



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0119934
(43) 공개일자 2012년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 31/22 (2006.01) G01N 21/76 (2006.01)

G01N 33/20 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0037588

(22) 출원일자 2011년04월22일

심사청구일자 2011년04월22일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

정종화

대전광역시 서구 청사로 282, 11동 501호 (둔산동, 수정타운)

(74) 대리인

김중관, 권오식, 박창희

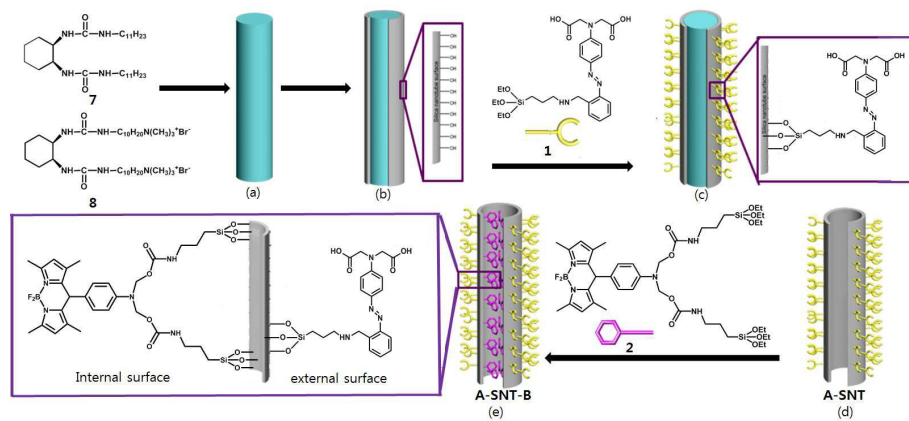
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 실리카 나노 튜브, 그 제조방법 및 멀티 센서로 응용

(57) 요약

본 발명은 멀티센서로써 확연히 다른 화학적 기능성을 실리카 나노 튜브의 내부와 외부에 도입한 나노 입자, 이의 제조방법 및 응용에 관한 것으로, 주형의 외측면이 아조벤젠기로 포화되어 있고, 주형의 내측면이 BODIPY(boron-dipyrromethene)기로 포화되어 수은 및 납으로부터 오염된 수용수로부터 수은 및 납 이온을 고감도로 검출할 수 있으며, 화학적, 물리적 흡착을 통하여 오염된 수용수로부터 수은 및 납을 분리 및 제거할 수 있는 멀티 센서로써 확연히 다른 화학적 기능성을 실리카 나노 튜브의 내부와 외부에 도입한 나노 입자, 이의 제조방법에 관한 것이고, 상기 나노 튜브를 이용하여 광학센서, 정수 장치에 응용할 수 있는 기술에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

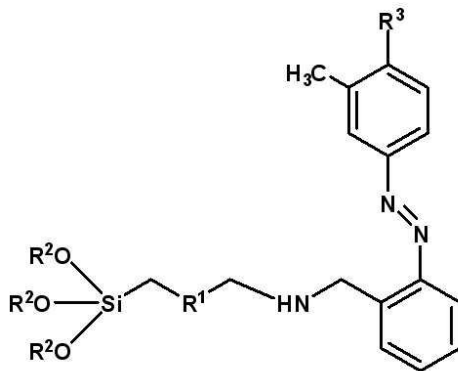
청구항 1

원통상인 주형의 외측면이 아조벤젠기로 포화되어 있고,
주형의 내측면이 보론-다이피로메텐기로 포화되어 있으며,
상기 주형은 실리카를 포함하는 실리카 나노튜브.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
주형의 외측면을 포화시킨 아조벤젠기는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래의 것인 실리카 나노튜브.

화학식 1

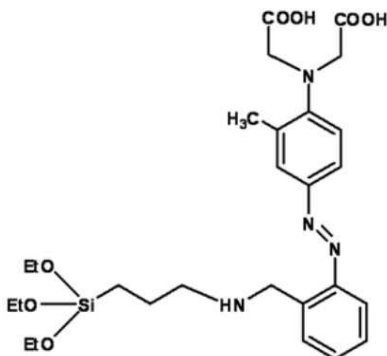


상기 화학식 1에서, R¹은 (C1-C5)의 알킬이고, R²는 (C1-C10)알콕시기, R³는 이종원자로 1개 이상의 산소, 1개 이상의 질소를 포함하는 비고리형 호스트이다.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
주형의 외측면을 포화시킨 아조벤젠기는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 유래의 것인 실리카 나노튜브.

화학식 2

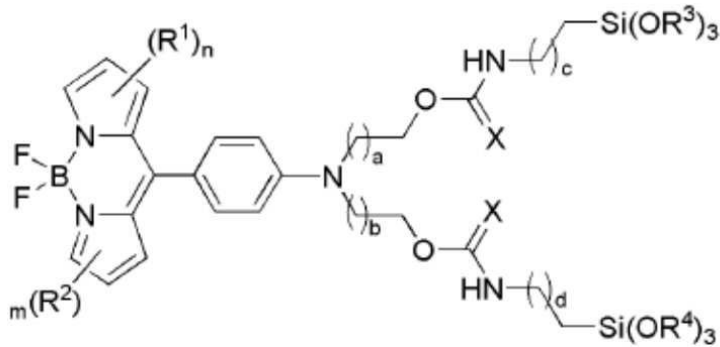


청구항 4

제 1 항에 있어서,
주형의 내측면을 포화시킨 보론-다이피로메텐기는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 유래의 것인 실리카 나노

튜브.

화학식 3



상기 화학식 3에서, X는 산소원자(O) 또는 황원자(S)로부터 선택되며;

R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, (C1~C7)알킬기, 할로젠 원소, 니트로기, 니트릴기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기이고, 상기 알킬기 또는 아르알킬기의 알킬은 불포화 결합을 포함할 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기의 탄소원자는 N, O, S로부터 선택되는 헤테로원소로 치환될 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기는 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있으며;

R^3 은 독립적으로 (C1~C7)알킬기로부터 선택되고;

a, a', b, 및 b'은 독립적으로 0내지 4의 정수이며, c, c', d, 및 d'은 독립적으로 0 내지 10의 정수이고;

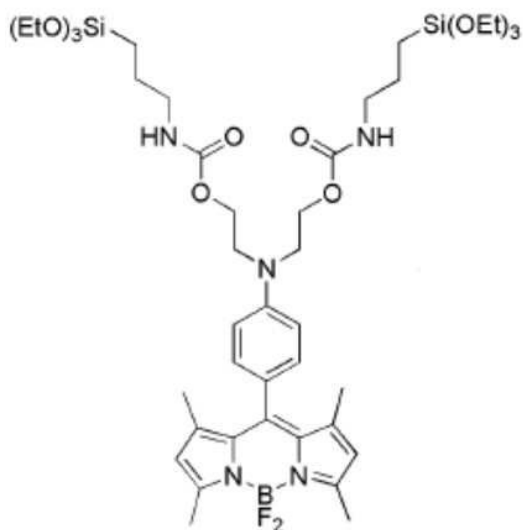
n 및 m은 1 내지 3의 정수이다.

청구항 5

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,

주형의 내측면을 포화시킨 보론-다이피로메텐기는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물 유래의 것인 실리카 나노튜브.

화학식 4



청구항 6

겔형성제를 이용하여 유리 겔 섬유를 제조하는 단계;

유기 겔 섬유에 테트라에톡시실란을 첨가하여 반응시켜 원통형의 실리카 나노튜브 주형을 제조하는 단계;

실리카 나노튜브 주형의 외측면에 아조벤젠기를 고정하는 단계; 및

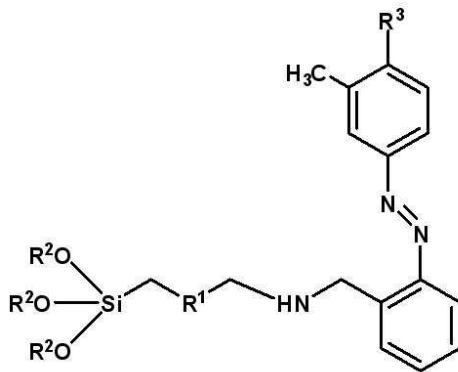
외측면에 아조벤젠기가 고정된 실리카 나노튜브 주형의 내측면에 보론-다이피로메텐기를 고정하는 단계를 포함하는 실리카 나노튜브의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

실리카 나노튜브 주형의 외측면에 아조벤젠기를 고정하는 단계는 실리카 탄소나노튜브를 하기 화학식 1로 표시되는 화합물과 반응시키는 방법으로 수행되는 실리카 나노튜브의 제조방법.

화학식 1



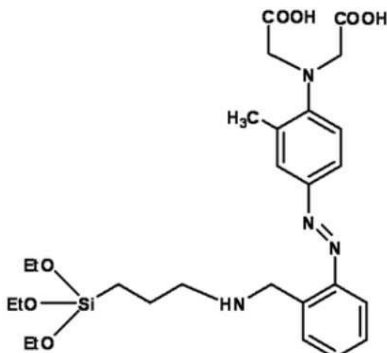
상기 화학식 1에서, R¹은 (C1-C5)의 알킬이고, R²는 (C1-C10)알콕시기, R³는 이종원자로 1개 이상의 산소, 1개 이상의 질소를 포함하는 비고리형 호스트이다.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

실리카 나노튜브 주형의 외측면에 아조벤젠기를 고정하는 단계는 실리카 탄소나노튜브를 다음 화학식 2로 표시되는 화합물과 반응시키는 방법으로 수행되는 실리카 나노튜브의 제조방법.

