(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0002814
(43) 공개일자 2019년01월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 15/06 (2006.01) *B01J 31/16* (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 15/06 (2013.01)
B01J 31/1691 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0082993
(22) 출원일자 2017년06월30일
심사청구일자 2017년06월30일

(71) 출원인
한림대학교 산학협력단
강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)
(72) 발명자
유효종
강원도 춘천시 서부대성로 33, 108동 401호 (소양로2가, e편한세상)
메이 두이 히엔
강원도 춘천시 한림대학길1, 한림대학교 화학과
래 띠 감 반
강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교 화학과
(74) 대리인
강성혜

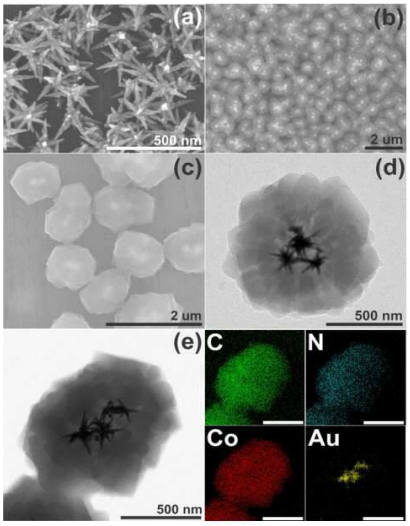
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **다중 가지를 갖는 금 나노입자 코어-코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 및 그 합성방법**

(57) 요 약

본 발명은 다중 가지를 갖는 금 나노입자 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 및 그 합성방법, 이 혼성 구조체의 응용에 관한 것이다. 본 발명에서는 다중 가지를 지닌 금 나노입자 (GMN) 코어 - ZIF (zeolitic-imidazolate framework) 쉘 혼성 구조체 (GMN@ZIF-67)가 효율적으로 합성되었다. 이질적 시드-유도 핵형성을 가능하게 하는 GMN의 구조적 비등방성과 독특함으로 인해 별도의 계면활성제나 캡핑제 없이도 ZIF-67을 이용한 캡슐화가 잘 이루어졌으며, 이는 GMN@ZIF-67 입자의 환경 친화적인 이용을 가능하게 한다. GMN@ZIF-67의 특성 (즉, 결정성, 표면적, 크기 및 형상)은 단순히 반응에 사용되는 GMN과 ZIF-67의 상대적 양을 조절함으로써 쉽게 제어할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/8657 (2013.01)
H01M 4/9041 (2013.01)
Y02E 60/50 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2016R1A2B4009281
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초연구사업 개인연구지원사업(중견연구)
연구과제명 타켓지향형 기능성 나노복합재료의 개발 및 활용
기 여 율 1/2
주관기관 한림대학교 산학협력단
연구기간 2016.06.01 ~ 2019.05.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2015R1A4A1041631
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초연구실지원사업
연구과제명 3D 프린팅 기반 휴먼온어칩 융합연구실
기 여 율 1/2
주관기관 한림대학교 산학협력단
연구기간 2015.09.01 ~ 2020.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

(가) 코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 (Metal-Organic Frameworks) 용액을 준비하는 단계;

(나) 계면활성제 또는 캡핑제를 가하지 않은 GMN (Gold Multipod Nanoparticle) 용액을 상기 (가) 단계의 용액에 한 방울씩 가하여 GMN과 코발트 기반 금속/유기 복합 다공체의 혼합용액을 생성하는 단계;

(다) 상기 GMN과 코발트 기반 금속/유기 복합 다공체의 혼합용액을 교반 및 열처리하는 단계; 및

(라) 열처리 반응 완료 후 GMN 코어-코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체를 얻는 단계;를 포함하는 GMN 코어-코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 (다) 단계의 열처리는 40~80℃에서 5~12시간 수행함을 특징으로 하는 GMN 코어-코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 코발트 기반 금속/유기 복합 다공체는 ZIF-67임을 특징으로 하는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 코발트 기반 금속/유기 복합 다공체는 $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 용액과 2-메틸이미다졸 (2-methylimidazole) 용액의 혼합물로부터 제조되는 것임을 특징으로 하는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 용액과 2-메틸이미다졸 (2-methylimidazole) 용액의 혼합물은 2-메틸이미다졸/Co^{2+} 몰비가 1:1~10:1임을 특징으로 하는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 2-메틸이미다졸/Co^{2+} 몰비가 커질수록 쉘의 두께와 입자 크기가 커짐을 특징으로 하는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 GMN은 가지 간의 교차점에서 가지 말단 정점까지의 길이가 40~200 nm임을 특징으로 하는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 (나) 단계에서 가하는 GMN 용액의 양을 조절하여 생성되는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체의 크기를 조절함을 특징으로 하는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법.

