



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월25일

(11) 등록번호 10-1505423

(24) 등록일자 2015년03월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 1/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0123470

(22) 출원일자 2013년10월16일

심사청구일자 2013년10월16일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120140072 A

KR1020110088644 A

KR1020100023359 A

Bourlinos, A. B. et al., Adv. Mater. 2005, 17, 234.

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

조진한

서울특별시 서초구 잠원로 37-48, 206동 1004호 (잠원동, 신반포한신아파트)

김동희

서울특별시 용산구 장문로45나길 5 (보광동)

김영훈

서울특별시 도봉구 도봉로170길 40, 102동 803호 (도봉동, 래미안도봉아파트)

(74) 대리인

이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 21 항

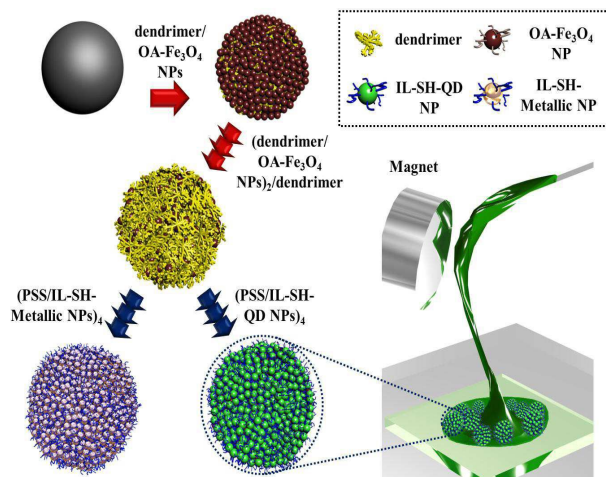
심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명을 이용하여 비용 효율이 높은 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체를 다량으로 생산함으로써, 석유화학분야에 있어서 산업적 규모로 널리 활용할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0029106

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원- 도약(전략)연구

연구과제명 층상자기조립 기반 전위감응 나노복합체 제조 및 저항변환성 메모리소자 연구

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2013.09.01 ~ 2014.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

실리카 콜로이드 표면에 다양한 기능성 나노입자들이 다층 구조로 적층되어 있고, 최외각층은 이온성 액체로 안정화된 나노입자로 코팅되어 있는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다양한 기능성 나노입자는 자기특성, 광학특성 또는 이온 전도성을 가지는 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 나노입자는 올레산(Oleic acid; OA)에 의해 안정화된 양자점 입자(OA-QD), 올레산(Oleic acid; OA)에 의해 안정화된 산화철 입자(OA-Fe₃O₄), 산화티타늄(OA-TiO₂), 산화망간(OA-MnO) 및 산화바륨티타네이트(OA-BaTiO₂) 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 양자점 입자는 CdSe@ZnS인 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 다양한 기능성 나노입자들의 다층 구조는 (덴드리머/OA-Fe₃O₄)_m, (덴드리머/OA-QD)_n 및 (덴드리머/OA-Fe₃O₄)_m / (덴드리머/OA-QD)_n으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 순으로 적층된 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체, 단, 상기 n과 m은 1 내지 9 사이의 정수이다.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 이온성 액체로 안정화된 나노입자는 이온성 액체로 안정화된 양자점 입자(IL-SH-QD) 및 이온성 액체로 안정화된 금속 입자(IL-SH-금속)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 이온성 액체는 메틸이미다졸 및 에틸이미다졸로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 양자점 입자는 CdSe@ZnS인 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 금속은 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 구리(Cu), 팔라듐(Pd) 및 CuPt로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체.

청구항 10

다음 단계를 포함하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체의 제조방법:

- (a) 실리카 콜로이드 표면에 다양한 기능성 나노입자들을 다층 구조로 적층하는 단계; 및
- (b) 상기 다층 구조의 최외각층을 이온성 액체로 안정화된 나노입자로 코팅하는 단계.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 다양한 기능성 나노입자는 자기특성, 광학특성 또는 이온 전도성이 우수한 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 나노입자는 올레산(Oleic acid; OA)에 의해 안정화된 양자점 입자(OA-QD), 올레산(Oleic acid; OA)에 의해 안정화된 산화철 입자(OA-Fe₃O₄), 산화티타늄(OA-TiO₂), 산화망간(OA-MnO) 및 산화바륨티타네이트(OA-BaTiO₃)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 양자점 입자는 CdSe@ZnS인 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 다양한 기능성 나노입자들의 다층 구조는 (텐드리머/OA-Fe₃O₄)_m, (텐드리머/OA-QD)_n 및 (텐드리머/OA-Fe₃O₄)_m / (텐드리머/OA-QD)_n으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 순으로 적층된 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체의 제조방법, 단, 상기 n과 m은 1 내지 9 사이의 정수이다.

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 이온성 액체로 안정화된 나노입자는 이온성 액체로 안정화된 양자점 입자(IL-SH-QD) 및 이온성 액체로 안정화된 금속 입자(IL-SH-금속)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 이온성 액체는 메틸이미다졸 및 에틸이미다졸로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체의 제조방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 양자점 입자는 CdSe@ZnS인 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체의 제조방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 금속은 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 구리(Cu), 팔라듐(Pd) 및 CuPt로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체의 제조방법.

청구항 19

제10항에 있어서, 상기 (a) 단계는 LbL 조립방법(Layer-by-Layer assembly; LbL assembly)에 의해 실리카 콜로이드 표면에 기능성 나노입자들의 다층구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체의 제조방법.

청구항 20

제10항에 있어서, 올레산의 카르복시기와 텐드라민의 아민기 사이의 리간드 교환에 의해 실리카 콜로이드 표면에 기능성 나노입자들의 다층구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체의 제조방법.

청구항 21

제10항에 있어서, 나노입자를 무극성 용매에 분산시킨 후에 실리카 콜로이드에 흡착시켜 실리카 콜로이드 표면에 기능성 나노입자들의 다층구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 실리카 콜로이드 표면에 다양한 기능성 나노입자들이 다층 구조로 적층되어 있고, 최외각층은 이온성 액체로 안정화된 나노입자로 코팅되어 있는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

일반적으로 부피가 큰 이온성 안정제로부터 제조된, 100℃보다 낮은 온도에서 녹는 이온성 액체(ionic liquids; ILs)는 촉매, 분리, 리튬 가역 전지용 전해질 및 태양에너지 저장용 상태변화 물질을 포함하는, 다양한 산업 분야에서 이용될 수 있다. 이러한 유용성은 극도로 낮은 증기압, 높은 전도율, 불연성, 상대적으로 높은 열 및 전기화학적 안정성과 같은 물리화학적 성질에 기인한 것이다(Welton, T. et al., *Chem. Rev.*, 99:2071-84, 1999; Seddon, K. R. et al., *Pure Appl. Chem.*, 72:2275-87, 2000; Dupont, J., *Accounts. Chem. Res.*, 44:1223-31, 2011). 이러한 성질을 근거로, 최근 실온에서 액체와 같은 성질을 가지는, 다양한 무기 나노입자의 표면에 이온성 액체를 접목시켜 제조된, 무용매(solvent-free) 나노입자(nanoparticles; NPs)가 신규한 기능성 나노입자로 떠오르고 있다(Bourlinos, A. B. et al., *Adv. Mater.*, 17:234-7, 2005; Sun, L. et al., *Small*, 6:638-

41, 2010).

[0003] 무용매 나노입자의 물리적인 특성은 온도 및 부피와 같은 열역학적 상태 변수를 조정하는 것뿐만 아니라, 나노입자 코어 및 이온성 액체 리간드의 기하학적이고 화학적인 성질을 조절함으로써, 현저하게 넓은 범위로 맞춰질 수 있다. 결과적으로, 나노입자 표면상 이온성 액체의 분자량 및 점막 밀도를 조절함으로써, 결정성 고체에서 자유 유동 액체에 이르는 물질의 특성을 나타내는, 무용매 나노입자 유체를 만들 수 있다. 게다가, 무용매 무기 나노입자 유체는 매우 전도율이 높은 윤활제 왁스, 열 전이 유체 또는 고온 전기화학적 세포용 액체 전해질과 같은 기능성 유체에 대한 신규한 방안을 제공할 수 있다(Warren, S. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 128:12074-5, 2006). 비록 다양한 나노입자 유체가 만들어졌다고 하더라도, 아직까지 단일 입자 수준에서 하나의 특성 이상을 포함하는 나노입자 유체 및 물리적 형태로의 손쉬운 변형방법에 대해서는 알려지지 않았다. 대부분의 연구들은 이온성 액체 리간드에 의해 안정화된 나노입자 유체의 단일 유형에 대해 초점을 맞추고 있는바, 본 발명자는 다기능성 유체를 단일 입자로 제조하는 방법을 발명하고자 하였다.

[0004] LbL 조립방법(layer-by-layer assembly; LbL assembly)은 다양한 형태 및 크기의 기질에, 맞춰진 광학적, 기계적 또는 전기적 특성을 가진 나노입자 필름의 증착을 가능하게 하는 방법이다(Decher, G., *Science*, 277:1232-7, 1997; Caruso, F. et al., *Science*, 282:1111-4, 1998; Zhai, L. et al., *Nano Lett*, 4:1349-53, 2004). 본 발명에서, 양이온성 IL-SH-안정화된 CdSe@ZnS QDs 및 반대 전하를 가진 고분자전해질(polyelectrolytes; PEs)의 정전기적 LbL 조립방법에 뒤이은, 아민-기능화된 덴드라민(폴리아미도아민) 및 올레산(OA)-안정화된 Fe₃O₄ NP의 리간드-교환 LbL 조립방법에 의해, 초상자성 특성을 가진 광학적 콜로이드 유체의 모델 시스템을 제조하였다(Zhang, F. et al., *Langmuir*, 23:10102-8, 2007; Ko, Y. et al., *ACS Nano*, 7:143-53, 2013; Sun, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 126:273-9, 2004). 콜로이드 상 최외각 층으로써 증착된, 티올-기능화된 이미다졸리움-타입 IL (IL-SH) 층은 콜로이드가 실온에서 액체와 같은 성질을 갖게 한다. 게다가, 콜로이드 유체는 그것의 구성요소 물질의 특성을 나타낸다 (초상자성, 형광성, 이온 전도성 및 유동학적 특성). 또한, 나노입자 콜로이드 유체는 자기 조절 하에, 가역적인 광학 조정 메모리를 가진 자기 유체 작동기 내에서 만들어질 수 있다. 비록 Fe₃O₄ NP 및 QD가 본 발명의 모델 시스템에 사용된다고 하더라도, Ag 및 Au와 같은 기능적 NPs를 LbL 조립방법에 의한 콜로이드 유체에 적용할 수 있다.

[0005] 콜로이드 유체는 잉크의 한 타입으로써, 자기-광학 감지, 자기적으로 조절가능한 QD 디스플레이, 또는 자기적으로 복구가능한 촉매 콜로이드와 같은 다양한 분야에 적용될 수 있어, 새로운 콜로이드 유체에 대한 수요가 지속적으로 증가하고 있는 실정이다.

[0006] 이에, 본 발명자는 실리카 콜로이드 표면에 다양한 기능성 나노입자들이 다층 구조로 적층되어 있고, 최외각층은 이온성 액체로 안정화된 나노입자로 코팅되어 있는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체를 개발하고, 탄성률 및 점착률과 같은 유동학적 특성 및 자기적 특성이 현저하게 높다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 실리카 콜로이드 표면에 다양한 기능성 나노입자들이 다층 구조로 적층되어 있고, 최외각층은 이온성 액체로 안정화된 나노입자로 코팅되어 있는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체를 제공한다.