화학식 2

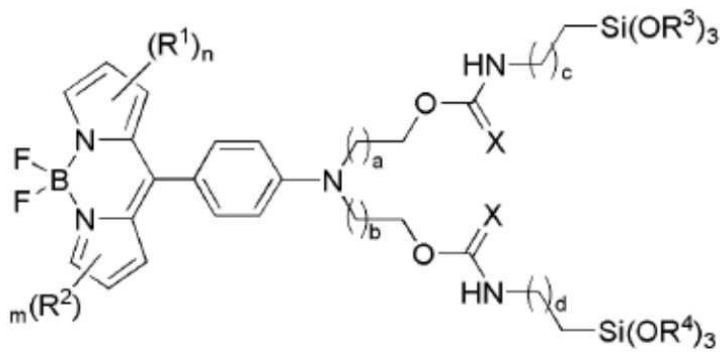


청구항 9

제 7 항에 있어서,

실리카 나노튜브 주형의 내측면에 아조벤젠기를 고정하는 단계는 외측면에 아조벤젠기가 고정된 실리카 나노튜브와 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 방법으로 수행되는 실리카 나노튜브의 제조방법.

화학식 3



상기 화학식 3에서, X는 산소원자(O) 또는 황원자(S)로부터 선택되며;

R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, (C1~C7)알킬기, 할로젠 원소, 니트로기, 니트릴기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기이고, 상기 알킬기 또는 아르알킬기의 알킬은 불포화 결합을 포함할 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기의 탄소원자는 N, O, S로부터 선택되는 헤테로원소로 치환될 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기는 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있으며;

R^3 은 독립적으로 (C1~C7)알킬기로부터 선택되고;

a, a', b, 및 b'은 독립적으로 0내지 4의 정수이며, c, c', d, 및 d'은 독립적으로 0 내지 10의 정수이고;

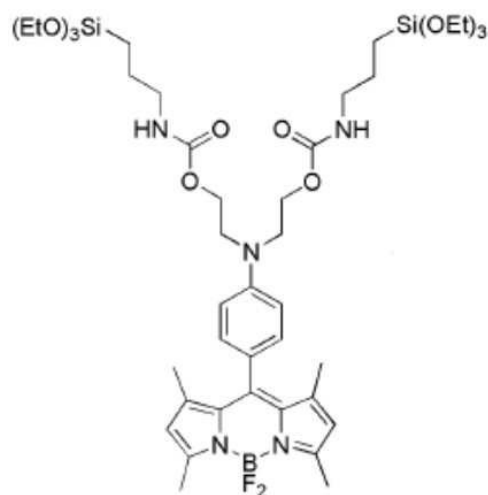
n 및 m은 1 내지 3의 정수이다.

청구항 10

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

실리카 나노튜브 주형의 내측면에 아조벤젠기를 고정하는 단계는 외측면에 아조벤젠기가 고정된 실리카 나노튜브와 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 반응시키는 방법으로 수행되는 실리카 나노튜브의 제조방법.

화학식 4



청구항 11

제 1 항의 실리카 나노튜브를 포함하는 멀티센서.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 나노튜브에 포화되어 있는 아조벤젠기가 수은과 반응하여 발색하는 것을 탐지하는 멀티센서.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서, 나노튜브에 포화되어 있는 보론-다이피로메텐기가 납과 반응하여 발광하는 것을 탐지하는 멀티센서.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 멀티센서로써 확연히 다른 화학적 기능성을 실리카 나노 튜브의 내부와 외부에 도입한 나노 입자, 이의 제조방법 및 응용에 관한 것으로, 자세하게는 수은 및 납으로부터 오염된 음용수로부터 수은 및 납 이온을 고감도로 검출할 수 있으며, 화학적, 물리적 흡착을 통하여 오염된 음용수로부터 수은 및 납을 분리 및 제거할 수 있는 멀티 센서로써 확연히 다른 화학적 기능성을 실리카 나노 튜브의 내부와 외부에 도입한 나노 입자, 이의 제조방법에 관한 것이고, 상기 나노 튜브를 이용하여 광학센서, 정수 장치에 응용할 수 있는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다양한 기능성을 도입한 나노 물질은 기본적으로 현대 환경, 생의학, 생물학적 응용, 촉매, 필터, 분리, 분자 분리, 저장체, 의학적 이미징, 약물 전달, 센서에 많은 이점이 있다. 구형 나노 입자와는 달리, 나노튜브는 템플레이트 합성을 이용하여 원하는 작용기를 다른 면에 독립적으로 도입할 수 있다. 현재 단분자 센싱, 생분리, 약물/단백질 전달을 위해 스마트한 다기능성 실리카 나노튜브가 만들어졌다. Matin 그룹에서는 실리카 나노튜브의 내부와 외부 표면에 서로 다른 기능성을 도입하여 수용액으로부터 친유성기의 추출을 설명했다.

[0003] 그러나, 실리카 나노튜브의 내부와 외부 표면에 서로 다른 작용기의 선택적인 도입을 위한 일반적인 방법은 여전히 도전과제로 남아있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

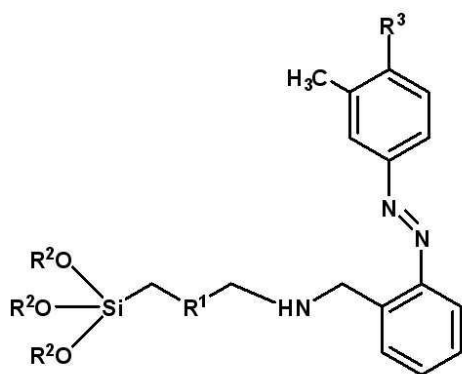
[0004] 상기의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 수은 및 납이 함유된 오염물로부터 수은 및 납을 탐지 및 분리할 수 있는 멀티 센서로써 응용가능한 실리카 나노튜브를 제공하며, 이의 제조방법 및 응용을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기한 목적은 원통상인 주형의 외측면이 아조벤젠기로 포화되어 있고, 주형의 내측면이 보론-다이피로메텐기(boron-dipyrromethene, 이하, BODIPY기)로 포화되어 있으며, 상기 주형은 실리카를 포함하는 실리카 나노튜브로부터 달성된다.

[0006] 이러한 실리카 나노튜브에 있어서, 주형의 외측면을 포화시킨 아조벤젠기는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래의 것이다.

[0007] 화학식 1

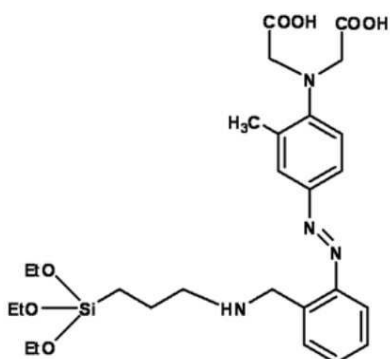


[0008]

[0009] 상기 화학식 1에서, R^1 은 (C1-C5)의 알킬이고, R^2 는 (C1-C10)알콕시기, R^3 는 이중원자로 1개 이상의 산소, 1개 이상의 질소를 포함하는 비고리형 호스트이다.

[0010] 보다 구체적인 일 구현예에서, 주형의 외측면을 포화시킨 아조벤젠기는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 유래의 것이다.

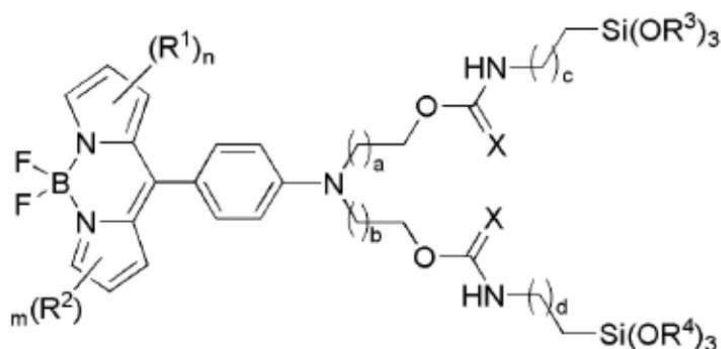
[0011] 화학식 2



[0012]

[0013] 본 발명의 일 구현예에 의한 실리카 나노튜브에 있어서, 주형의 내측면을 포화시킨 BODIPY기는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 유래의 것이다.