청구항 9

청구항 11에 있어서,

반응에 가하는 GMN 용액의 양을 늘림에 따라 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체의 크기가 작아짐을 특징으로 하는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 선택된 어느 한 항의 방법으로 합성된 다중 가지에 뾰족한 말단을 지닌 별 모양의 GMN 코어 외측으로 미세공극을 가진 금속/유기 복합 다공체 쉘이 감싼 형상의 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 혼성 구조체의 금속/유기 복합 다공체 쉘은 여러 겹의 쉘로 이루어져 있음을 특징으로 하는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 혼성 구조체는 입경 500 nm 내지 1.5 ㎛임을 특징으로 하는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체.

청구항 13

(가) 코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 (Metal-Organic Frameworks) 용액을 준비하는 단계;

(나) 캡핑제를 가하여 표면을 작용기화한 GMN (Gold Multipod Nanoparticle) 용액을 상기 (가) 단계의 용액에 한 방울씩 가하여 GMN과 코발트 기반 금속/유기 복합 다공체의 혼합용액을 생성하는 단계;

(다) 상기 GMN과 코발트 기반 금속/유기 복합 다공체의 혼합용액을 교반한 후 열처리하는 단계; 및

(라) 열처리 반응 완료 후 GMN 코어-코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체를 얻는 단계;를 포함하

는 GMN 코어-코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 캡핑제는 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone; PVP)임을 특징으로 하는 GMN 코어-코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법.

청구항 15

청구항 13 또는 청구항 14의 방법으로 제조되며,

다중 가지에 뾰족한 말단을 지닌 별 모양의 GMN 코어 외측으로 미세공극을 가진 금속/유기 복합 다공체 쉘이 감싸며, 마름모꼴 12면체 형상인 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체.

청구항 16

청구항 12 또는 청구항 15의 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체를 포함하는 불균일성 촉매 (heterogeneous catalyst).

청구항 17

청구항 12 또는 청구항 15의 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체를 포함하는 연료전지 (Fuel-Cell).

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다중 가지를 갖는 금 나노입자 코어-코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 및 그 합성방법, 이 혼성 구조체의 응용에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속/유기 복합 다공체 (metal-organic frameworks; MOFs)와 새로운 금속 나노입자를 조합하여 기능성과 개선된 성능을 구현하는 진보된 재료를 만드는 것은 가장 흥미로운 연구과제 중 하나이다. 또한, 금속 나노입자 코어 - MOF 쉘 (NP@MOF) 혼성 구조체 및 그 유사체의 제조는 불균일 촉매작용 (heterogeneous catalysis)과 같은 특별한 응용 목적의 하이브리드 재료를 획득하는 가장 다양한 방법 중 하나로 여겨진다. NP@MOF 배열의 뚜렷한 장점은 다음과 같이 말할 수 있다: 첫 번째, 장기간의 보관 또는 프로세싱 동안 높은 표면 에너지로 인해 나노입자의 바람직하지 않은 응집이 효과적으로 방지되며, 그리하여 분산성과 금속 코어의 활성이 보존되고 개선된다 (1,2). 두 번째, 목적에 맞게 맞춤 가능하고, 윤곽이 뚜렷하며 서로 연결된 다공성 시스템을 포함하는 MOF 쉘은 표적 반응물의 크기 선택적 확산을 가능하게 하여 내부의 활성 코어에 효율적으로 도달할 수 있도록 해준다 (3-5). 세 번째, 기능성 소재들의 결합은 시너지 효과에 기인하는 독특한 특성을 나타내게 된다 (6,7). 네 번째, 제조된 NP@MOF 혼성 구조체들은 금속, 탄소 및 이종원자들의 다양한 원천 소재물질이 될 수 있으며, 열 유도 또는 용액 기반 에칭 접근법을 통해 다양한 무기 나노재료 합성에 적합한 전구체 또는 주형이 될 수 있다 (8,9).