[0009] 본 발명은 또한, (a) 실리카 콜로이드 표면에 다양한 기능성 나노입자들을 다층 구조로 적층하는 단계; 및 (b) 상기 다층 구조의 최외각층을 이온성 액체로 안정화된 나노입자로 코팅하는 단계를 포함하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010]

본 발명에 따른 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체를 다량으로 제조함으로써, 추출용 물질, 전기화학용 전해질, 광학 또는 이온 전도도가 요구되는 제품 등 석유화학분야에서 산업적 규모로 널리 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011]

도 1은 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체의 제조를 도식화하여 나타낸 이미지이다.

도 2는 실시예 1-6의 SiO_2 콜로이드/(텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$)₃/텐드리머/(PSS/IL-SH-QD)₄의 TGA 데이터를 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 2-2의 텐드리머, OA, $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ 및 LbL-조립방법에 의한 (텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$)_n = 0.5, 1 및 1.5 다층의 ATR-FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 2-3의 (텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ NP)_{n=1 및 3}로 코팅된 SiO_2 콜로이드의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 2-3의 (PAH/octakis- Fe_3O_4)_{n=1 and 3} 다층-코팅된 실리카 콜로이드의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 2-3의 이층구조 수에 따른 (PSS/IL-SH-CdSe@ZnS)_n/텐드리머 다층-코팅된 SiO_2 콜로이드의 직경을 나타낸 것으로, 삽입된 이미지는 33 wt%의 다층-코팅된 콜로이드의 횡단면적 SEM 이미지이다.

도 7은 실시예 2-3의 텐드리머/(PSS/IL-SH-QD_{green})₉로 코팅된 나노입자 콜로이드 유체의 TGA 데이터를 나타낸 것이다.

도 8은 실시예 2-3의 33 wt%의 다층-코팅된 콜로이드의 온도에 따른 탄성률 및 점착률을 나타낸 것이다.

도 9는 실시예 2-3의 텐드리머/(PSS/IL-SH-QD_{green})₉로 코팅된 콜로이드 유체의 변형-의존적인 탄성률 및 점착률 (G'/G'') 및 전단 스트레스 데이터를 나타낸 것이다.

도 10은 실시예 2-3의 순수한 IL-SH 배지에 대한 온도에 따른 탄성률 및 점착률을 나타낸 것이다.

도 11은 실시예 2-3의 IL-SH-QD 다층-바탕 콜로이드 유체 (33 wt% 농도)의 사진 이미지이다.

도 12는 실시예 2-3의 구조가 SiO_2 콜로이드/(텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$)₃/텐드리머/(PSS/IL-SH-QD)₄인, 자기 및 광-발광성 다층-코팅된 콜로이드 유체(60 wt% 농도)의 사진이미지이다.

도 13은 실시예 2-3의 SiO_2 콜로이드/(텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$)₃/텐드리머/(PSS/IL-SH-QD)₄의 HR-TEM 이미지이다. 삽입된 이미지는 최외각 IL-SH-CdSe@ZnS NP 층의 결정성 구조를 나타내는 것이다.

도 14는 실시예 2-3의 다기능성 콜로이드 [SiO_2 콜로이드/(텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$)₃/텐드리머/(PSS/IL-SH-CdSe@ZnS)₄]의 EDS(a) 및 XRD(b) 데이터를 나타낸 것이다.

도 15는 실시예 2-3의 (텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$)₃/텐드리머/(PSS/IL-SH-QD_{green})₄로 코팅된 콜로이드 유체의 TGA 데이터를 나타낸 것으로, (a)는 29 wt% 및 (b)는 35 wt%의 콜로이드 유체의 결과이다.

도 16은 실시예 2-3의 전단물에 따른 자기 및 형광 특성을 가지는 순수한 IL-SH 및 LbL 다층-코팅된 콜로이드 유체의 전단 점착도 데이터를 나타낸 것이다.

도 17은 실시예 2-3의 29 wt% LbL 다층-코팅된 콜로이드 유체 [SiO_2 콜로이드/(텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$)₃/텐드리머/(PSS/IL-SH-QD_{green})₄]의 온도-의존적 이온 전도성을 고정된 1 Hz의 진동수에서 측정된 결과를 나타낸 것이다.

도 18은 실시예 2-3의 순수한 IL-SH 및 29 wt% LbL 다층-코팅된 콜로이드 유체의 DSC 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 19는 실시예 2-3의 유리 전이온도(T_g) 이하의 온도에서의 다층-코팅된 콜로이드를 포함하는 IL-SH의 진동수-의존적 이온 전도성을 나타낸 것이다.

도 20은 실시예 2-3의 유리 전이온도(T_g) 이상의 온도에서의 다층-코팅된 콜로이드를 포함하는 IL-SH의 진동수-의존적 이온 전도성을 나타낸 것이다.

도 21은 실시예 2-4의 300K에서 측정한 자기 및 광-발광성 다층-코팅된 콜로이드 유체[SiO_2 콜로이드/(텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$)₃/텐드리머/(PSS/IL-SH-QD)₄]의 자기 커브를 나타낸 것이다.

도 22는 실시예 2-4의 5K에서 측정한 자기 및 광-발광성 다층-코팅된 콜로이드 유체[SiO_2 콜로이드/(텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$)₃/텐드리머/(PSS/IL-SH-QD)₄]의 자기 커브를 나타낸 것이다.

도 23은 실시예 2-4의 150 Oe에서 측정한 영-필드 냉각(ZFC) 및 필드-냉각(FC)의 온도 의존도를 나타낸 것이다.

도 24는 실시예 2-4의 나노입자 다층-코팅된 콜로이드[SiO_2 콜로이드/(텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$)₃/텐드리머/(PSS/IL-SH-QD)₄]의 광-발광성 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 25는 실시예 2-4의 녹색 발광색을 띠는 IL-SH CdSe@ZnS의 HR-TEM 이미지(a) 및 UV-vis 및 광-발광성 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 26의 (a)는 실시예 2-4의 [(텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ NP)₃/텐드리머/(PSS/IL-SH-Au NP)₉]로 코팅된 SiO_2 콜로이드의 SEM이미지를 나타낸 것이고, (b)는 자기적 NPs 및 금 NPs 다층-코팅된 콜로이드 유체(22 wt%)의 사진 이미지이다.

도 27은 실시예 2-4의 광-발광성 특성을 나타내는 자기적으로 분리가능한 유체[각각 (텐드리머/ $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$)₃/텐드리머/(PSS/IL-SH-QD_{green})₄ 및 텐드리머/(PSS/IL-SH-QD_{red})₄로 코팅된 두 가지 종류의 콜로이드로 구성된 유체]의 사진 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0013] 본 발명에서는, 실리카 콜로이드 표면에 다양한 기능성 나노입자들이 다층 구조로 적층되어 있고, 최외각층은 이온성 액체로 안정화된 나노입자로 코팅되어 있는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체를 제조하였다. 그 결과, 탄성률 및 점착률과 같은 유동학적 특성 및 자기적 특성이 현저하게 높다는 것을 확인하였다.
- [0014] 본 발명에서 사용된 용어 "유체"는 다기능성 나노입자 콜로이드를 포함하는 무용매 이온성 액체를 의미하는 것으로, 무기물 입자를 용매 없이 이온성 액체로 만든 것이다.
- [0015] 본 발명은 일 관점에서, 실리카 콜로이드 표면에 다양한 기능성 나노입자들이 다층 구조로 적층되어 있고, 최외각층은 이온성 액체로 안정화된 나노입자로 코팅되어 있는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체에 관한 것이다.
- [0016] 본 발명에 있어서, 다양한 기능성 나노입자는 자기특성, 광학특성 또는 이온 전도성을 가지는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0017] 본 발명에 있어서, 나노입자는 올레산(Oleic acid; OA)에 의해 안정화된 양자점 입자(OA-QD), 올레산(Oleic acid; OA)에 의해 안정화된 산화철 입자($\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$), 산화티타늄 (OA-TiO_2), 산화망간 (OA-MnO) 및 산화바륨티타네이트 (OA-BaTiO_2)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것이고, 상기 양자점 입자는 CdSe@ZnS인 것을 특징으로 할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0018] 본 발명에서 사용된 용어 "CdSe@ZnS"는 CdSe가 코어입자이고 ZnS가 셸을 형성하는 코어-셸 형태의 형광 양자점을 의미하는 것이다.

- [0019] 본 발명에 있어서, 다양한 기능성 나노입자들의 다층 구조는 (덴드리머/OA-Fe₃O₄)_m·(덴드리머/OA-QD)_n 또는 (덴드리머/OA-Fe₃O₄)_m/(덴드리머/OA-QD)_n 순으로 적층된 것을 특징으로 할 수 있으며, 여기서 n과 m은 1 내지 9 사이의 정수이다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0020] 본 발명에 있어서, 이온성 액체로 안정화된 나노입자는 이온성 액체로 안정화된 양자점 입자(IL-SH-QD) 및 이온성 액체로 안정화된 금속 입자(IL-SH-금속)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0021] 본 발명에서 사용된 용어 "IL-SH"는 티올그룹 (-SH)을 갖는 이온성 유체를 의미하는 것이다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 양자점 입자는 CdSe@ZnS인 것을 특징으로 할 수 있고, 상기 이온성 액체는 메틸이미다졸 또는 에틸이미다졸인 것을 특징으로 할 수 있으며, 상기 금속은 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 구리(Cu), 팔라듐(Pd) 또는 CuPt로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0023] 본 발명은 다른 관점에서 (a) 실리카 콜로이드 표면에 다양한 기능성 나노입자들을 다층 구조로 적층하는 단계; 및 (b) 상기 다층 구조의 최외각층을 이온성 액체로 안정화된 나노입자로 코팅하는 단계를 포함하는 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0024] 본 발명에 있어서, LbL 조립방법(Layer-by-Layer assembly; LbL assembly)에 의해 실리카 콜로이드 표면에 기능성 나노입자들의 다층구조를 형성하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 올레산의 카르복시기(-COO⁻)와 덴드리민의 아민기 사이의 리간드 교환에 의해 실리카 콜로이드 표면에 기능성 나노입자들의 다층구조를 형성하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0026] 본 발명에 있어서, 나노입자를 무극성 용매에 분산시킨 후에 실리카 콜로이드에 흡착시켜 실리카 콜로이드 표면에 기능성 나노입자들의 다층구조를 형성하는 것을 특징으로 할 수 있으며, 상기 무극성 용매는 톨루엔인 것을 특징으로 할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] [실시예]
- [0028] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.
- [0029] **실시예 1: 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체의 제조**
- [0030] 폴리아미도아민 덴드리머 (코어 타입: 에틸렌 디아민), 올레산(Oleic acid; OA), CdO, 아세트산 아연, 1-옥타데센, 셀레늄, 황 파우더, 트리옥틸포스핀(TOP), 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOABr), 폴리알릴아민 하이드로클로라이드(PAH) 및 폴리소듐 4-시트렌설포네이트(PSS)를 시그마 알드리치로부터 구입하였다. 약 6nm의 OA-안정화된 Fe₃O₄ 및 약 8nm의 TOABr-안정화된 Au NP를 종전에 알려진 방법으로 제조하였다(Sun, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 126:273-9, 2004; Gittins, D. I. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40:3001-4, 2001).
- [0031] 통합 기능성을 가진 무용매 ILs를 만드는데 있어서, NPs의 크기-의존적인 물리화학적 특성 및 콜로이드 표면에서의 손쉬운 융합을 고려하여, LbL-조립방법에 의한 Fe₃O₄ NPs 및 형광 CdSe@ZnS QDs를 포함하는 나노입자 콜로이드 유체에 주의를 기울였다(도 1).
- [0032] 1-1 : IL-SH의 합성
- [0033] 1-메틸이미다졸(3.09g, 37.67 mmol) 및 3-클로로-1-프로판에티올(5g, 45.20 mmol)을 아르곤-보호 조건 하, 80℃에서 72시간 동안 환류시켜, IL-SH를 합성하였다(Baleizao, G. et al., *Tetrahedron Lett.*, 44:6813-6,

2003; Yang, H. et al., *Chem. Commun.*, 3880-2, 2009).