[0014] 화학식 3



[0015]

[0016] 상기 화학식 3에서, X는 산소원자(O) 또는 황원자(S)로부터 선택되며;

[0017] R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, (C1-C7)알킬기, 할로젠 원소, 니트로기, 니트릴기, (C6-C20)아릴기, (C6-C20)아르(C1-C7)알킬기 또는 (C1-C20)알콕시기이고, 상기 알킬기 또는 아르알킬기의 알킬은 불포화 결합을 포함할 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기의 탄소원자는 N, O, S로부터 선택되는 헤테로원소로 치환될 수 있

으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기는 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있으며;

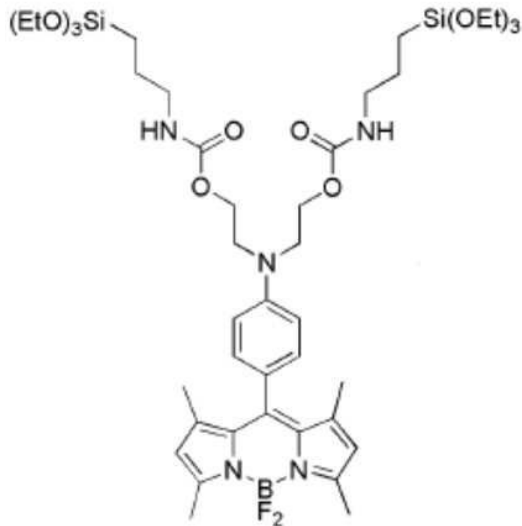
R³은 독립적으로 (C1~C7)알킬기로부터 선택되고;

a, a', b, 및 b'은 독립적으로 0내지 4의 정수이며, c, c', d, 및 d'은 독립적으로 0 내지 10의 정수이고;

n 및 m은 1 내지 3의 정수이다.

보다 구체적인 일 구현예에서, 주형의 내측면을 포화시킨 BODIPY기는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물 유래의 것이다.

화학식 4



본 발명의 다른 일 구현예에서는 겔형성제를 이용하여 유리 겔 섬유를 제조하는 단계; 유기 겔 섬유에 테트라에톡시실란을 첨가하여 반응시켜 원통형의 실리카 나노튜브 주형을 제조하는 단계; 실리카 나노튜브 주형의 외측면에 아조벤젠기를 고정하는 단계; 및 외측면에 아조벤젠기가 고정된 실리카 나노튜브 주형의 내측면에 BODIPY기를 고정하는 단계를 포함하는 실리카 나노튜브의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 일 구현예에 의한 실리카 나노튜브의 제조방법에서, 실리카 나노튜브 주형의 외측면에 아조벤젠기를 고정하는 단계는 실리카 탄소나노튜브를 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 반응시키는 방법으로 수행될 수 있다.

보다 구체적인 일 구현예에서, 실리카 나노튜브 주형의 외측면에 아조벤젠기를 고정하는 단계는 실리카 탄소나노튜브를 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 반응시키는 방법으로 수행될 수 있다.

본 발명의 일 구현예에 의한 실리카 나노튜브의 제조방법에 있어서, 실리카 나노튜브 주형의 내측면에 아조벤젠기를 고정하는 단계는 외측면에 아조벤젠기가 고정된 실리카 나노튜브와 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 방법으로 수행될 수 있다.

보다 구체적인 일 구현예에서는 실리카 나노튜브 주형의 내측면에 아조벤젠기를 고정하는 단계는 외측면에 아조벤젠기가 고정된 실리카 나노튜브와 상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 반응시키는 방법으로 수행될 수 있다.

본 발명의 예시적인 일 구현예에서는 상기 일 구현예들에 의한 실리카 나노튜브를 포함하는 멀티센서를 제공할 수 있다.

이러한 멀티센서는 나노튜브에 포화되어 있는 아조벤젠기가 수온과 반응하여 발색하는 것을 탐지하는 것일 수 있고, 또한 나노튜브에 포화되어 있는 BODIPY기가 납과 반응하여 발광하는 것을 탐지하는 멀티센서일 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 아조벤젠기와 BODIPY기가 치환된 실리카 나노튜브는 놀랍게도 금속 이온에 대한 선택도가 우수한 화학센서 및 수은 이온과 납 이온의 흡착제이며, 음용수로부터 수은 또는 납을 분리 및 제거할 수 있는 효과가 있다. 본 발명의 아조벤젠기와 BODIPY기가 치환된 실리카 나노튜브는 발색 및 발광 물질이고, 수은이 나노 입자에 근접하여 아조벤젠 유기 수용체에 결합할 경우 발색 현상을 나타내고, 납이 나노 입자에 근접하여 BODIPY 유기 수용체에 결합할 경우, 발광 현상을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명에 따른 다기능성 실리카나노튜브를 제조하는 공정의 일예를 도시한 것으로, (a) 젤 파이버, (b) 소산 전 SNT, (c) SNT의 외부 표면에 아조벤젠을 기본으로 한 리셉터 1의 도입(A-SNT), (d) 에탄올로 씻음으로써 1이 도입된 SNT의 젤 파이버의 제거, (e) SNT의 내부에 BODIPY를 기본으로 한 리셉터 2의 도입(A-SNT-B)을 나타낸다.

도 2는 XPS 스펙트럼으로, (a) SNT, (b) A-SNT, (c) A-SNT-B의 XPS 스펙트럼.

도 3은 (a) A-SNT-B의 사진. (b)A-SNT-B의 SEM과 (c)A-SNT-B의 TEM 이미지.

도 4에 있어서 A는 A-SNT-B(10 mM)의 UV-vis 스펙트럼으로, (a) 수용액 (pH=7.4)에 Hg^{2+} (10 당량) 첨가 (a) 전과 (b) 후. (c)와 (d)는 스펙트럼 (b)로부터 곡선 보정에 의해 분리된 것을 도시한 것이고, B는 (a) A-SNT-B에 Hg^{2+} (10 당량)와 Pb^{2+} (10 당량) 수용액의 첨가 전의 사진, (b) A-SNT-B에 Hg^{2+} 의 첨가 후, (c) A-SNT-B에 Pb^{2+} 의 첨가 후의 사진.

도 5는 금속 이온 수용액 (pH=7.4)의 첨가에 따른 A-SNT-B (10 mM)의 형광 스펙트럼.

도 6은 UV 램프 조사에 의한 A-SNT-B로 준비된 펠렛 사진들로, (a) A-SNT-B, (b) Li^+ , (c) Ca^{2+} , (d) Sr^{2+} , (e) Co^{2+} , (f) Cd^{2+} , (g) Zn^{2+} , (h) Pb^{2+} , (i) Hg^{2+} , (j) Cu^{2+} , (k) Fe^{2+} , (l) Fe^{3+} .

도 7은 A-SNT-B를 이용함으로써 Pb^{2+} 와 Hg^{2+} 의 검출을 위한 순서도.

도 8은 A-SNT의 FT IR 스펙트럼.

도 9는 A-SNT-B의 FT IR 스펙트럼.

도 10은 A-SNT-B의 TOF-SIMS 스펙트럼.

도 11은 수용액에 분산된 A-SNT-B의 UV-vis 스펙트럼.

도 12는 (A) A-SNT의 고체 사진과 (B) A-SNT가 분산된 용액 사진으로, Hg^{2+} 의 첨가 (a) 전과 (b) 후.

도 13은 A-SNT의 형광 스펙트럼.

도 14는 A-SNT-B (10 mM)의 형광 스펙트럼으로, (a) Pb^{2+} 첨가 전, (b) Pb^{2+} 첨가 후, (c) HCl (0.01 N)/NaOH (0.01 N)의 첨가.

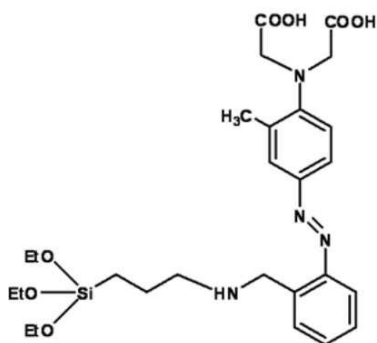
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하에서는 첨부되는 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0034] 본 발명은 원통상인 주형의 외측면이 아조벤젠기로 포화되어 있고, 주형의 내측면이 BODIPY(boron-dipyrromethene)기로 포화되어 있으며, 상기 주형은 실리카를 포함하는 실리카 나노튜브를 제공한다.

[0035] 이러한 실리카 나노튜브의 구조의 일예는 다음 화학식 5로 나타낼 수 있다.

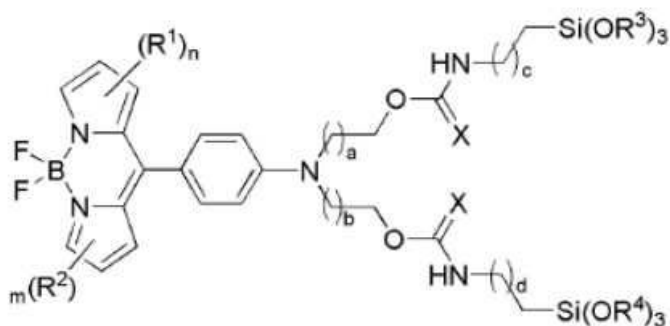
[0046] [화학식 2]



[0047]

[0048] 또한 본 발명의 실리카 나노튜브는 음용수에 함유된 납을 검출 및 분리하는데 이용할 수 있도록 그 주형의 내측면에 BODIPY기가 치환된 것이며 이러한 기능기는 납과 반응하여 발광하는 현상을 나타낸다. 바람직하기로는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 유래의 BODIPY기가 치환된 것이다.