[0003] 일반적으로 NP@MOF는 MOF를 금속 나노입자를 내부에 넣기 위한 주형으로 사용하거나 (1,10-12) 이미 합성된 나노입자를 MOF로 코팅하여 제조할 수 있다 (13-15). 전자의 경우, 나노입자는 액상 주입 이후 환원을 통해 제조된다. 후자의 경우, 미리 제조된 나노입자의 표면은 통상 계면활성제, 캡핑제 (capping agents) 또는 적합한 작용기를 갖는 폴리머로 변형되어 MOF의 이질적인 시드-유도 핵형성을 용이하게 해준다 (5,7,14). 가장 앞선 적용예들에서 구형 금속성 나노입자가 적용되었다 (4-7,13-23). 예를 들면, Tsuruoka 등은 11-머캅토운데카노익산

(11-mercaptoundecanoic acid)으로 캡핑된 금 나노입자 상에 MOF, $[Cu_3(1,3,5\text{-BTC})_2]_n$ (1,3,5-BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate)의 제어 가능한 핵형성을 보고한 바 있다. 유사한 종류의 캡핑제, 예컨대 머캅토아세트산 또한 미리 합성된 나노입자의 작용기화로 Fe-기반 MIL-100 (Materiaux de l'Institut Lavoisier/Materials from the Lavoisier Institute)의 과성장에 사용되었다 (4). 폴리도파민 (polydopamine; PDA) 또는 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone; PVP)과 같은 폴리머를 프라이머 층으로 사용하여 윤곽이 뚜렷한 코어-쉘 구조를 제조하는 것 또한 보고된 바 있다 (6,7,13,17,24). 그러나, 단순 구형이 아닌 특정 형태의 비등방성 나노입자가 코어로 들어 있는 NP@MOF의 사례는 거의 없었다 (3,24-26).

[0004] 최근 본 연구팀은 근적외선 구역에서 독특하고 조절 가능한 표면 플라즈몬 공명 (SPR)을 갖는 별 모양 금 다중 가지 나노입자 (gold multipod nanoparticles; GMNs)를 손쉽게 고수율로 합성하는 방법을 개발하였다 (27). 형태학적으로 독특한 단일 구성요소의 GMN은 그 표면에 2차 재료의 용이하고 편리한 과성장을 위한 시드로 이용할 수 있으며, 이렇게 하여 좀 더 고도의 촉매 성능을 갖는 혼성 구조체를 생성할 수 있다 (28).

선행기술문헌

비특허문헌

[0006]

(비특허문헌 0001) Jiang, H.-L. et al., J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 1304.

(비특허문헌 0002) Jiang, H.-L. et al., J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 11302.

(비특허문헌 0003) Kuo, C.-H. et al., J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 14345.

(비특허문헌 0004) Ke, F. et al., Chem. Commun., 2013, 49, 1267.

(비특허문헌 0005) He, L. et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 3741.

(비특허문헌 0006) Choi, K. M. et al., J. Am. Chem. Soc., 2017, 139, 356.

(비특허문헌 0007) Rungtaweevoranit, B. et al., Nano Lett., 2016, 16, 7645.

(비특허문헌 0008) Mai, H. D. et al., Chem. Eur. J., 2017, 23, 5631.

(비특허문헌 0009) Mai, H. D. et al., RSC Adv., 2015, 5, 78807.

(비특허문헌 0010) Zhu, Q.-L. et al., J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 10210.

(비특허문헌 0011) Chen, L. et al., Chem. Sci., 2016, 7, 228.

(비특허문헌 0012) Gole, B. et al., Inorg. Chem., 2016, 55, 2345.

(비특허문헌 0013) Na, K. et al., Nano Lett., 2014, 14, 5979.

(비특허문헌 0014) Zhao, M. et al., J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 1738.

(비특허문헌 0015) Liu, Y. et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 22745.

(비특허문헌 0016) Tsuruoka, T. et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011, 3, 3788.

(비특허문헌 0017) Lu, G. et al., Nat. Chem., 2012, 4, 310.

(비특허문헌 0018) Zhang, C.-F. et al., J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 14329.

(비특허문헌 0019) Zhang, W. et al., Adv. Mater., 2015, 27, 2923.

(비특허문헌 0020) Lin, L. et al., Nanoscale, 2015, 7, 7615.

(비특허문헌 0021) Xiao, J.-D. et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 9389.

(비특허문헌 0022) Li, S.; Huo, F.; Small, 2014, 10, 4371.

(비특허문헌 0023) Liu, Y. et al., Chem. Mater., 2014, 26, 1119.

(비특허문헌 0024) Khaletskaya, K. et al., J. Am. Chem. Soc., 2013, 2013, 10998.

