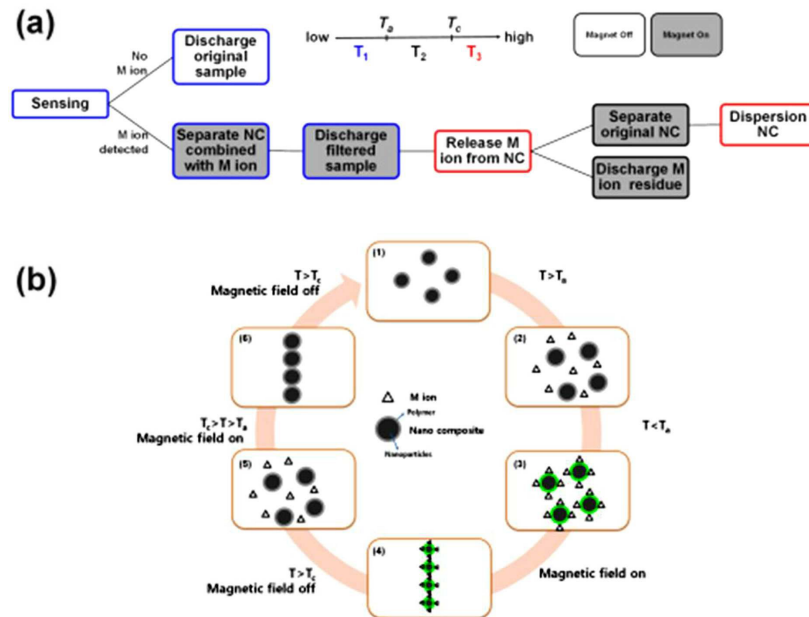
[0041] 변형된 폴리올 법(modified polyol method)를 이용하여 란타넘 스트론튬 망가니즈 옥사이드($La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$) 나노입자를 형성한다. 이에 란타넘 아세틸아세토네이트(lanthanum acetyl acetonate, $La(acac)_3$), 스트론튬 아세틸아세토네이트(strontium acetylacetonate, $Sr(acac)_2$), 망가니즈 아세틸아세토네이트(manganese acetylacetonate)의 전구체를 넣고, 폴리에틸렌글리콜(PEG)-폴리프로필렌글리콜(PPG)-폴리에틸렌글리콜(PEG)의 블록 공중합체 또는 폴리에틸렌옥사이드(PEO)-폴리프로필렌옥사이드(PPG)-폴리에틸렌옥사이드(PEO)의 블록 공중합체를 계면활성제로 사용하며, 1,2-헥사디케인다이올(1,2-hexadecanediol)을 환원제로 사용한다. 이 모두를 용매제인 옥틸-에테르(octyl-ether)에 넣고 300 에서 2시간 가량 환원의 과정을 거친다. 이후 환원된 물질이 섞인 용액을 실리콘 웨이퍼에 떨어뜨려 12시간동안 900에서 산소 분위기에서 열을 가하여 나노입자를 형성시킨다. 이를 LSMO 나노입자라 칭한다. LSMO는 란타넘 전구체와 스트론튬 전구체의 비율에 따라 15 내지 80로 자성전이 온도를 조절할 수 있다. 이는 도 3과 같이 온도에 따른 자화 값의 변화 그래프로 확인할 수 있다.

[0042] 실시예 2: LSMO 나노입자의 자성 확인

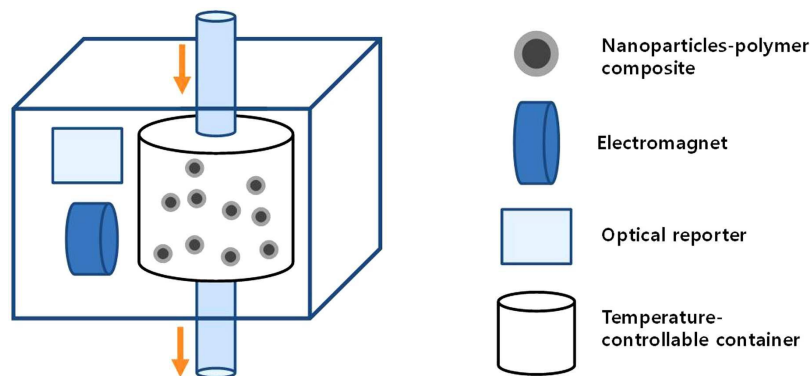
[0043] 합성한 LSMO 나노입자를 에탄올에 분산시킨 후 자석으로 입자에 자기장을 가해준다. 도 4와 같이 22에서는 입자가 30초 이내에 외부자장에 의해 포집되지만 50에서는 오랜 시간이 지나도 여전히 분산된 상태이다.

도면

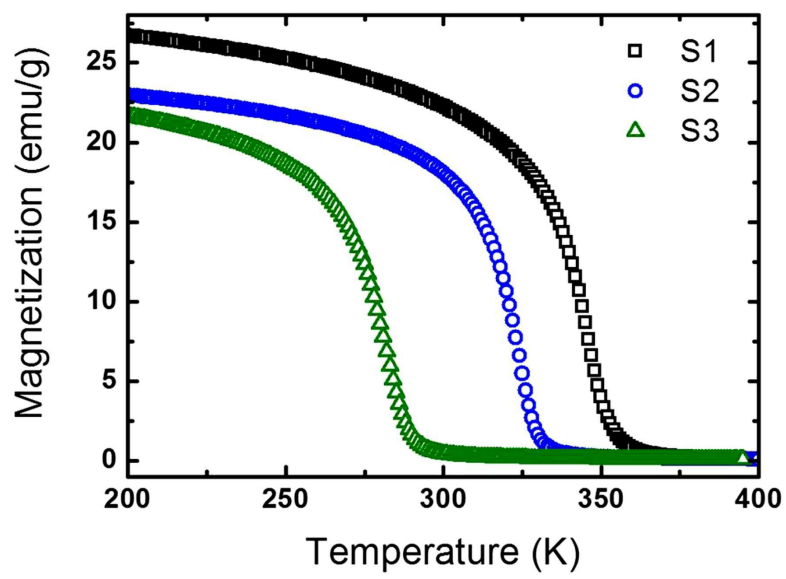
도면1



도면2



도면3



도면4