[0049] [화학식 3]



[0050]

[0051] 상기 화학식 3에서 X는 산소원자(O) 또는 황원자(S)로부터 선택되며;

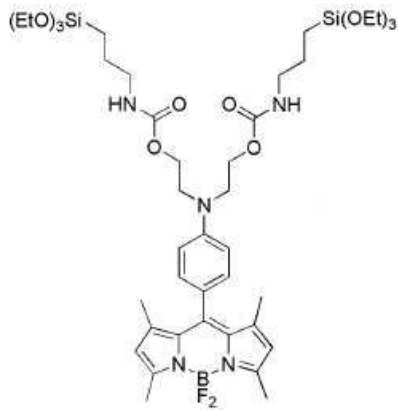
[0052] R1 및 R2는 독립적으로 수소, (C1-C7)알킬기, 할로젠 원소, 니트로기, 니트릴기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기이고, 상기 알킬기 또는 아르알킬기의 알킬은 불포화 결합을 포함할 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기의 탄소원자는 N, O, S로부터 선택되는 헤테로원소로 치환될 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기는 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있으며;

[0053] R3은 독립적으로 (C1~C7)알킬기로부터 선택되고;

[0054] a, a', b, 및 b'은 독립적으로 0 내지 4의 정수이며, c, c', d, 및 d'은 독립적으로 0 내지 10의 정수이고; n 및 m은 1 내지 3의 정수이다.

[0055] 상기 화학식 3에서 R¹은 독립적으로 수소, (C1~C3)알킬기 또는 할로젠 원소로부터 선택되는 것이 보다 더 바람직하다.

[0056] [화학식 4]



[0057]

[0058] 본 발명에 따른 실리카 지지체는 실리카 나노튜브를 사용할 수 있으며, 다공성이고 표면적이 넓을수록 상기 발색 수용체와 발광수용체 화합물과의 결합력이 우수하여 보다 바람직하다.

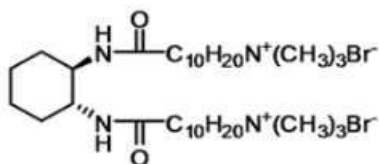
[0059] 본 발명의 실리카 나노튜브는 평균 직경이 10 내지 200nm인 나노 결정인 것을 이용하는 것이 바람직하며, 공지되어 있는 제조방법에 의해 실리카 나노 튜브를 제조할 수 있다.

[0060] 그 일례로, 실리카 나노튜브는 템플레이트로 유기 파이버를 사용함으로써 만들어질 수 있는바, 젤레이터(겔화제)를 열에 의해서 에탄올에 녹이고, TEOS(테트라에톡시실란)와 물, 벤질아민을 젤에 넣고 투명한 용액이 될 때까지 열을 가한다. 그리고 나서 반응물은 3-7일 동안 안정한 조건인 상온에 방치한다. 마지막으로 결과물질은 톨루엔으로 씻어내면 흰색의 고체를 얻을 수 있다.

[0061] 이때 젤레이터로는 공지의 것을 사용할 수 있으며, 그 일례로는 카르복시폴리메틸렌, 카르복시메틸 셀룰로오스, 카르복시프프로필 셀룰로오스, 폴록사머(poloxamer), 카라기난, 비이검(beegum), 카르복시비닐, 카라야고무, 크산고무, 구아검, 아라비아고무, 트라가칸트고무와 같은 제품을 이용할 수도 있지만, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

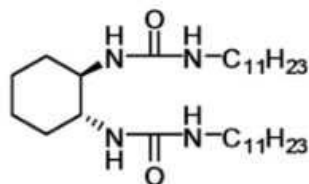
[0062] 본 발명의 구체적인 일 구현예에서는 다음 화학식 6(화합물 7) 내지 7(화합물 8)로 표시되는 화합물을 혼합하여 겔화제로 사용한다.

[0063] 화학식 6



[0064]

[0065] 화학식 7



[0066]

[0067] 본 발명의 아조벤젠기와 BODIPY기가 치환된 실리카 나노 튜브를 제조하는 과정을 참조적으로 도시하면 도 1과 같다.

[0068] 도 1을 참조하여 설명하면, 화합물 7과 8을 혼합하여 겔 시료(a)를 준비한 다음, 여기에 TEOS를 첨가하여 반응

시켜서 원통형의 실리카 나노튜브의 주형(a)을 얻는다.

[0069] 이렇게 형성된 실리카 나노튜브 주형은 원통형이면서 그 내부가 비어있지 않은 구조를 갖는다.

[0070] 다음, 실리카 나노튜브에 아조벤젠기를 고정시키기 위해 일예로 화합물 1과 같은 아조벤젠기 함유 화합물을 실리카 나노튜브와 반응시켜 주형의 외측면에 아조벤젠기를 고정시킨다. 실리카 나노튜브의 주형은 그 내부가 비어 있지 않은 구조이기 때문에 아조벤젠기가 실리카 나노튜브의 외측면에 고정된다((c)).

[0071] 그 다음, 실리카 나노튜브 주형의 내부를 세척해 내고((d)), 그 내측면에 BODIPY를 기본으로 한 리셉터(일예로 화합물 2)를 도입한다. 주형의 내부를 세척하는 데는 에탄올과 같은 알코올계 용매를 사용할 수 있으며, 이에 각별히 한정이 있는 것은 아니다.

[0072] 결과적으로 얻어진 실리카 나노튜브는 주형의 외측면에 아조벤젠기가 포화되고, 내측면에 BODIPY기가 포화된 구조(A-SNT-B)이다.

[0073] 본 발명의 아조벤젠기와 BODIPY기가 치환된 실리카 나노튜브는 놀랍게도 금속 이온에 대한 선택도가 우수한 화학센서 및 수은 이온과 납 이온의 흡착제이며, 음용수로부터 수은 또는 납을 분리 및 제거할 수 있는 효과가 있다.

[0074] 본 발명의 아조벤젠기와 BODIPY기가 치환된 실리카 나노튜브는 발색 및 발광 물질인 것을 특징으로 하며, 수은 이 나노 입자에 근접하여 아조벤젠 유기 수용체에 결합할 경우, 발색 현상을 나타내고, 납이 나노 입자에 근접하여 BODIPY 유기 수용체에 결합할 경우, 발광 현상을 나타낸다.

[0075] 이러한 특성에 기인하여 본 발명의 예시적인 일 구현예에서는 상기와 같은 본 발명의 실리카 나노튜브를 이용하여 멀티센서를 제조할 수 있다.

[0076] 이렇게 제조된 멀티센서는 수은에 대해서 반응하게 되며, 이 반응에 의해 발색하면서 시료 중의 수은의 존재 유무와 그 함량의 정도를 파악할 수 있다.

[0077] 또한 납에 대해서 반응하게 되며, 이 반응에 의해 발광하면서 시료 중의 납의 존재 유무와 그 함량의 정도를 파악할 수 있다.

[0078] 이하 본 발명을 실시예에 의거 상세하게 설명하나, 본 발명이 이들 실시예에 의해 한정되는 것이 아님은 물론이다.

[0079] 하기 실시예에서 평가는 다음과 같은 방법으로 수행하였다.

[0080] (1) 구조적 특성 분석

[0081] ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼은 Bruker ARX 300 MHz 분광기로 측정하였다. 질량분석은 JEOL JMS-700 질량분석기를 이용하였다. 투과전자현미경(TEM) 이미지는 JEOL JEM-2100 F를 이용하여 50 keV로 측정하였다. 이미지는 Fuji Photo Film Co. Ltd. FDL5000 시스템을 이용하였다. 모든 형광 스펙트럼은 RF-5310PC 분광기에 기록되었다.

[0082] (2) 광학적 분광 특성 분석

[0083] 형광 방출 스펙트럼은 Shimadzu RF-5310-PC 장비를 이용하였고, 수산화금속과염소액의 모액(0.01M)은 pH 7의 물을 이용하였다. 모든 측정은 여기 조건 350 nm 및 여기, 방출 슬릿 두께 1.5 nm로 측정되었다. pH 값은 0.2 MOPS를 이용하여 조절하였다. 형광 양자 수율은 로다민 6G($\Phi=0.76$)를 참조하여 예측하였다.

[0084] [실시예]

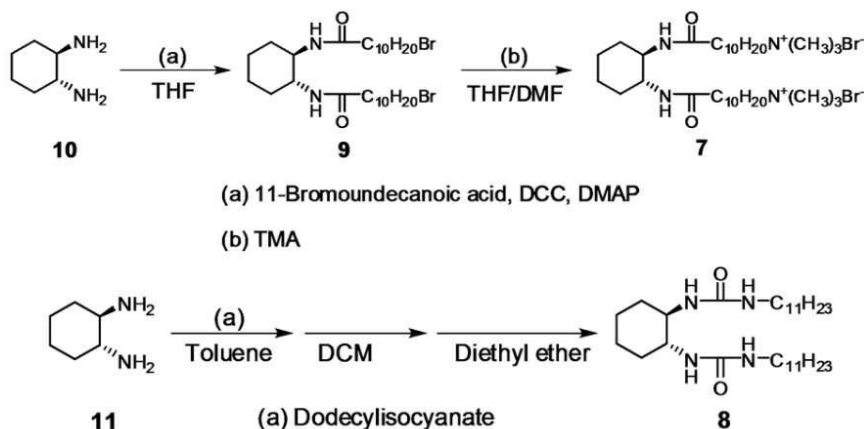
[0085] 도 1을 참조하여 하기의 방법으로 실리카 나노튜브의 내측면과 외측면이 서로 다른 화학적 기능기가 도입된 실리카 나노튜브를 제조하였다.