[0034]

1-2 : 발광색이 녹색인 OA-CdSe@ZnS의 합성

[0035]

녹색의 OA-안정화된 QDs (PL $\lambda_{\max}$ =530nm)를 종래에 알려진 방법으로 제조하였다(Bae, W. K. et al., *Chem. Mater.*, 20:531-9, 2008). 0.4mmol의 CdO 및 8mmol의 아세트산 아연을 3-구 플라스크 내 8mL의 OA 내에 넣은 후, 150℃에서 가열하였다. 그 후, 반응 플라스크에 30mL의 1-옥타데센을 첨가한 후, N₂ 조건 하에서 300℃까지 가열하였다. 300℃까지 온도가 상승되었을 때, 12mmol의 황 파우더를 용해시킨 6mL의 TOP 및 0.3mmol의 Se를 플라스크 내로 재빨리 주입하였다. 300℃에서 10분간 반응시켰다. 10분 후에, 반응 플라스크를 실온으로 냉각시켰다. 얻어진 QDs를 클로로폼 및 아세톤을 이용하여 3회 이상 반복적으로 정제하고, 톨루엔 내 분산시켰다.

[0036]

1-3 : 발광색이 적색인 OA-CdSe@ZnS의 합성

[0037]

CdSe@ZnS QDs를 종래에 알려진 방법으로 제조하였다(Bae, W. K. et al., *Nano Lett.*, 10:2368-73, 2010). 1mmol의 CdO 및 1mL의 OA를 3-구 플라스크에 넣은 후, 150℃에서 가열하였다. 이를 혼합시킨 후, 반응 플라스크에 25mL의 1-옥타데센을 첨가한 후, N₂ 조건 하에서 300℃까지 가열하였다. 300℃까지 온도가 상승되었을 때, 0.4mmol의 Se를 용해시킨 0.4mL의 TOP를 플라스크 내로 재빨리 주입하였다. 2.5분간 반응시킨 후에, 0.13mL의 1-옥탄티올을 서서히 첨가하였다. 300℃에서 30분간 반응시킨 후에 반응플라스크를 실온으로 냉각시켰다. 냉각시킨 후, 2mmol의 CdO를 용해시킨 10mL의 1-ODE 및 2mL의 OA를 반응 플라스크 내로 주입시키고, N₂ 조건 하에서 300℃까지 가열하였다. 300℃까지 온도가 상승되었을 때, 0.43mL의 1-옥탄티올을 다시 서서히 첨가하였다. 300℃에서 30분간 반응시킨 후에 반응플라스크를 실온으로 냉각시켰다. 4mmol의 아세트산 아연을 용해시킨 8mL의 OA를 플라스크에 다시 주입한 후 N₂ 조건 하에서 300℃까지 가열하였다. 300℃까지 온도가 상승되었을 때, 4mmol의 S를 용해시킨 2mL의 TBP를 재빨리 주입하였다. 300℃에서 10분간 반응시켰다. 10분 후에 반응플라스크를 실온으로 냉각시켰다. 얻어진 QDs를 클로로폼 및 아세톤을 이용하여 3회 이상 반복적으로 정제하고, 톨루엔 내 분산시켰다.

[0038]

1-4 : IL-SH-CdSe@ZnS 및 IL-SH-Au NP의 합성

[0039]

IL-SH-CdSe@ZnS 및 IL-SH-Au NP의 제조를 위하여, 톨루엔 용매 내 분산된 소수성 NPs (OA-CdSe@ZnS 또는 TOABr-Au NPs)를 원하는 NP 농도에 이를 때까지 IL-SH 배지로 연속적으로 상-전이시켰다.

[0040]

1-5 : LbL 다층의 빌드-업

[0041]

(덴드리머/OA-Fe₃O₄ NP)_n 다층-코팅된 SiO₂ 콜로이드를 다음과 같은 방법으로 제조하였다: 음이온성 585nm 크기의 SiO₂ 콜로이드(100 μ L)의 농축된 분산(dispersion, 6.4 wt%)를 0.5mL의 탈이온수로 희석하였다. 콜로이드 용액을 원심분리한 후에 (8000rpm, 5분), 상청액을 제거하고, 초음파 처리 및 충분히 흡수시킨 후, 1 mg $\cdot$ L⁻¹의 덴드리머 에탄올 용액(0.5mL)을 콜로이드에 첨가하였다. 여분의 덴드리머는 세척 주기 당 3회의 원심분리(8000rpm, 5분)에 의해 제거하였다. 그 후, 5 mg $\cdot$ L⁻¹의 OA-Fe₃O₄ NPs/톨루엔(0.5mL)을 덴드리머-코팅된 SiO₂ 콜로이드 상 다층을 만들기 위하여 첨가하고, 여분의 OA-Fe₃O₄ NPs를 10분간 침전시킨 후 상기와 같은 3회의 원심분리에 의해 제거하였다. 그리고 나서, 1 mg $\cdot$ L⁻¹의 덴드리머/톨루엔(0.5mL) (또는 에탄올)을 OA-Fe₃O₄ NP-코팅된 콜로이드에 동일한 조건하에서 침전시켰다. 상기 공정을 원하는 수의 층이 SiO₂ 콜로이드에 침전될 때까지 반복하였다. 그 후에, 정전기적 (IL-SH-CdSe@ZnS 또는 IL-SH-Au NPs/PSS)_n 다층을 수용액 안에서 SiO₂/(덴드리머/OA-Fe₃O₄ NP)_n/덴드리머 상 침전시켰다.

[0042]

1-6 : 다기능성 나노입자 콜로이드 기반 유체의 제조

[0043]

다층-코팅된 콜로이드 용액(최외각에 IL-SH-CdSe@ZnS 또는 IL-SH-Au NPs가 있는 나노입자 콜로이드)의 원심분리(8000rpm, 5분) 후에, 상청액을 제거하고, 잔여 용매를 제거하기 위하여, 진공 상태로 80℃에서 밤새도록 콜로이드를 건조시켰다. 콜로이드 유체의 제조를 위하여, 초음파 처리에 뒤이어, 콜로이드에 IL-SH 배지를 첨가하였다. 그 결과, 나노입자 콜로이드 유체에 대한 열중량 분석에서 약 0.4% 정도의 미미한 중량 손실이 관찰되었다(도 2).

[0044]

실시예 2: 특성 평가

[0045]

2-1 : UV-vis 분광학

[0046]

석영 유리 상 텐드리머/소수성 NP 다층의 UV-vis 스펙트럼을 Perkin Elmer Lambda 35 UV-vis 분광계로 확인하였다.

[0047]

2-2 : 푸리에 변환 적외선 분광학 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR)

[0048]

진동 스펙트럼을 전달 및 감쇠 전반사(ATR) 모드에서 FTIR 분광학 (iS10 FT-IR, Thermo Fisher)에 의해 측정하였다. FTIR 측정을 하기 전에, 수증기 및 이산화탄소를 제거하기 위하여, 2시간 동안 N₂ 가스로 표본 챔버를 정화시켰다. Au-코팅된 기질 상 침전된 (텐드리머/OA-Fe₃O₄ NP)n 필름에 대한 ATR-FTIR 스펙트럼을 입사각 80도로 300번 스캔하여 얻었다. 얻어진 미가공 데이터를 기준선 수정 후 구획화하였고, 스펙트럼을 스펙트럼 분석 소프트웨어(OMNIC, Nicolet)을 이용하여 고르게 하였다.

[0049]

우선, 직경 6nm의 OA-Fe₃O₄ NPs를 톨루엔 내 직경 600nm의 텐드리머-코팅된 실리카 콜로이드 상에 침전시켰다. 이어서 텐드리머를 에탄올 내에서 OA-Fe₃O₄ NP 층으로 흡수시켰다. 이러한 공정을 원하는 수의 층을 얻을 때까지 계속적으로 반복하였다. 리간드-교환 공정에 있어서, Fe₃O₄ NPs의 표면에 느슨하게 결합되어 있는, OA 리간드의 -COO⁻기를 텐드리머에 의해 쉽게 치환하였으며, 이는 Fe₃O₄ NPs와 텐드리머의 아민기 사이의 강한 친화력 때문이다. 성공적인 리간드 교환을 FTIR을 이용하여 확인하였다(도 3). C-H 신축(2850 및 2927 cm⁻¹) 및 COO⁻ 신축(1550 cm⁻¹ 및 1640 cm⁻¹) 피크는 각각 OA 리간드의 긴 지방족 사슬 및 카르복시기에 기인한 것이다. N-H 신축(3300 cm⁻¹) 피크는 텐드리머의 아민기에 기인한 것인 반면, N-H 벤딩 모드(1550 and 1650 cm⁻¹)는 OA 리간드의 -COO⁻신축 피크와 가까이 중첩된 텐드리머에 기인한 것이다. 기질 상 텐드리머 및 OA-Fe₃O₄ NPs를 번갈아 침전시킴으로써, 2850 또는 2927 cm⁻¹의 범위 내에서 OA 리간드의 전달 피크 흔적(긴 지방족 사슬의 C-H 신축)을 조사하였다. 텐드리머-코팅된 기질의 FTIR 스펙트럼은 2850 또는 2927 cm⁻¹의 범위 내에서 주목할 만한 전달 피크를 포함하지 않았다; 그러나, OA-Fe₃O₄ NP 층의 뒤이은 침전으로 조사된 파장 범위 내에서 OA 리간드의 긴 지방족 사슬에 기인한 흡수 피크가 만들어졌다. OA 리간드의 존재는 텐드리머 층의 그 이상의 침전 후에는 감지불가능한 정도였다. 게다가, 1640 및 1540 cm⁻¹에서의 전달 피크(텐드리머의 N-H 벤딩과 OA Fe₃O₄ NPs의 COO⁻ 신축 사이의 중첩 모드)는 (텐드리머/OA Fe₃O₄)n의 이층구조가 0.5에서 1.5로 증가하는 것과 같이, 점차적으로 강화되었다. 이러한 결과는 나노입자 다층구조의 수직적 성장이 텐드리머와 OA 리간드 사이의 리간드 교환 반응을 통해 일어난다는 것을 나타낸다.

[0050]

2-3 : 유동학적 특성 측정

[0051]

전단(shear)(shear) 스트레스 및 전단(shear) 점도와 같은, 유동학적 특성을 MCR-301 (Anton Paar) 유량계를 이용하여 25℃에서 측정하였다. 신축 및 점착 모듈을 포함하는 모듈 데이터를 고정된 각진동수(1 s⁻¹) 및 변형률(10%) 하에서, 10 °C · min⁻¹의 속도로 25-80℃에서 동일한 유량계를 이용하여 온도-조사(sweep) 모드에 의해

얻었다.