(비특허문헌 0025) Zhou, J. et al., ACS Nano, 2015, 9, 6951.

(비특허문헌 0026) Li, Y. et al., Adv. Mater., 2015, 27, 4075.

(비특허문헌 0027) Choi, S. et al., J. Colloid Interface Sci., 2016, 469, 269.

(비특허문헌 0028) Moon, Y. et al., ChemNanoMat, 2017, 3, 196.

(비특허문헌 0029) Phan, A. et al., Acc. Chem. Res., 2010, 43, 58.

(비특허문헌 0030) Daniel, M.-C. et al., Chem. Rev., 2004, 104, 293.

(비특허문헌 0031) Yoo, H. et al., Nano Lett., 2009, 9, 3038.

(비특허문헌 0032) Mai, H. D. et al., RSC Adv., 2015, 5, 18977.

(비특허문헌 0033) Cadermartiri, L. et al., Concepts of Nanochemistry, Wiley-VCH, 2009.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 코발트 기반 금속/유기 복합 다공체와 함께 비등방성 금 나노입자를 포함하는 새로운 혼성 구조체를 합성 및 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에서는 코발트 기반 다결정성 금속/유기 복합 다공체 (ZIF-67,zeolitic-imidazolate framework 67) 층 안에 시드로 사용된 GMN이 균일하게 그리고 전체적으로 내재되도록 효율적이고 제어 가능한 합성방법을 제시하는데, 이리하여 윤곽이 뚜렷한 코어-쉘 혼성 구조체인 GMN@ZIF-67이 생성된다. MOF의 일종인 코발트 기반의 ZIF-67은 큰 내부 표면적, 열적 및 화학적 안정성, 그리고 온화한 합성 조건으로 인해 이상적인 쉘 재료로 여겨진다 (29). GMN@ZIF-67의 크기는 ZIF-67 전구체의 농도 또는 사용되는 GMN의 양을 변화시킴으로써 원하는 대로 조정할 수 있다. 얻어진 코어-쉘 혼성 구조체는 다양한 하이브리드 무기 코어-쉘 혼성 구조체 제조의 주형으로 이용할 수 있다.

[0010] 본 발명에서는 이질적 시드-유도 핵형성을 가능하게 하는 GMN의 구조적 비등방성과 독특함으로 인해 별도의 계면활성제나 캡핑제 없이도 ZIF-67을 이용한 캡슐화가 잘 이루어졌으며, 이는 GMN@ZIF-67 입자의 환경 친화적인 이용을 가능하게 한다. GMN@ZIF-67의 특성 (즉, 결정성, 표면적, 크기 및 형상)은 단순히 반응에 사용되는 GMN과 ZIF-67의 상대적 양을 조절함으로써 쉽게 제어할 수 있다.

[0011] 본 발명은

[0012] (가) 코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 (Metal-Organic Frameworks) 용액을 준비하는 단계;

[0013] (나) 계면활성제 또는 캡핑제를 가하지 않은 GMN (Gold Multipod Nanoparticle) 용액을 상기 (가) 단계의 용액에 한 방울씩 가하여 GMN과 코발트 기반 금속/유기 복합 다공체의 혼합용액을 생성하는 단계;