[0086] 가. 유기 겔형성제의 합성

[0087] 젤레이터 7과 8은 J. H. Jung, Y. Ono, and S. Shinkai, Chem. Eur. J. 2000, 6, 4552에 문헌으로 보고된 방법

으로 준비하였는바, 이를 요약하면 다음 반응식 1과 같다.

반응식 1



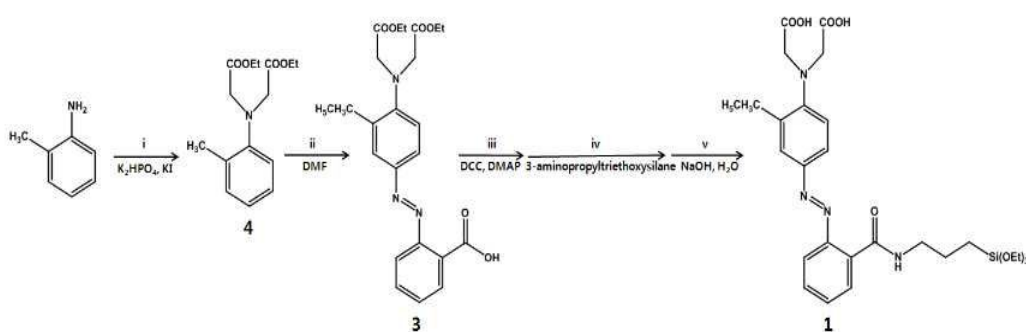
나. 실리카 나노튜브의 제조

겔형성제(gel-generator)로서 화합물 7과 8의 유기물 30mg을 에탄올 2 ml에 첨가하고 용액이 투명해질 때까지 가온하였다. 이를 상온, 정지상태(static condition)에서 1시간 동안 방치한 후 TEOS 120mg 물 40 mg과 벤질아민 40mg을 첨가하고, 이를 다시 투명한 용액이 될 때까지 가온하였다. 이를 상온, 정지상태(static condition)에서 5일 동안 방치시켰다. TEOS(tetraethoxysilane) 240mg과 물 120mg을 순서대로 첨가하고 잘 섞이도록 저은 후 이를 상온, 정지상태(static condition)에서 5일간 보관하였다. 상기 물질을 톨루엔으로 씻어서 흰색 고체를 얻었다(도 1의 (b)로 예시).

다. 아조벤젠을 기본으로 한 리셉터 1의 합성

이를 요약하면 다음 반응식 2와 같다.

반응식 2



(1) 화합물 4의 합성

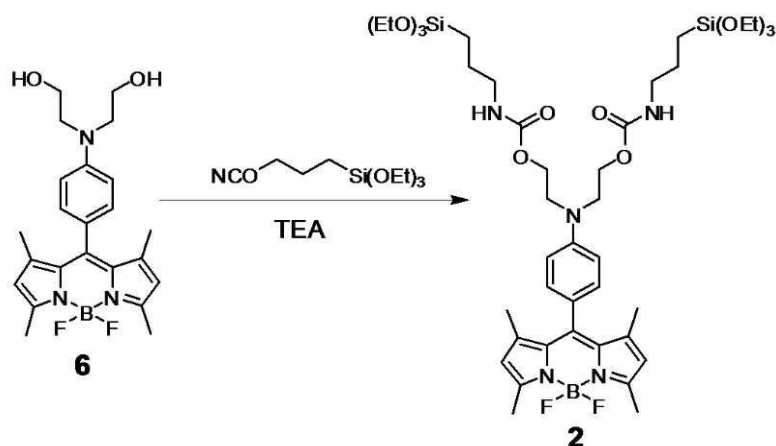
10ml 아세트나이트릴에 포타슘 다이하이드로젠 포스페이트와 에틸브로모아세테이트가 녹아 있는 용액에 o-anisidine를 첨가했다. 반응 용액은 10 시간 동안 60℃를 유지시켰다. 상온으로 식힌 후에, 클로로포름과 물로 추출하고, 유기층을 무수 황산마그네슘을 이용하여 수분을 제거하였다. 7:3 헥산:에틸아세테이트를 이용하여 걸림을 수행하여 화합물 4를 얻었다.

m.p. 78-80℃;

1H -NMR(300MHz, $CDCl_3$, TMS) δ = 6.87 (d, $^2J(H,H)=12.3Hz$, 1H; Ar-H), 4.20 (d, $^2J(H,H)=7.2Hz$, 1H; Ar-H), 3.80 (s, 3H; CH_3) 1.26 (t, $^3J(H,H)=7.2Hz$, 6H; CH_3);

- [0100] ^{13}C NMR (CDCl_3 , TMS) δ = 171, 151, 122, 120, 119, 111, 77, 77, 77, 76, 60, 55, 53, 30, 14;
- [0101] IR (KBr): ν = 3393, 3090, 2931, 2853, 1740, 1653, 1373, 1032, 751 cm^{-1} ;
- [0102] High resolution masss pectrum (HRMS) (FAB^+) m/z 295.14 [$(\text{M}+\text{H})^+$ calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_5$: 295.16]. Anal. Cald for $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}_5$: C, 61.00; H, 7.17; N, 4.74. found: C, 60.68; H, 7.23; N, 4.69.
- [0103] (2) 화합물 3의 합성
- [0104] 20ml THF와 20ml 물에 0.5261 g NaNO_2 가 녹아 있는 용액에 1.047 g o-amino benzoic acid를 첨가했다. 0°C 를 유지하고, HCl을 천천히 첨가했다. 이를 40ml THF와 40ml 물에 적절한 ester가 녹아 있는 용액에 천천히 한 방울씩 첨가하였다. 이 용액은 약 2 시간정도 0°C 를 유지했다. 그런 다음, 상온에서 하루 동안 교반하였다. 클로로포름과 물로 추출하고, 유기층을 무수 황산마그네슘을 이용하여 수분을 제거하였다. 7:3 헥산:에틸아세테이트를 이용하여 컬럼을 수행하여 연한 붉은색 화합물 3을 얻었다.
- [0105] m.p. $101-103^\circ\text{C}$;
- [0106] ^1H -NMR(300 MHz, CDCl_3 , TMS) δ = 8.10 (d, $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.75\text{Hz}$, 1H; Ar-H), 7.59 (d, $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.2\text{Hz}$, 1H; Ar-H), 7.48 (t, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.8\text{Hz}$, 1H; Ar-H), 6.9 (d, $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 4.5\text{Hz}$, 1H; Ar-H), 4.18 (m, 8H), 3.8(s, 3H; CH_3), 1.26 (t, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.2\text{Hz}$, 6H; CH_3);
- [0107] ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3 , TMS) δ = 187, 182, 154, 144, 135, 134, 134, 133, 133, 127, 127, 125, 120, 116, 58, 43, 42, 23, 18, ;
- [0108] IR (KBr): ν = 3414, 3270, 2940, 2856, 1870, 1735, 1637, 968, 804 cm^{-1} ;
- [0109] HRMS (FAB^+) m/z 443.17 [$(\text{M}+\text{H})^+$ calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_7$: 443.20]. Anal.Cald for $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_7$: C, 59.59; H, 5.68; N, 9.48. found: C, 60.11; H, 5.80; N, 9.35.
- [0110] (3) 화합물 1의 합성
- [0111] 10 ml 에틸아세테이트에 1.0 g 아미노프로필트리에톡시실란이 녹인 용액에 화합물 3을 첨가했다. 반응 혼합물은 질소 분위기 하에서 2분 동안 교반하고, 0°C 로 냉각하였다. 68mg 1-하이드록시벤조트리아졸과 1.870 g 다이사이클로헥실 카보디이미드를 고체의 혼합물로 첨가하고 24 시간동안 상온에서 교반했다. 잔유물은 탄산 나트륨 수용액과 황산 나트륨 수용액을 이용하여 필터로 제거했다. 무수 황산마그네슘을 이용하여 수분을 제거하고 회전식 진공증발기를 이용하여 유기용매를 제거하였다. 불순한 생성물은 다시 메탄올에 녹이고 10시간 동안 교반후에, 반응 혼합물에 탄산수소나트륨을 첨가하고, 용매를 제거했다. 1:1 헥산:에틸아세테이트를 이용하여 컬럼을 수행하여 순수한 화합물 1을 얻었다.
- [0112] m.p. $115-117^\circ\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 7.5, 7.5, 7.4(m, 3H) 6.9, 6.8, 6.8, 6.7 (m, 4H), 4.17(t, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.9\text{Hz}$, 1H; Ar-H), 3.79 (s, 3H), 1.73(t, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 2.4\text{Hz}$, 1H; Ar-H) 1.24 (m, 15H);
- [0113] IR (KBr): ν = 3414, 3270, 2940, 2856, 1870, 1735, 1637, 1121, 968, 804 cm^{-1} ;
- [0114] HRMS (FAB^+) m/z 646.30 [$(\text{M}+\text{H})^+$ calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_8\text{Si}$: 591.29]. Anal. Cald for $\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_8\text{Si}$: C, 56.83; H, 7.32; N, 9.47. found: C, 56.75; H, 7.34; N, 9.50.
- [0115] 라. BODIPY을 기본으로 한 리셉터 2의 합성
- [0116] 이를 요약하면 다음 반응식 3과 같다.