[0052]

유기 배지 내에서 대략 직경 600nm의 실리카 콜로이드 상에 덴드리머 및 Fe_3O_4 NP s를 번갈아 흡수시켰다. LbL-조립방법에 의한 덴드리머/OA Fe_3O_4 NP 다층을 어떠한 콜로이드 응집 없이 조밀하게 동중으로 실리카 콜로이드 상에 침전시켰다(도 4). 명백히, 양이온성 폴리알릴아민 하이드로클로라이드(PAH) 및 음이온성 Fe_3O_4 NPs로 구성된 정전기적LbL-조립방법에 의한 다층에 있어서, 흡수된 음이온성 Fe_3O_4 NPs의 양이 정전기적 반발 없이 유기 배지 내에서 침전된 Fe_3O_4 NPs와 비교하여, 상대적으로 낮았는데(<30%), 이는 NPs 사이의 강한 정전기적 반발 때문이다(도 5). 비록 리간드-교환 다층-코팅된 콜로이드가 톨루엔 내 OA Fe_3O_4 NPs 및 알코올 내 덴드리머의 선택적 침전을 통해 제조되었다고 하더라도, 최외각에 덴드리머 층 $[\text{SiO}_2/(\text{덴드리머}/\text{OA-Fe}_3\text{O}_4 \text{ NP})_n/\text{덴드리머}]$ 이 있는 콜로이드는 수성 배지(pH 5.8의 탈이온수) 내에서 상당히 혼화성이 있었다. 이러한 성질은 덴드리머의 아민 프로톤 부가에 의한 것으로, 이는 수성 배지 내 이웃한 양성 전하를 가진 콜로이드 사이에 정전기적 반발을 유도 하여, 콜로이드 응집을 막는다. PAH와 같은 아민-기능화된 고분자의 pK_a 값(고분자의 작용기 50%가 이온화된 pH 값)이 약 9.0이라는 점이 보고된 바 있다(Choi, J. et al., *Macromolecules*, 38:116-24, 2005). 그러므로, pH 5.8의 용액 내 덴드리머의 프로톤 부가는 정전기적 나노입자 다층[(음이온성 고분자전해질/양이온성 NP) $_n$]이 유기 배지 내 제조된 자기 NP 다층-코팅된 콜로이드 상 침전될 수 있도록 한다.

[0053]

이러한 성질을 이용하여, 녹색 방사능을 가진 양이온성 IL-SH-QD_{green}(CdSe@ZnS)을 제조한 후, (음이온성 PE/양이온성 IL-SH-QD_{green}) $_n$ 다층-코팅된 실리카 콜로이드를 제조하였다(도 6). 1-메틸이미다졸 및 3-클로로-1-프로판 에티올로부터 사용된 티올-기능화된 이미다졸리움-타입 ILs(IL-SH)를 합성하였다(Baleizao, G. et al., *Tetrahedron Lett.*, 44:6813-6, 2003; Yang, H. et al., *Chem. Commun*, 3880-2, 2009). IL-SH-QD_{green}의 제조에 있어서, 헥산 내 합성된 OA-QDs를 IL-SH 배지로 직접적으로 상-전이시켰다. 탈이온수에 분산된 IL-SH-QD_{green}를 덴드리머-변형 실리카 콜로이드 $[\text{SiO}_2/\text{dendrimer}/(\text{PSS}/\text{IL-SH-QD}_{\text{green}})_n]$ 상 반대 전하를 가진 PSS로 LbL 조립하였다. (PSS/IL-SH-QD_{green}) $_n$ 의 이층 구조 수가 1에서 9까지 증가함에 따라, 콜로이드의 직경이 612에서 664nm까지 증가하였다. IL-SH-QD_{green} 최외각 층으로 코팅된 콜로이드를 수성 배지를 제거하기 위하여 원심분리하여 침전시키고, IL-SH 호스트 배지 내 연이어 재분산시켰다. 만들어진 무용매 콜로이드 유체는 대략 33 wt%의 하중에도 불구하고, 전형적인 액체와 같은 특성을 나타낸다(도 7). 이러한 특성을 유동학적 측정에 의해 확인하였는데, 25에서 75°C 범위의 온도에서 점착률(G'')이 탄성률(G')보다 상당히 높다는 것을 알 수 있었다(도 8). 최근에, 자가-부유된 NP 액체가 NPs의 직경이 유기 사슬 길이와 비슷해졌을 때, 랜덤-워크 단계 길이보다 더 작은 유기 사슬(코로나 사슬)의 공간적 배치로 인하여, 연 유리질과 같은 특성을 나타낸다는 것이 보고된 바 있다(Agarwal, P. et al., *Nano Lett.*, 10:111-5, 2010; Agarwal, P. et al., *Phys. Rev. Lett.*, 107:268302, 2011). 그러나, 본 발명에서, NP 리간드로 사용된 IL-SH 및 호스트 배지는 작은 분자량과 짧은 사슬 길이를 나타내었다. 그러므로, 나노입자 콜로이드 유체는 연 유리질 물질의 유동학적 특성을 나타내지 않는다는 것을 알 수 있는데, 이는 IL-SH의 사슬 길이가 직경이 600nm인 콜로이드 기질뿐만 아니라 6nm 크기의 CdSe@ZnS QDs보다 훨씬 짧기 때문이다. 이러한 가능성을 확인하기 위하여, 전형적인 긴장(strain)-의존적인 탄성/점착률(G'/G'') 및 전단(shear) 스트레스를 다음 두 가지 샘플로부터 측정하였다; (1) 6nm 크기의 QD 및 IL-SH로 구성된 무용매 QD 유체(도 S4) 및 (2) 나노입자 콜로이드 유체 (>600nm) (도 9). 만들어진 콜로이드 유체는 G'' 의 최대 피크에서 연 유리질 특성과 반대되는, 단일의 점착 특성을 나타내었다.

[0054]

이러한 결과는 IL-SH-콜로이드 $[\text{SiO}_2/\text{덴드리머}/(\text{PSS}/\text{IL-SH-QD}_{\text{green}})_9]$ 의 유체적 특성이 무용매 배지뿐만 아니라 최외각 QD 층 내 리간드로 사용된 IL-SH의 물리적 특성에 기인한 것이라는 점을 명백히 입증한다. 측정된 IL-SH-나노입자 콜로이드의 모듈 값(G' 및 G'')이 순수한 IL-SH보다 높았으며, 이는 고체 콜로이드의 존재때문이다(도 10). IL-SH와 같은 이미다졸리움-타입 ILs는 약한 상호작용(일차 수소 결합)에 의해 연결된 양이온 및 음이온의 삼차원적 네트워크 또는 초분자적 구조로써 존재한다는 것이 보고된 바 있다(Dupont, J., *Accounts. Chem. Res.*, 44:1223-31, 2011; Antonietti, M. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43:4988-92, 2004). 그러므로, IL-SH-QD_{green}-캡슐화된 나노입자 콜로이드는 IL 배지로의 상대적으로 큰 콜로이드의 융합에도 불구하고, 어떠한 상 분리 없이, IL-SH 배지에 의해 유도된 초분자성 구조 내에 효과적으로 관여할 수 있다. 이러한 현상은 365nm의 자극 파장에서 측정된 형광 콜로이드 유체의 사진 이미지를 이용하여 시각적으로 확인하였다(도 11).

[0055]

또한, 자기 및 형광 특성을 가진 무용매 다기능 콜로이드를 리간드 교환 및 정전기적 LbL-조립방법을 이용하여

제조하였다(도 12). 상기 콜로이드의 다층 구조는 $\text{SiO}_2/(\text{텐드리머}/\text{OA-Fe}_3\text{O}_4)_3/\text{텐드리머}/(\text{PSS}/\text{IL-SH-QD}_{\text{green}})_4$ 로 구성되어 있고, 만들어진 나노입자 콜로이드의 표면은 어떠한 콜로이드 응집 없이 매우 균일하고 동질이었다(도 13). 도 3b의 삽입된 이미지는 코팅된 콜로이드 다층 상 침전된 최외각 IL-SH-CdSe@ZnS NP 층의 크리스탈 구조를 나타낸 것이다. 게다가, 다기능 콜로이드[SiO_2 콜로이드/ (텐드리머/ OA- Fe_3O_4)₃/텐드리머/(PSS/ IL-SH-QD)₄] 내 박혀있는 무기 NPs(OA- Fe_3O_4 및 OA-CdSe@ZnS NPs)의 각각의 구성요소 및 크리스탈 상태를 주사전자현미경(EDS) 및 X-레이 회절(XRD) 분석에 의하여 확인하였다(도 14). 이러한 결과는 높은 콜로이드 안정성을 나타내는 복잡성 및 통합된 층 구조를 가진 나노입자 콜로이드가 쉽게 제조될 수 있다는 것을 나타낸다. 게다가, 다기능 콜로이드의 유동학적 특성은 비-뉴턴식 유체 성질을 나타내는데, 즉 전단(shear) 점착도가 증가된 콜로이드 하중에 따라 증가하였다(도 15); 이러한 특징은 전단(shear)-유동화 특성 모델을 이용하여 설명할 수 있다(도 16) (Hyun, Y. H. et al., *Macromolecules*, 34:8084-93, 2001; Felicia, L. J. et al., *Langmuir*, 29:110-20, 2013). 이러한 결과는 SiO_2 코어 및 IL-SH-QD_{green}-바탕 다층 사이의 텐드리머/ OA- Fe_3O_4 NP 다층의 삽입이 다기능 콜로이드의 전체적인 유체적 특성에 상당한 영향을 미치는 것은 아니라는 점을 나타낸다.

[0056]

29 wt%의 LbL-다층-코팅된 콜로이드 유체[SiO_2 콜로이드/(텐드리머/OA- Fe_3O_4)₃/텐드리머/(PSS/IL-SH-QD_{green})₄]의 온도-의존적 이온 전도성(s)을 조사하였다(도 17). Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 모델과 마찬가지로, 온도가 120에서 350K으로 증가함에 따라, 콜로이드 유체의 이온 전도성이 $3.27 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 에서 $1.23 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 로 급속히 증가하였다(Vogel, H., *Phys. Z.*, 22:645-6, 1921; Tammann, V.G., *Anorg. Allg. Chem.*, 158:1, 1926; Fulcher, G.S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 8:339-55, 1925). 이온 전도성은 235K 이하의 온도에서는 정체되었다. 이러한 정체는 고체 상태에서 LbL-다층-코팅된 콜로이드의 유동성이 이온 전도성에 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. 반대로, 콜로이드 유체의 이온 전도성은 이온 리간드가 유체와 같이 행동하는 지점인, 235K보다 높은 온도에서 급격하게 증가하였다. IL 배지 내 이온사이의 상호작용의 감소가 이온 전도성의 급격한 증가를 가져온다는 것이 보고된 바 있다(Li, J. G. et al., *Phys. Chem. B*, 116:6461-4, 2012). 이러한 현상을 가열하는 동안 LbL-다층-코팅된 콜로이드 유체의 시차주사 열량측정법(DSC) 흔적의 분석에 의하여 확인하였다. 특히, 순수한 IL-SH 및 29 wt%의 콜로이드 유체의 유리전이온도(T_g)를 대략 220K 및 235K에서 각각 측정하였다(도 18). 알킬-메틸이미다졸리움 ILs 내 알킬기가 에틸로부터 뷰틸기로 전환되면 녹는점(T_m) 대신에 T_g 을 관찰한다는 것이 보고된 바 있다(Yoshida, Y. et al., *J. Mater. Chem.*, 16:1254-62, 2006). 콜로이드 유체의 이온 전도성이 진동수의 변화에 크게 영향을 받으나, 온도의 변화에는 영향을 거의 받지 않는다. 이러한 현상은 이온 이동이 상당히 감소한 고체 상태의 형성에 기인한 것이다. 진동수에 대한 이온 전도성의 의존도는 멍법칙(power law)에 따른다: $\sigma(\omega) \propto \omega^1$ (도 19). 또한, 235K 보다 높은 온도에서는, 콜로이드 유체의 이온 전도성이 낮은 진동수($0.1 \times 10^2 \text{ Hz}$)로 유지되었으나, 증가된 이온 운동성에 의해 진동수가 10^2 에서 10^6 Hz 로 증가함에 따라 점차 증가되었다(도 20). 이러한 결과는 이온 물질, 고분자를 포함하는 많은 고체의 "일반적인" 유전체 반응과 일치한다(Jonscher, A. K., *Nature*, 267:673-9, 1977).