[0014] (다) 상기 GMN과 코발트 기반 금속/유기 복합 다공체의 혼합용액을 교반 및 열처리하는 단계; 및

[0015] (라) 열처리 반응 완료 후 GMN 코어-코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체를 얻는 단계;를 포함하는 GMN 코어-코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법에 관한 것이다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 (다) 단계의 열처리를 40~80℃에서 5~12시간 수행함을 특징으로 하는 GMN 코어-코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법에 관한 것이다. 열처리 온도가 낮으면 구조체가 잘 형성되지 않고, 너무 높으면 비경제적이다. 열처리 시간이 5시간 미만이면 구조체가 잘 형성되지 않으며, 12시간을 초과하면 비경제적이다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 코발트 기반 금속/유기 복합 다공체가 ZIF-67임을 특징으로 하는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법에 관한 것이다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 코발트 기반 금속/유기 복합 다공체가 $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 용액과 2-메틸이미다졸 (2-methylimidazole) 용액의 혼합물로부터 제조되는 것임을 특징으로 하는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법에 관한 것이다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 용액과 2-메틸이미다졸 (2-methylimidazole) 용액의 혼합물이 2-메틸이미다졸/Co^{2+} 몰비 1:1~10:1 범위에서 제조됨을 특징으로 하는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법에 관한 것이다. 2-메틸이미다졸/Co^{2+} 몰비가 상기 범위 내일 때 상기 코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 쉘이 조절 가능한 방식으로 적당한 크기와 형태로 잘 형성된다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 2-메틸이미다졸/Co^{2+} 몰비가 커질수록 쉘의 두께와 입자 크기가 커짐을 특징으로 하는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법에 관한 것이다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 GMN이 가지 간의 교차점에서 가지 말단 정점까지의 길이가 40~200 nm임을 특징으로 하는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법에 관한 것이다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 (나) 단계에서 가하는 GMN 용액의 양을 조절하여 생성되는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체의 크기를 조절함을 특징으로 하는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법에 관한 것이다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 반응에 가하는 GMN 용액의 양을 늘림에 따라 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체의 크기가 작아짐을 특징으로 하는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법에 관한 것이다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 합성된 다중 가지에 뾰족한 말단을 지닌 별 모양의 GMN 코어 외측으로 미세공극을 가진 금속/유기 복합 다공체 쉘이 감싼 형상의 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체에 관한 것이다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기 혼성 구조체의 금속/유기 복합 다공체 쉘이 여러 겹의 쉘로 이루어져 있음을 특징으로 하는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체에 관한 것이다.

[0026] 또한, 본 발명은 상기 혼성 구조체가 입경 500 nm 내지 1.5 ㎛임을 특징으로 하는 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체에 관한 것이다.

[0027] 또한, 본 발명은

[0028] (가) 코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 (Metal-Organic Frameworks) 용액을 준비하는 단계;

[0029] (나) 캡핑제를 가하여 표면을 작용기화한 GMN (Gold Multipod Nanoparticle) 용액을 상기 (가) 단계의 용액에 한 방울씩 가하여 GMN과 코발트 기반 금속/유기 복합 다공체의 혼합용액을 생성하는 단계;

[0030] (다) 상기 GMN과 코발트 기반 금속/유기 복합 다공체의 혼합용액을 교반한 후 열처리하는 단계; 및

[0031] (라) 열처리 반응 완료 후 GMN 코어-코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체를 얻는 단계;를 포함하는 GMN 코어-코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법에 관한 것이다.

[0032] 또한, 본 발명은 상기 캡핑제가 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone; PVP)임을 특징으로 하는 GMN 코어-코발트 기반 금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체 합성방법에 관한 것이다.

[0033] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조되며 다중 가지에 뾰족한 말단을 지닌 별 모양의 GMN 코어 외측으로 미세공극을 가진 금속/유기 복합 다공체 쉘이 감싸며, 마름모꼴 12면체 형상인 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체에 관한 것이다.

[0034] 또한, 본 발명은 상기 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체를 포함하는 불균일성 촉매 (heterogeneous catalyst)에 관한 것이다.

[0035] 또한, 본 발명은 상기 GMN 코어-금속/유기 복합 다공체 쉘 혼성 구조체를 포함하는 연료전지 (Fuel-Cell)에 관한 것이다.

발명의 효과

[0037] 본 발명에서는 다중 가지를 지닌 금 나노입자 (GMN) 코어 - MOF 쉘 혼성 구조체가 간단한 방법으로 효율적으로 합성되었다.

[0038] 또한, 본 발명의 방법에서는 이질적 시드-유도 핵형성을 가능하게 하는 GMN의 구조적 비등방성과 독특함으로 인해 별도의 계면활성제나 캡핑제 없이도 MOF를 이용한 캡슐화가 잘 이루어진다.

[0039] 또한, 본 발명의 방법에서 별도의 계면활성제나 캡핑제를 사용하지 않고 혼성 구조체를 제조하므로, 결과물은 환경 친화적인 분야에 이용 가능하다.

[0040] 또한, 본 발명의 나노입자 합성방법에서는 GMN@MOF의 특성 즉, 결정성, 표면적, 크기 및 형상을 단순히 반응에 사용되는 GMN과 MOF의 상대적 양을 조절함으로써 쉽게 제어할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1 (a)는 시드로서 GMN의 SEM 사진이고; (b)와 (c)는 GMN@ZIF-67 사진이고; (d)는 단일 GMN@ZIF-67 입자의 TEM 사진이고; (e)는 GMN@ZIF-67의 TEM 사진과 해당 원소 맵핑이다: C (녹색), N (청색), Co (빨간색) 및 금 (노란색). 원소 맵핑에서 크기 막대는 500 nm이다.