[0117] 반응식 3



[0118]

[0119] (1) 화합물 2의 합성

[0120] 30 ml THF에 40mg 화합물 6, 0.054 ml 3-트리에톡실릴 프로필아이스시아네이트, 0.03 ml 트리에틸아민을 첨가하여 12 시간 동안 환류한 후, 상온으로 유지했다. 회전식 진공증발기를 이용하여 용매를 제거한 후, 1:1 헥산:에틸아세테이트를 이용하여 컬럼을 수행하여 순수한 화합물 2를 얻었다.

[0121] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.07 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 6.85 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 5.97 (s, 2H), 5.26 (s, 2H), 4.27 (t, 4H, J = 6.0 Hz), 3.85 (q, 12H, J = 7.0 Hz), 3.66 (t, 4H, J = 5.9 Hz), 3.22 (q, 4H, J = 5.9 Hz), 2.54 (s, 6H), 1.68~1.58 (m, 4H), 1.48 (s, 6H), 1.25 (t, 18H, J = 7.1 Hz), 0.66 (t, 4H, J = 8.3 Hz);

[0122] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 156.4, 154.8, 147.8, 143.2, 142.8, 132.1, 129.1, 122.6, 120.9, 112.0, 61.4, 60.4, 58.4, 50.5, 43.5, 23.3, 21.0, 18.3, 14.7, 14.5, 14.2, 7.6;

[0123] IR (KBr, cm^{-1}): 3448, 2919, 1709, 1607, 1469, 1303, 1197, 1108;

[0124] MS (EI): $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z = 922 (calcd M_w = 921.47); Anal. Calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{70}\text{BF}_2\text{N}_5\text{O}_{10}\text{Si}_2$: C, 56.01; H, 7.65; N, 7.60. Found: C, 55.81; H, 7.56; N, 7.60.

[0125] 마. 실리카 나노튜브에 화합물 1의 도입 (A-SNT)

[0126] 상기 다.에서 수득한 아조벤젠 화합물 1 100 mg을 10 ml의 무수 톨루엔에 용해하고, 여기에 상기 나.에서 수득한 실리카 나노튜브 100 mg을 첨가하고, 질소기체 하에서 24시간 동안 환류냉각기에서 교반하였다. 반응을 종료하고 수득한 고형물은 톨루엔으로 남은 화합물 1을 씻어내고, 진공상태에서 건조하였다.

[0127] 마지막으로, 에탄올을 이용하여 세척하고, 실리카 나노튜브 외부에 화합물 1이 도입된 실리카 나노튜브를 제조하였다.

[0128] 바. A-SNT에 화합물 2의 도입

[0129] 상기 라.에서 수득한 BODIPY 화합물 2 100 mg을 10ml 무수 톨루엔에 용해하고, 여기에 상기 마.에서 수득한 A-SNT 100mg을 첨가하고, 질소기체 하에서 24시간 동안 환류냉각기에서 교반하였다. 반응을 종료하고 수득한 고형물은 톨루엔으로 남은 화합물 2를 씻어내고, 진공상태에서 건조하였다. 마지막으로 에탄올로 세척하여, A-SNT의 내부에 화합물 2가 도입된 실리카 나노튜브(A-SNT-B)를 제조하였다.

[0130] 상기 실시예들의 방법론은 도 1에 나타난 것과 같이, 먼저, 템플레이트로써 유기 파이버를 이용함으로써 실리카

나노 튜브를 준비한다. 유기젤 파이버의 제거 전에 톨루엔에 실리카나노튜브(SNTs)와 리셉터 1을 하루 동안 강한 교반에 의해 SNTs의 외부에 확실하게 도입할 수 있었다. 이 과정에서, 아조벤젠이 도입된 리셉터 1은 Hg^{2+} 에 대해 색을 나타내는 리셉터로써 SNTs의 외부 표면에 도입하였다. 그리고 나서, SNTs 내부의 빈 부분으로부터 유기젤의 제거한 후, 실리카 나노튜브에 덧붙여 합성된 아조벤젠이 적용된 리셉터 1(A-SNT)은 SEM, TEM, FTIR, UV-vis 분광기, XPS 분광기로 확인하였다.

[0131] 리셉터 1이 A-SNTs의 외부 또는 내부에 도입된 구조적인 증거를 증명하기위해서, SNT와 A-SNT의 IR을 비교하였다. SNT의 IR 피크는 3450, 1658, 1084 cm^{-1} 에서 강한 피크가 나타났다. A-SNT의 IR 피크는 3382, 2976, 2884, 1626, 1615, 1570, 1471, 1446, 1428, 1382 cm^{-1} 에서 강한 피크가 나타났다. 확실한 증거를 제공하는 acyclic 아조벤젠이 도입된 리셉터 1로부터 비롯된 새로운 피크들은 리셉터 1이 SNT의 외부 표면에 확실히 도입되었다는 것을 증명한다. 또한, A-SNT의 요소를 XPS에 의해 확인하였다(도 2). A-SNT의 XPS 스펙트럼은 C1s, N1s, O1s, Si2p 결합 에너지(도 2 (b))를 보였다. SNT(도 2 (a))에서는 질소에 대한 N1s 피크가 나타나지 않지만, A-SNT(도 2(b))에서는 아조벤젠을 기본으로 한 리셉터 1의 질소 원자로부터 비롯된 N1s를 나타내었다. 게다가 수용액에 분산된 A-SNT의 UV-vis 스펙트럼은 아조벤젠이 적용된 리셉터가 SNT의 외부 표면에 도입되었다는 것을 나타내는 320nm에서 최대흡수파장을 보였다.

[0132] A-SNT의 내부에 선택적으로 도입하기 위해서, BODIPY를 기본으로 한 형광을 나타내는 리셉터 2는 상기에 설명한 방법대로 톨루엔에 A-SNT를 첨가하여 24시간 동안 반응시켰다. A-SNT의 외부 표면이 이미 색을 나타내는 리셉터 1에 의해 완벽하게 채워져 있기 때문에, 리셉터 2는 A-SNT의 내부에 선택적으로 붙을 수 있었다. 상온으로 냉각한 후에 분홍색 고체 생성물이 걸러졌으며, THF로 씻어내고 건조하였다(도 3 (a)). 이것이, 다(도 3 (BODIPY 유도체 2가 도입된 것(A-SNT-B)을 IR과 TOF-SIMS로 확인하였다. A-SNT-B의 IR 스펙트럼에서, 다(도 3 서 기인한 피크 뿐만 아니라, 리셉터 2 서 비롯된 2750, 1990, 1704, 1473, 1210 cm^{-1} 에서 나타난 강한 피크는 리셉터 2가 다(도 3 (도입되었다는 것을 나타낸다(도 9). A-SNT-B의 TOF-SIMS 스펙트럼은 리셉터 2가 다(도 3의 내부에 공유결합으로 고정되어 있다는 것을 확인할 수 있는 이것조개짐을 보여주었다(도 10). 또한, A-SNT의 흡수 스펙트럼은 리셉터 1과 2로부터 비롯된 320 nm와 505 nm에서 각각 2개의 가시광선 흡수 밴드를 보여주었다(도 11), 게다가 A-SNT의 XPS 스펙트럼은 C1s, N1s, O1s, Si2p, F1s 결합 에너지를 나타냈고(도 2 (c)), 특징적으로 F1s 결합 에너지는 BODIPY를 기본으로 한 리셉터 2로부터 나타났다. 이러한 결과는 형광을 나타내는 리셉터 2가 A-SNTs의 내부 표면에 고정되었다는 것을 나타낸다. A-SNT-B의 SEM(도 3(b))과 TEM(도3(c)) 이미지는 직경이 120 nm인 나노튜브 구조를 나타냈다.

[0133] 한편, 이렇게 제조된 실리카 나노튜브가 두 가지 다른 금속 이온 검출에 대해 색과 형광을 나타내는 화학센서로서의 응용을 확인하기 위해, 수용액(pH = 7.4) 상의 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} 금속이온에 따른 A-SNT-B의 색을 나타내는 특성을 조사하였다. 그 결과, 메탈 이온이 제외된 A-SNT-B의 흡수 밴드는 각각 320 nm와 505 nm에서 보였다(도 4 A의 (a)). 흥미롭게도, A-SNT-B의 물 현탁액에 Hg^{2+} 의 첨가는 곡선 보정에 의해 아조벤젠을 기본으로 한 리셉터 1과 BODOPY를 기본으로 한 리셉터 2에 대한 두 가지 흡수 밴드(도 4 A의 (c)와 (d))로 구성된 480 nm 주위에서 새로운 흡수 밴드가 나타나고(도 4 A의 (b)), 분홍색에서 회갈색으로 색 변화가 나타났다(도 4 B의 (b)). 320 nm에 나타난 흡수 밴드는 480 nm로 이동하였고, 이러한 현상은 발색단 내에 전자주게 끝에서부터 전자받게 끝까지 전자적 전하 이동에 기인한 것이다. 따라서, 관찰된 색 변화는 리셉터 1의 질소원자와 Hg^{2+} 사이의 강한 배위 결합으로 착물의 형성을 설명한다. Hg^{2+} 를 제외한 다른 금속 이온들은 의미있는 색 변화는 나타나지 않았다(도 4 B의 (c)). 이러한 결과는 A-SNT-B가 여러 금속 이온들 중에 Hg^{2+} 의 선택적인 검출을 위한 색을 나타내는 센싱 물질로써 이용될 수 있다는 것으로 확인된다.