[0057]

콜로이드 유체의 감소된 운동성에도 불구하고, 실온에서 측정된 콜로이드 유체의 이온 전도성은 종전에 보고된 무기 NP ILs의 이온 전도성에 비해 10-100배 더 크다(Bourlinos, A. B., *Adv. Mater.*, 17:234-7, 2005; Sun, L et al., *Small*, 6:638-41, 2010). 이러한 현상은 부피가 큰 유기 또는 고분자 리간드를 바탕으로 한 종래의 ILs와 비교하여 상대적으로 적은 Mw를 가지는 IL 리간드의 높은 이온 전도성에 기인한 것이다.

[0058]

2-4: 자기적 특성 측정

[0059]

자성에 대한 장 의존도 및 상호 질량 민감도와 같은, 초상자기성 특성을 초전도 양자 간섭 소자(SQUID, MPMS5) 자기계를 이용하여 조사하였다.

[0061]

실온에서($T = 300 \text{ K}$) 측정된 콜로이드 유체의 자화 커브는 보자력, 잔류전기 또는 자기 이력 현상 없이 가역적이었는데, 이는 일반적인 초상자성 특성을 나타내는 것이다(도 21) (Hong, X. et al., *Chem. Mater.*, 16:4022-7, 2004; Wang, L. et al., *J. Phys. Chem. C*, 113:3955-9, 2009; Kim, Y. et al., *J. Adv. Mater.*, 22:5140-4, 2010). 액체 헬륨 온도에서($T = 5 \text{ K}$), 콜로이드 상에 흡수된 Fe_3O_4 NP 층의 열적으로 활성화된 자성-전환 특성은 초상자성 특성에 의한 것이다(도 22). 자화 커브는 강자성체에서 전형적으로 얻어지는 것과 같이, 두 개의 광범위한 방향으로 분리된, 루프 모양으로 얻어졌다. 도 23은 150 Oe의 자기장 하에서 300K에서 5K

까지, 다기능 콜로이드의 자화에 대한 온도 의존도를 나타내는 것이다. Fe_3O_4 NP의 자기 모멘트 방향을 변화시키는 에너지를 의미하는 자기 이방성 상수(magnetic anisotropy constant; K)는 다음과 같은 블로킹 온도(T_B)에 관련된 방정식으로 나타낼 수 있다: $K = 25 \cdot K_B \cdot T_B \cdot V^{-1}$, K_B 는 볼츠만 상수를 의미하고, V 는 단일 입자의 부피를 의미한다. 영-필드-냉각(ZFC) 및 필드-냉각(FC) 사이에서 약간 벗어나기 시작하는, T_B 는 다층 필름에 대해서 약 30K에서 변함없었다. 6nm 크기의 Fe_3O_4 NPs의 T_B 가 대략 30K이라는 것이 보고된 바 있다(Lee, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 131:2579-87, 2009). 그러므로, 직경이 약 6nm인 분리된 Fe_3O_4 NPs의 독특한 자기적 특성이 다층 구조 내에 남아있을 것이라는 점을 알 수 있다. 또한, Fe_3O_4 NPs의 어레이의 T_B 가 개별적인 NPs의 자기 모멘트 사이의 상대적으로 강한 양쪽성 상호작용으로 인하여 분리된 NPs로부터 삼차원의 NP 어레이로 전이되는 동안 현저하게 높은 온도까지 변화한다는 것이 보고된 바 있다(Poddar, P. et al., *Phys. Rev. B*, 66:060406, 2002). 랭뮤어-블로짓트 방법(Langmuir-Blodgett method)을 고분자를 절연할 필요 없이 Fe_3O_4 NP 다층을 제조하기 위하여 이용하였다. 그러나, 삽입된 텐드리머 층이 효과적으로 이웃한 Fe_3O_4 NPs 사이에 양쪽성 상호작용을 차단하기 때문에, 텐드리머/OA- Fe_3O_4 NP 다층이 분리된 Fe_3O_4 NPs의 자기적 특성을 성공적으로 보존하였다.

[0062]

도 24는 콜로이드 유체의 PL 스펙트럼 및 사진 이미지를 나타낸 것이다. (PSS/IL-SH-QD)₄ 다층을 가진 다기능 콜로이드 유체의 PL 스펙트럼은 동일한 PL 피크 최대치를 가진 희석된 IL-SH-QD (약 5 wt%)에 비례하여 약간 변화하였다(도 25). 이러한 PL 피크 내 적색-이동은 이웃한 QDs_{green}내 쌍극자-쌍극자 상호작용에 의한 엑시톤 에너지 이동에 기인한 것이다. 또한, 만들어진 콜로이드의 유체적 특성은 소형 자석으로 쉽게 조절할 수 있다. 금속 NP 껍질을 가진 무용매 콜로이드를 IL-SH-QDs 대신 IL-SH-Au NPs를 이용하여 쉽게 제조할 수 있다(도 26).

[0063]

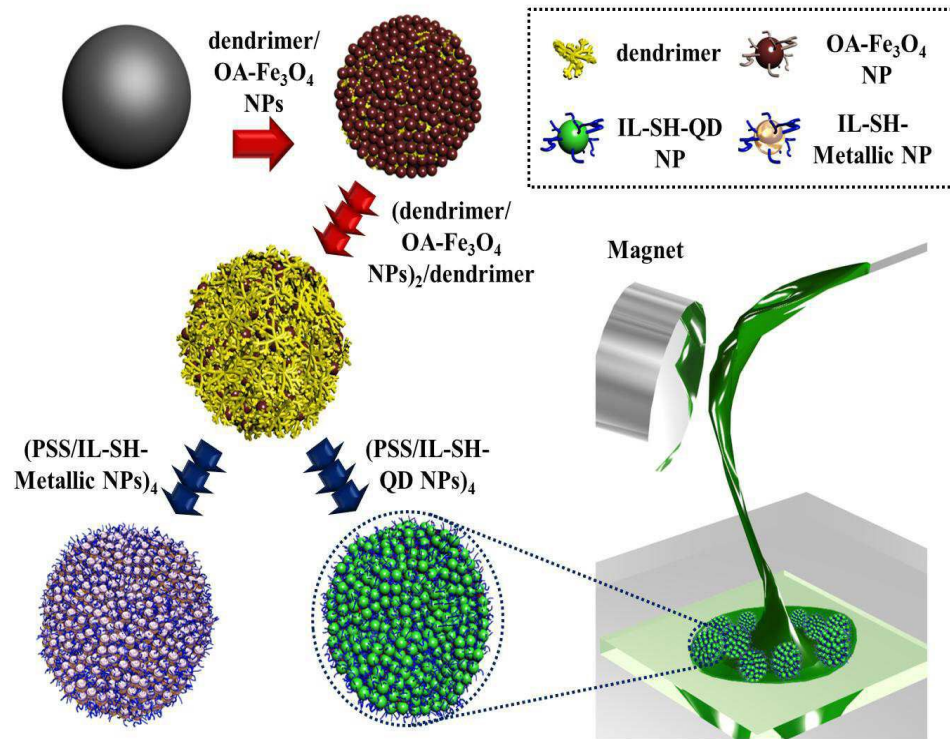
게다가, 자기-공학적으로 분리된 유체의 생산이 가능하다. 실리카 콜로이드 상 IL-SH-QD_{green} 및 OA- Fe_3O_4 NPs의 순차적 침전으로 콜로이드 유체를 제조할 수 있으며, 이에 따라 SiO_2 /(텐드리머/OA- Fe_3O_4)₃/텐드리머/(PSS/IL-SH-QD_{green})₄를 제조할 수 있다. 만들어진 자기적 발광 콜로이드 유체를 OA- Fe_3O_4 NPs[SiO_2 /(PSS/IL-SH-QD_{red})₄]가 부족한 IL-SH-QD_{red}-코팅된 콜로이드 유체와 혼합하였다. 소형 자석을 유리병에 가까이 두었을 때, 녹색 발광색을 나타내는 자기 광-발광성 유체가 자석으로 재빨리 끌어 당겨졌으며, 몇 분 내에 자석 가까이에 축적되었다. 남겨진 유체는 Fe_3O_4 NPs 층이 부족한 삽입된 IL-SH-QD_{red}-코팅된 콜로이드와 마찬가지로, 적색 발광을 나타내었다. 이러한 결과는 Fe_3O_4 NPs 층이 있거나 없는 광-발광성 콜로이드 유체의 혼합이 자기 조절 하에서, 가역적인, 광학적으로 조정된 특성을 가능하게 하며, 나아가 광학적으로 특성을 변환시켜 자기적으로 조절가능한 작동기를 개발하는데 효과적으로 적용할 수 있다는 것을 의미한다. 생체 물질에서 금속 또는 산화금속 입자에 이르기까지 다양한 기능성 물질이 종래의 LbL-조립방법을 이용하여 콜로이드에 융합시킬 수 있다는 것을 고려할 때, 다기능 IL 유체의 합성에 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

[0064]

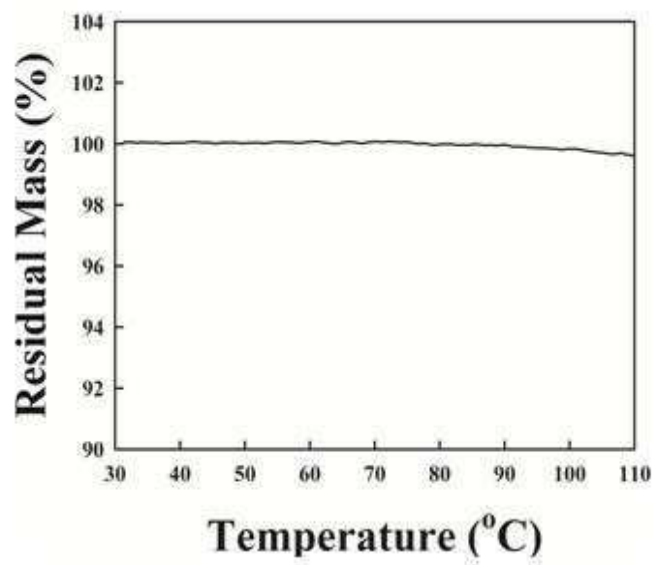
이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

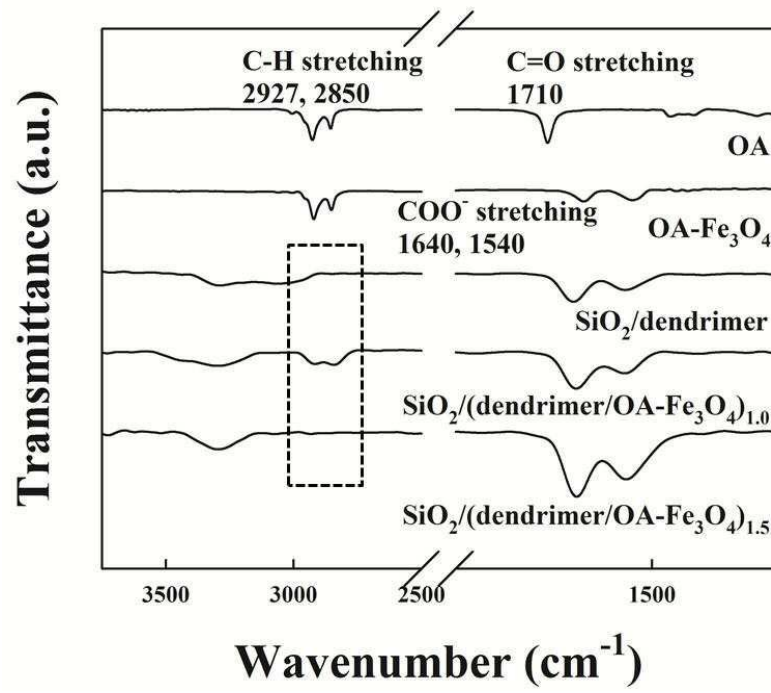
도면1



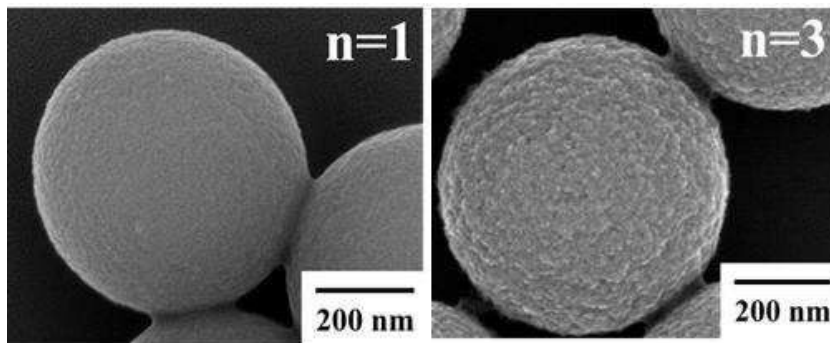
도면2



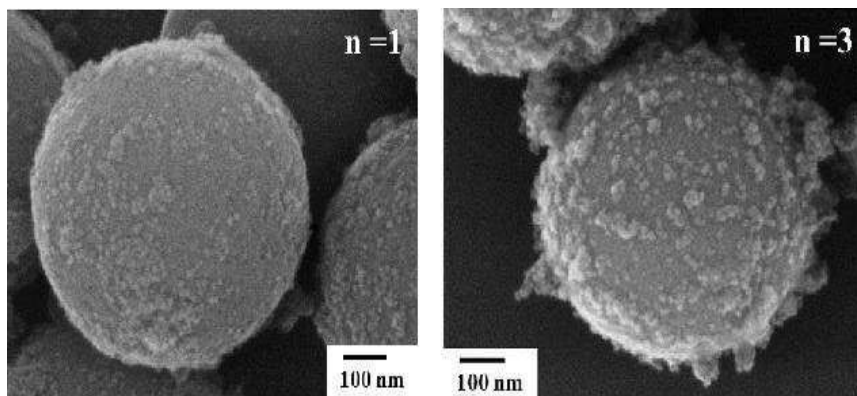
도면3



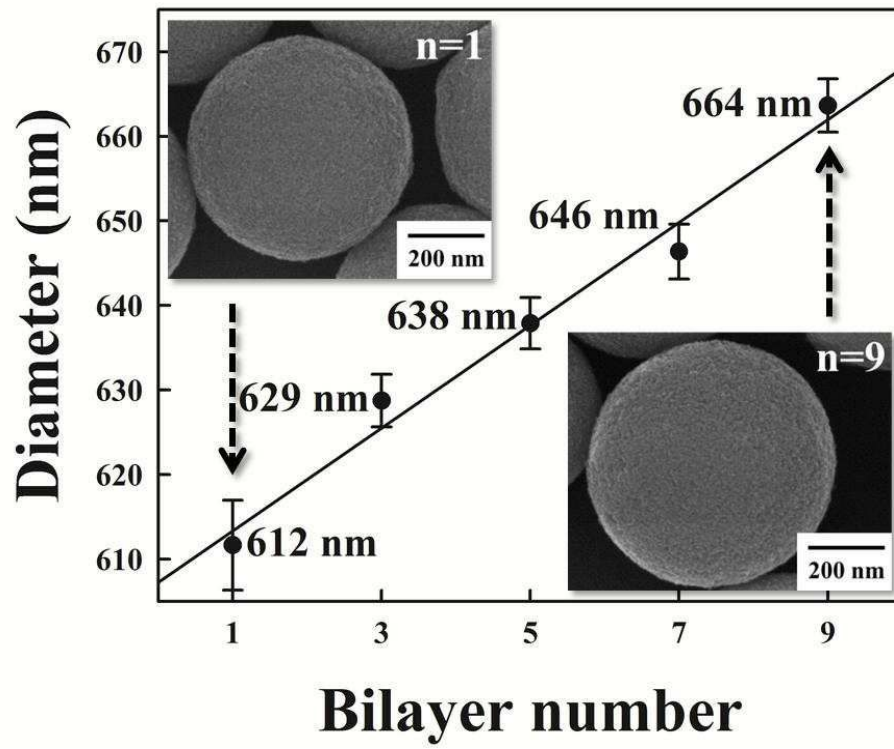
도면4



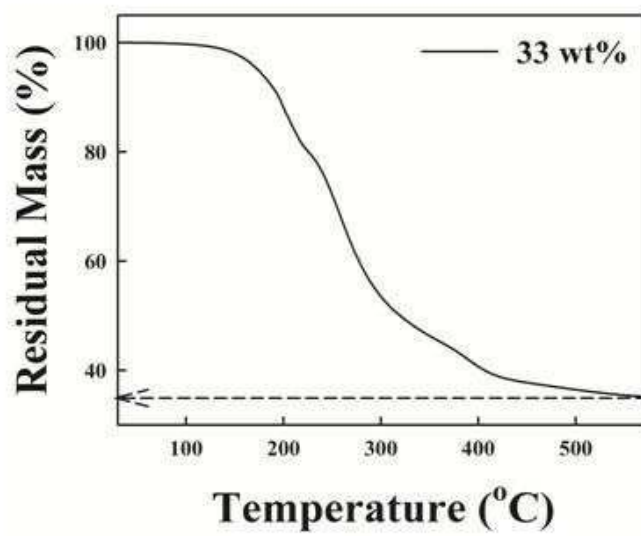
도면5



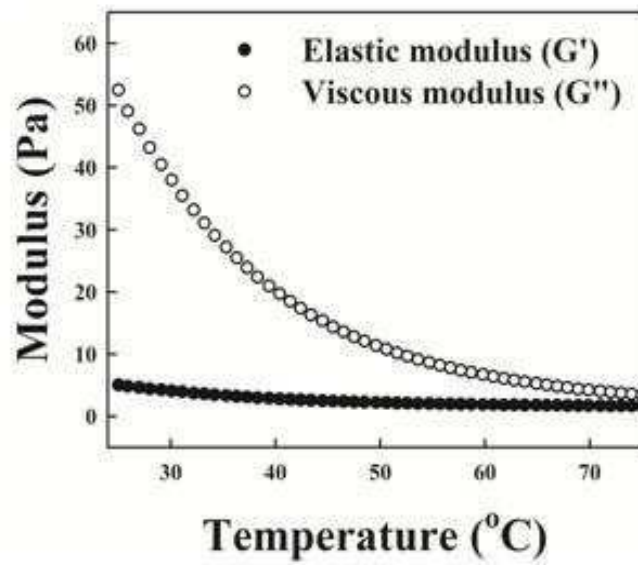
도면6



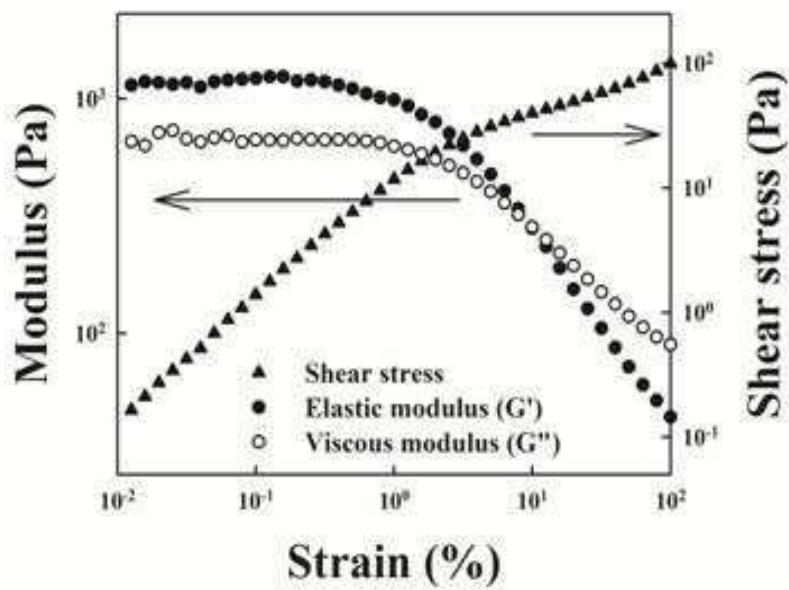
도면7



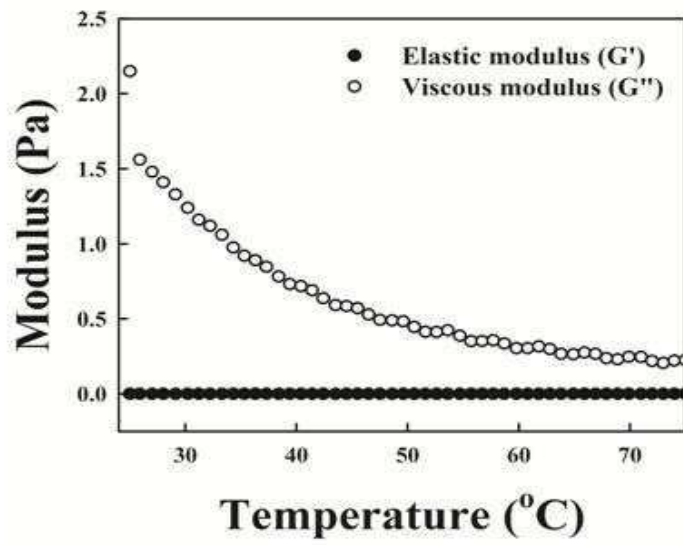
도면8