[0134] 참고 실험으로, 도 12로 도시한 것과 같이 Hg^{2+} 가 첨가된 A-SNT의 색 변화 실험을 수행하였다. 또한 A-SNT는 수용액상에서 Hg^{2+} 의 첨가로 노란색에서 분홍색으로 색 변화를 보였다(도 12 A의 (b)). 이러한 결과는 Hg^{2+} 이온이 A-SNT-B의 외부 표면에 도입된 리셉터 1에 배위되었다는 것을 의미한다. 그리고 나서, 수용액(pH = 7.4) 상에서 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} 금속이온에 따른 A-SNT-B의 형광 변화를 관찰하였다. 기대한 대로, 금속 이온이 없는 A-SNT-B는 확실히 형광이 없었고, benzoyl 부분에 질소 원자

의 비공유 전자쌍에 의해 형광단의 냉각(quenching)으로 효율적인 광유도된 전자 전이(PET)가 나타났다. 흥미롭게도, Pb^{2+} 의 농도를 증가시켜 첨가하였을 때, A-SNT-B의 발광 스펙트럼은 PET 과정의 저지 때문에 큰 킬레이션으로 강화된 형광(CHEF) 효과를 보였다. 최대 발광($\lambda_{em}=510\text{ nm}$)에서 ca. 10-fold ($\Phi=0.019$, figure 4)의 전체적인 형광 변화는 Pb^{2+} 에 대해 관찰되었다. 반면에, Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} 와 함께한 동등한 실험에서 형광 발광의 특징적인 변화는 보이지 않았다(도 5). 이러한 형광 변화로부터, A-SNT-B는 여러 금속 양이온에서 Pb^{2+} 에 대해 높은 선택성을 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 또한, 이러한 결과는 A-SNT-B의 내부 표면에 도입된 BODIPY를 기본으로 한 리셉터 2는 높은 선택성과 오직 Pb^{2+} 이온만 인지한다는 것을 의미한다.

[0135] 또한, Hg^{2+} 와 Pb^{2+} 이온에 대해 선택적으로 색과 형광을 나타내는 탐침으로 A-SNT-B의 추가적인 유용성을 평가하기 위해서, 수용액 상의 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} 와 같은 다양한 생물학적, 환경적으로 관련된 금속이온의 첨가에 따른 A-SNT-B의 경쟁적인 색과 형광 변화를 조사하였다(도 14). 기대한 대로, Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} 에 Hg^{2+} , Pb^{2+} 의 첨가에 따라 A-SNT-B의 색과 형광 변화가 관찰되었으며, A-SNT-B는 과량의 여러 가지 금속 이온들 속에서 Hg^{2+} 와 Pb^{2+} 를 선택적으로 검출할 수 있는 매우 촉망되는 물질이라는 것을 나타낸다. 한편 산성 용액(0.01 N HCl)에 강 염기(0.01 N NaOH)의 첨가에 따라 A-SNT-B의 색과 형광은 완전하게 가역적이었다(도 14). 추가적으로, 색과 형광 변화는 여러 번 검출과 분리에도 재현할 수 있었다.

[0136]

[0137] 또한 휴대용 화학센서 도구로 적용하기 위해서, A-SNT-B의 디스크 형태 펠렛을 쉽고 편리한 방법으로 준비하였다(도 6). A-SNT-B의 디스크 형태 펠렛의 발광은 극적으로 증가되었다. 추가적으로, 분홍색 A-SNT-B의 디스크 형태 펠렛은 Hg^{2+} 용액을 적셨을 때 즉시 회갈색으로 변화하였다. Hg^{2+} 와 Pb^{2+} 를 제외한, Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} 와 같은 금속을 디스크에 적셨을 때 A-SNT-B의 형광과 색 변화는 나타나지 않았다. 이러한 결과는 A-SNT-B로 준비된 디스크 형태 펠렛은 환경적인 분야와 생물학적 분야에서 Hg^{2+} 와 Pb^{2+} 의 검출에 대한 휴대용 화학센서로 응용할 수 있다는 것을 암시한다.

[0138]

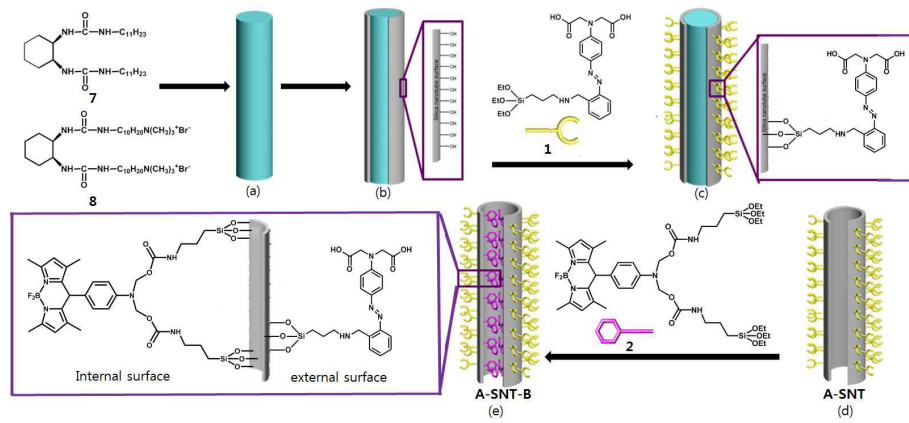
[0139] 도 7은 A-SNT-B의 분산된 용액에 금속 이온의 첨가에 따른 시각적 색과 형광 변화를 나타낸다. 위에 언급된 시각적 색과 형광 변화를 기본으로 하여, 알지 못하는 샘플의 정성 분석을 두 단계로 수행하였다. (1) 알려지지 않은 샘플의 부분 표본은 A-SNT-B 수용액에 분산되어 있다. 만약 색과 형광이 둘 다 변한다면, Hg^{2+} 와 Pb^{2+} 둘 다 모르는 시료에 존재한다. (2) 만약 형광이 변한다면, 모르는 시료는 Pb^{2+} 를 포함해야 한다. 반면에, 형광은 변하지 않고, 시각적 색만 변한다면, Hg^{2+} 는 모르는 시료에 존재해야 한다.

[0140]

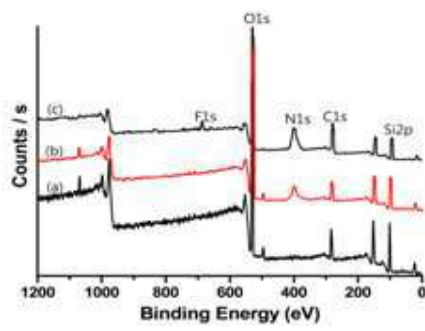
본 발명에서는 간단한 졸-젤 그래프팅 반응에 의해 SNTs의 내부와 외부 표면에 2가지 다른 리셉터의 선택적인 도입을 설명하였다. A-SNT-B 센서는 Hg^{2+} 와 Pb^{2+} 이온의 매우 선택적인 검출에 성공적으로 적용될 수 있었다. 그리고, 새로운 다기능성을 가진 나노구조체는 화학적 처리에 의해 쉽게 재활용 될 수 있었다. 내부와 외부 표면에 서로 다른 기능화를 위한 간단하고 편리한 방법은 특정한 목표 분자의 인지와 분리를 위해 매우 효율적일 것이다. 내부와 외부 표면 화학에 대한 조절은 다공성 물질의 연구와 응용에 대해 넓은 범위에 영향을 미친다는 것을 확신할 수 있다.