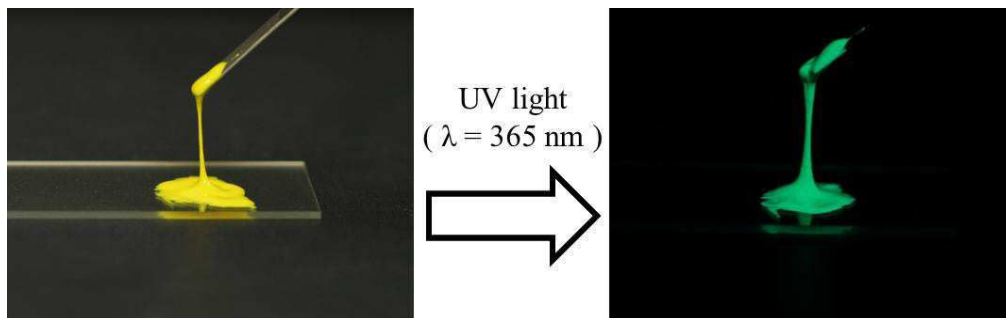
도면9



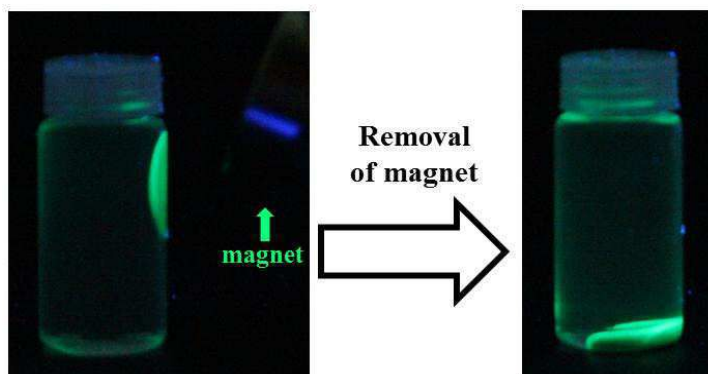
도면10



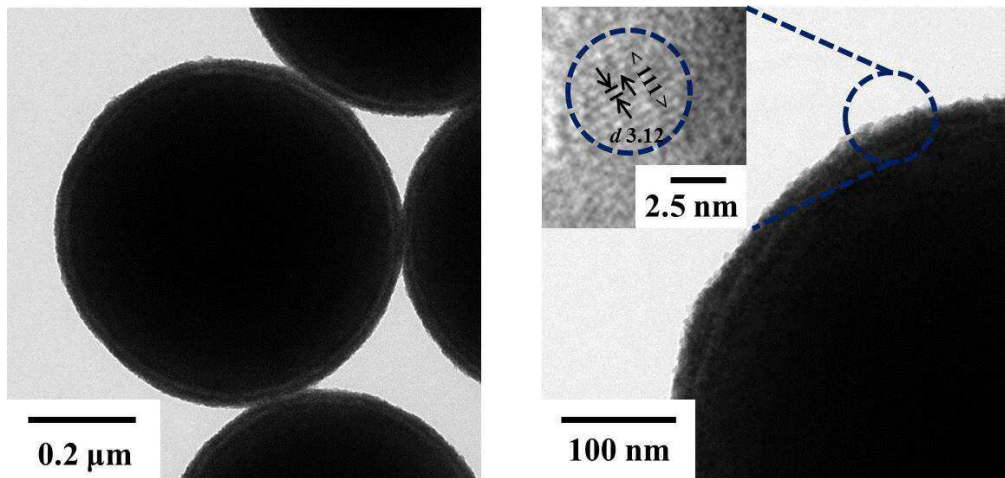
도면11



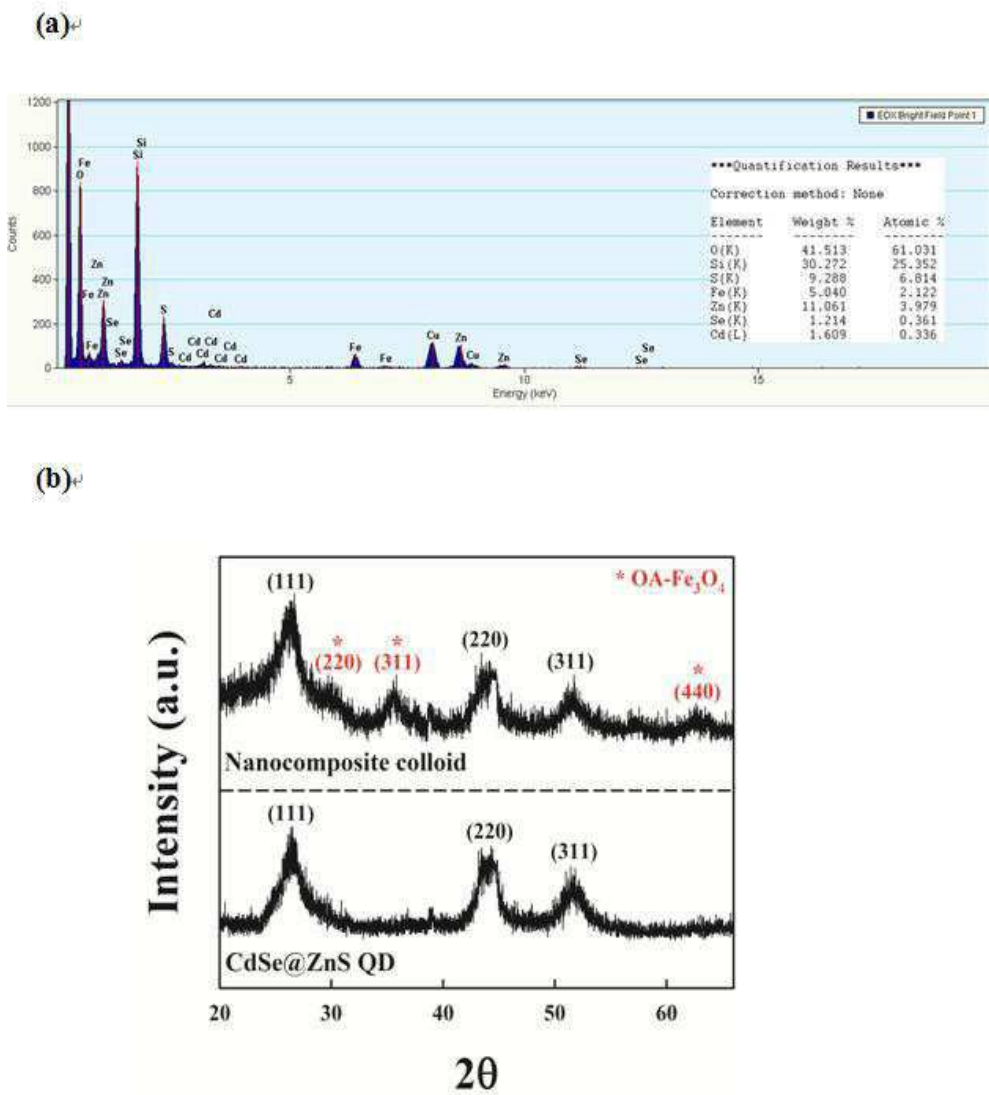
도면12



도면13

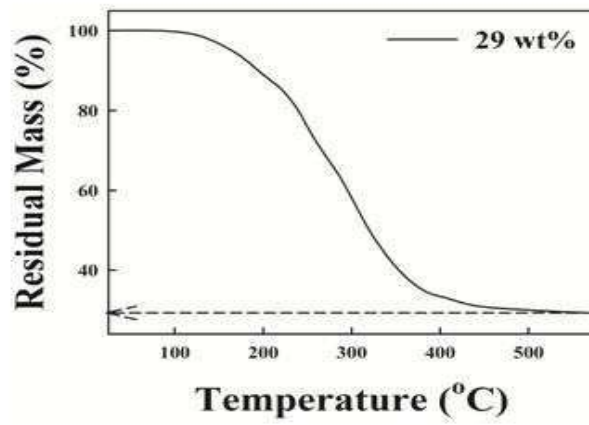


도면14

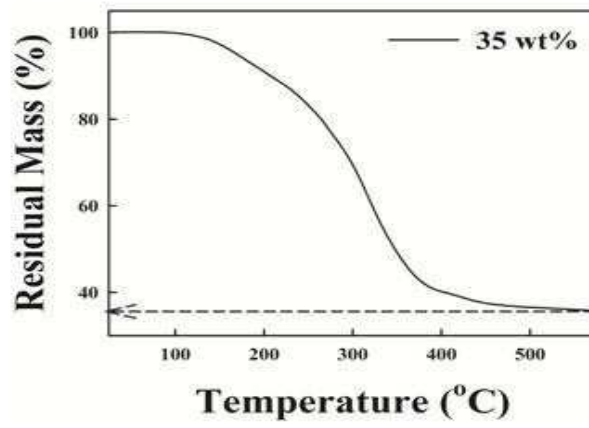


도면15

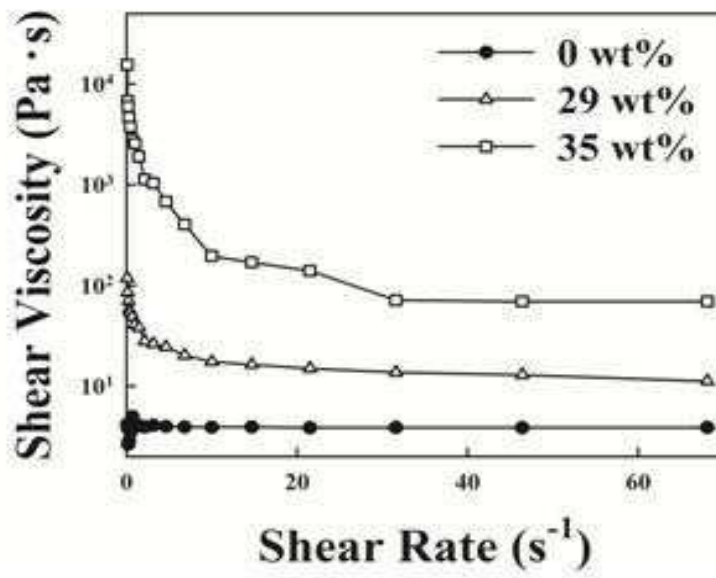
(a)



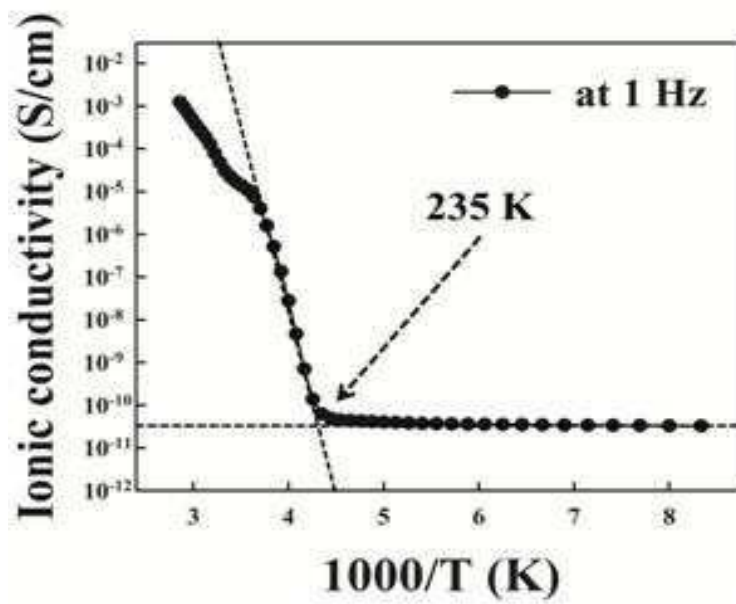
(b)