도면

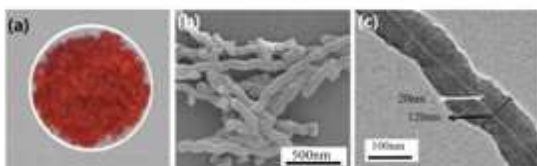
도면1



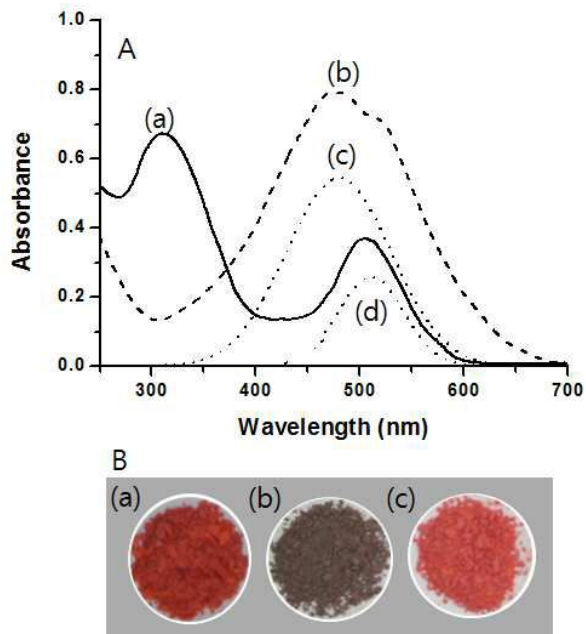
도면2



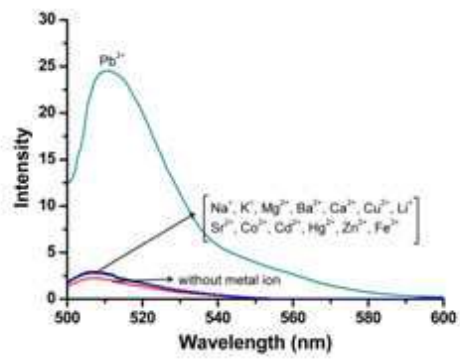
도면3



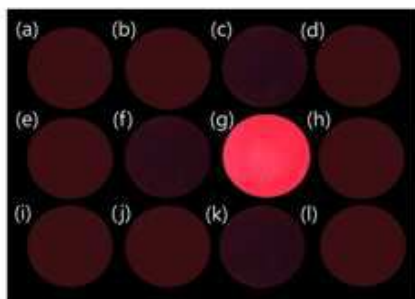
도면4



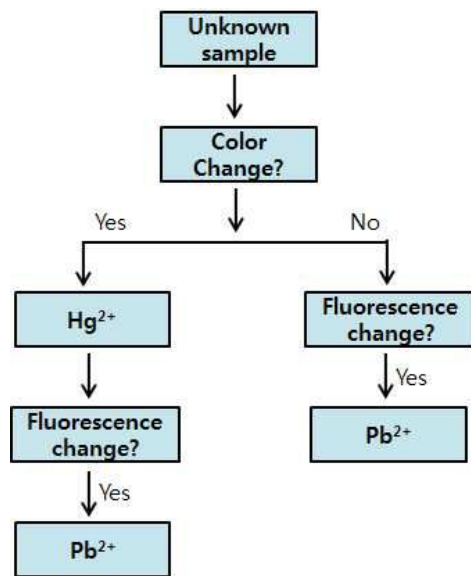
도면5



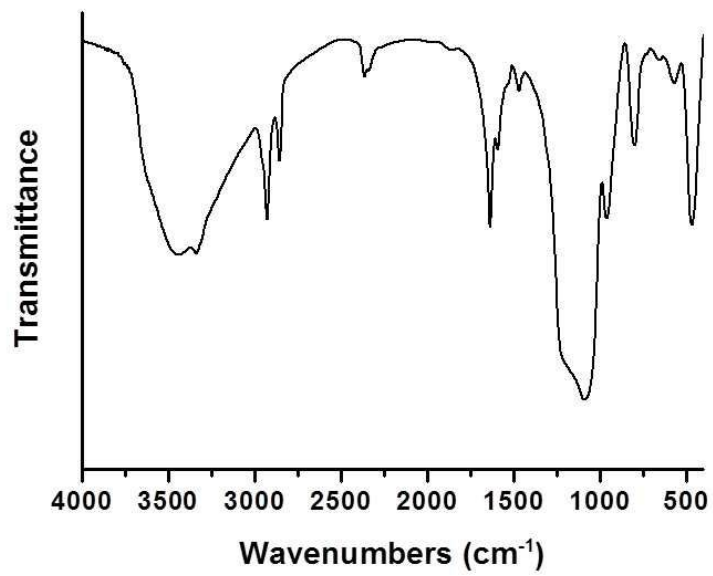
도면6



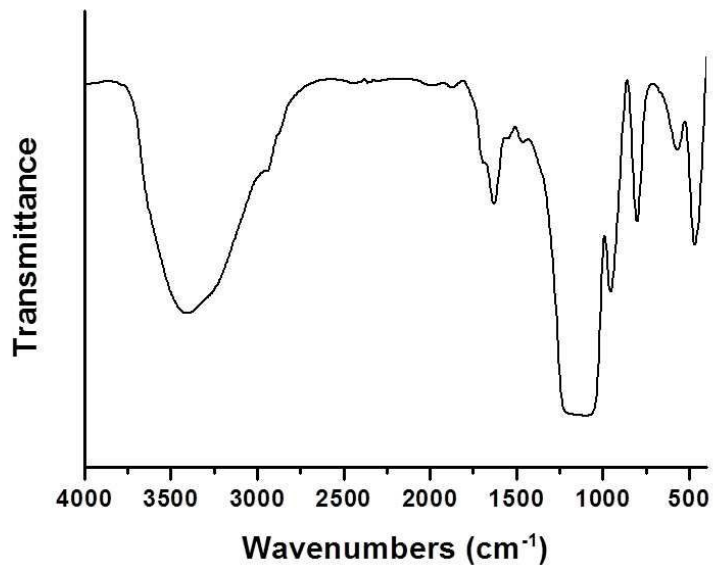
도면7



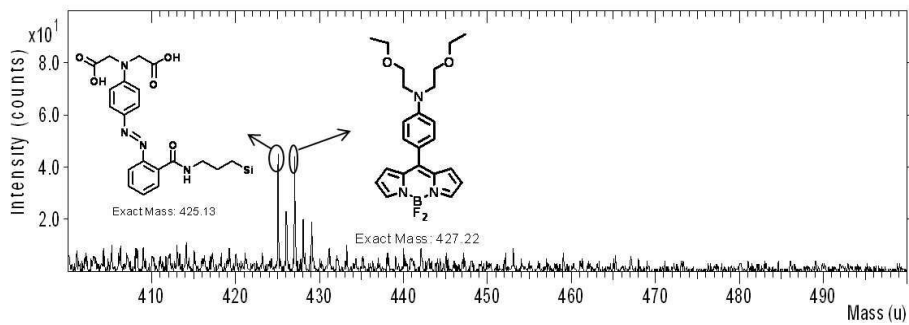
도면8



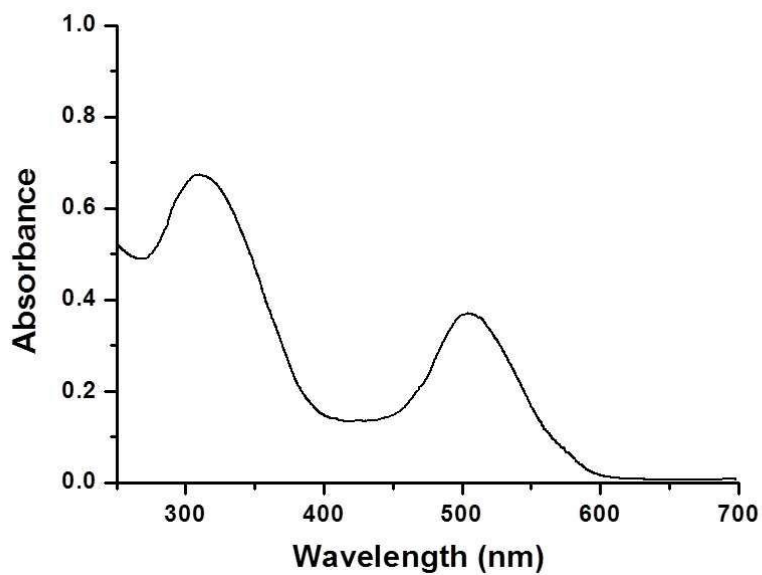
도면9



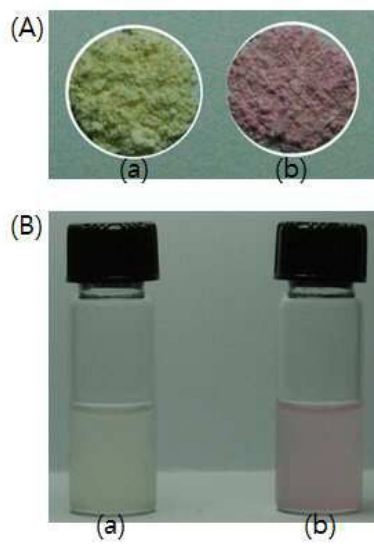
도면10



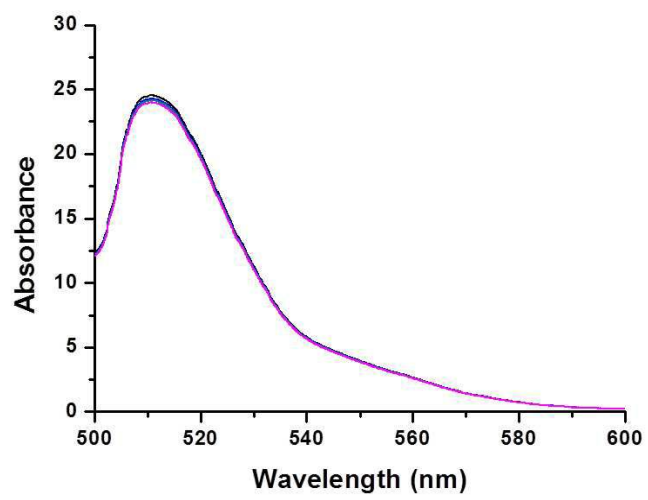
도면11



도면12



도면13



도면14