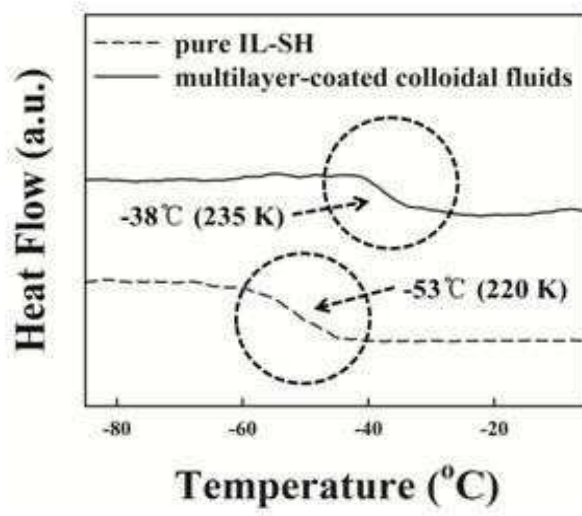
도면16



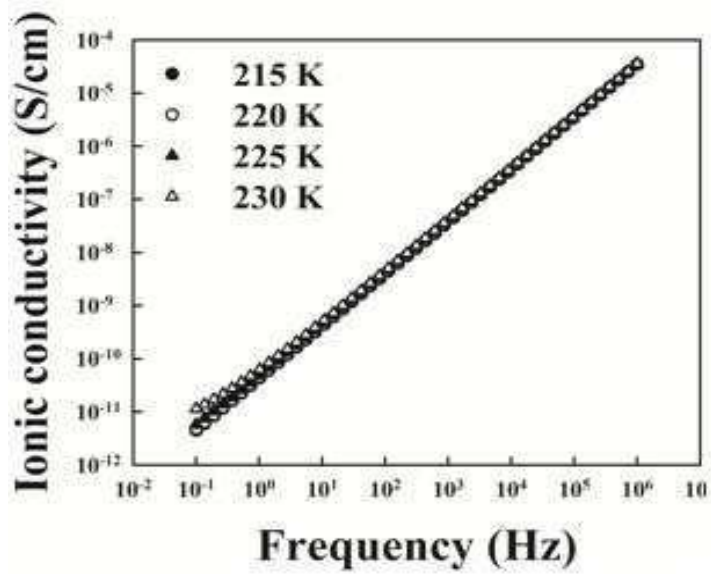
도면17



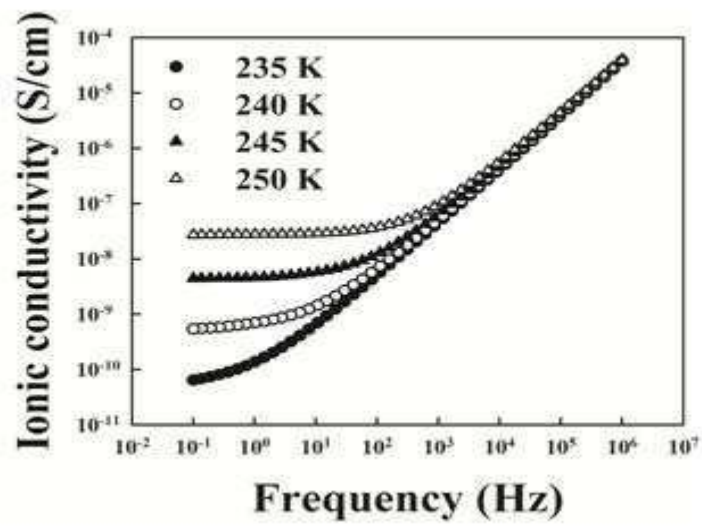
도면18



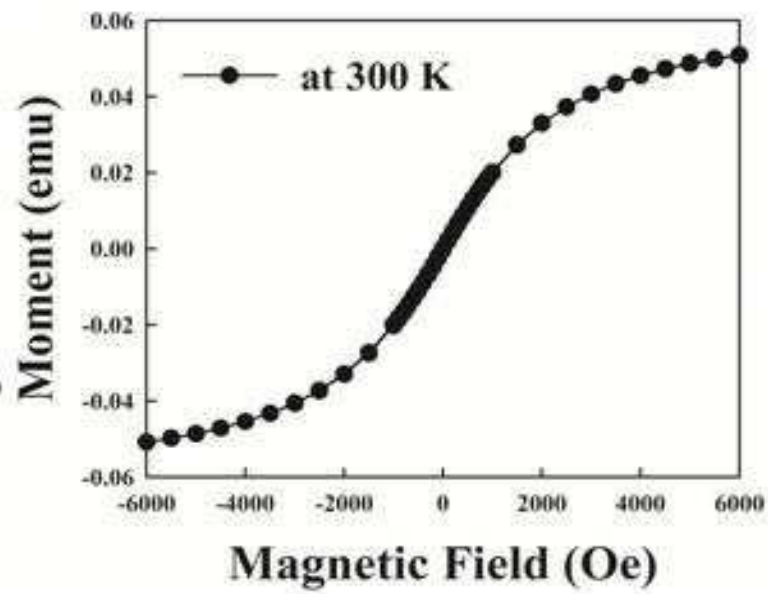
도면19



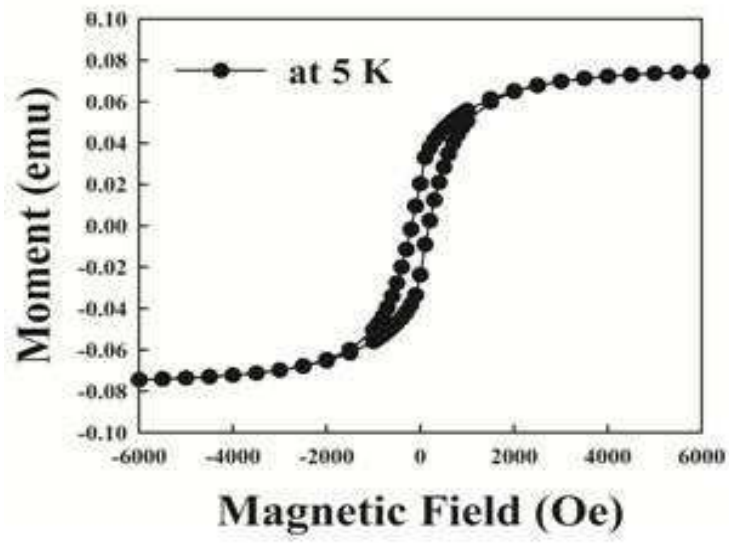
도면20



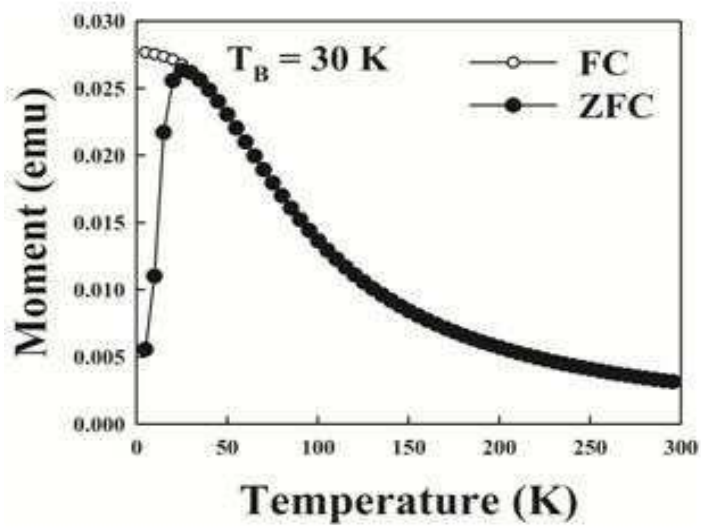
도면21



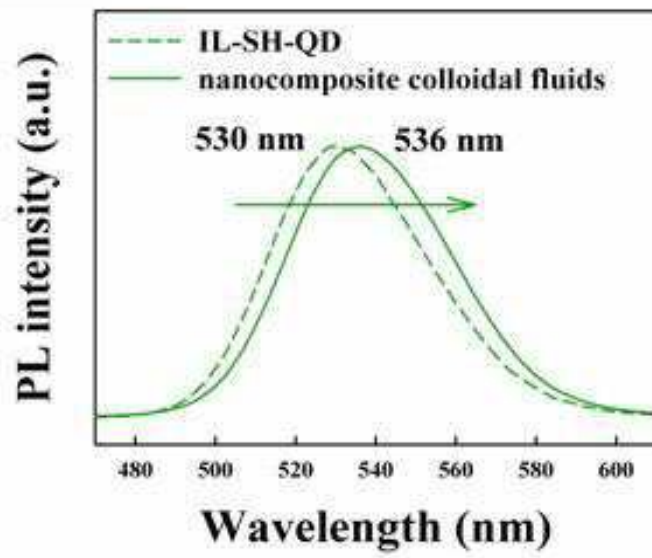
도면22



도면23

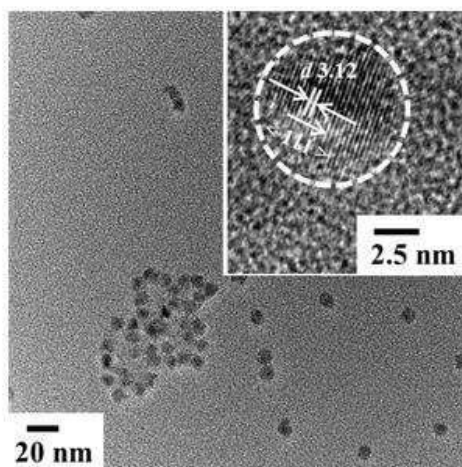


도면24

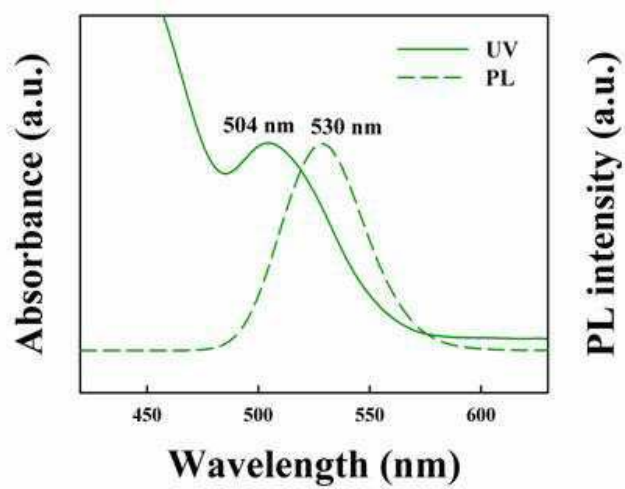


도면25

(a)

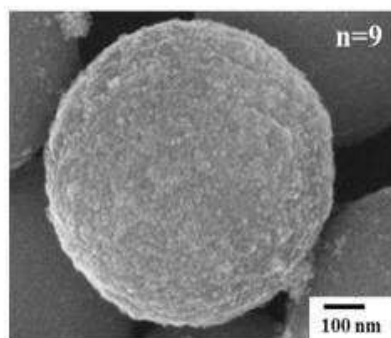


(b)



도면26

(a)



(b)



도면27