도 2 (a)는 GMN@ZIF-67 코어-쉘 혼성 구조체 제조에서 시드로 사용된 GMN의 저해상도 SEM 사진이고; (b)는 GMN의 가지 길이 분포 그래프이다.

도 3 (a)는 얻어진 GMN@ZIF-67 코어-쉘 혼성 구조체의 저해상도 SEM 사진이고; (b)는 이 혼성 구조체의 크기 분포 그래프이다.

도 4 (a)는 얻어진 GMN@ZIF-67의 PXRD 패턴이다. (a)에서 별표로 표시된 회절 피크는 금의 *fcc* 구조 (*JCPDA card No.* 01-089-3697)를 나타낸다. (a)의 오른쪽 위의 작은 네모는 낮은 각도 (5 - 35°)에서 ZIF-67의 코어-쉘 혼성 구조체 실험 패턴 (검은색)과 시뮬레이션한 패턴 (빨간색) 간에 상당한 유사성을 보여준다. (b)는 코어-쉘 혼성 구조체 (빨간색) 및 순수 ZIF-67 (검은색)에서 흡착/탈착 등온선 및 (c) 공극 크기 분포이다. (d)는 GMN@ZIF-67 (i), GMNs (ii), 본래 ZIF-67 (iii), GMN과 본래 ZIF-67의 혼합물 (iv), 2-MeIM (v) 및 $Co(NO_3)_2$ (vi)의 UV-Vis 스펙트럼이다.

도 5는 반응 시간에 따른 코어-쉘 혼성 구조체의 변화를 나타내는 TEM 사진이다: (a) 5, (b) 20, (c) 30, (d) 60, (e) 120 및 (f) 300분.

도 6 (a)는 GMN 코어가 없는 상태에서 얻어진 본래 ZIF-67의 SEM 사진이다. PVP-작용기화된 GMN을 시드로 한 반응에서 얻어진 코어-쉘 산물의 (b) SEM 사진과 (c) TEM 사진이다.

도 7은 다량 합성에서 얻어진 코어-쉘 혼성 구조체의 SEM 사진이다.

도 8은 $Co(NO_3)_2$에 대한 2-MeIM의 몰비를 다양화하여 반응시켜 얻어진 코어-쉘 혼성 구조체의 SEM 사진이다: (a) 2-MeIM:$Co(NO_3)_2$ = 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 및 (e) 5:1; 그리고 (f)는 각각 이들의 해당 UV-Vis 스펙트럼이다.

도 9는 2-MeIM : $Co(NO_3)_2$ 몰비를 변화시켜가며 진행한 반응에서 얻어진 코어-쉘 혼성 구조체의 크기 분포 그래프이다(a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 및 (e) 5:1.

도 10은 2-MeIM : $Co(NO_3)_2$ 몰비를 달리한 반응으로 얻은 코어-쉘 혼성 구조체의 (a) 전체 및 (b) 저각 범위 PXRD 패턴과 (c) 해당 N_2 a흡착-탈착 등온선 및 (d) 공극 크기 분포이다. 2-MeIM : $Co(NO_3)_2$: 1:1 (□, 검정색); 2:1 (○, 빨간색); 3:1 (△, 파란색); 4;1 (▽, 핑크색) 및 5:1 (◇, 녹색).

도 11은 GMN 시드의 부피를 달리한 반응에서 얻은 코어-쉘 혼성 구조체의 SEM 사진과 크기 분포 그래프이다: (a, e) 10 ㎕, (b, f) 30 ㎕, (c, g) 60 ㎕ 및 (d, h) 90 ㎕. 크기 분포를 확인하기 위하여 100개 이상의 입자에 대해 측정하였다.

도 12는 GMN 시드의 부피를 달리한 반응에서 얻어진 코어-쉘 혼성 구조체의 SEM 사진이다: (a) 120 ㎕, (b) 240

㎕ 및 (c) 480 ㎕.

도 13은 GMN 시드의 부피를 달리한 반응에서 얻어진 코어-쉘 혼성 구조체의 UV-Vis 스펙트럼이다: (i) 10 ㎕, (ii) 30 ㎕, (iii) 60 ㎕, (iv) 90 ㎕ 및 (v) 120 ㎕.

도 14 (a)는 반응에 사용한 2-MeIM : $Co(NO_3)_2$ 비와 얻어진 코어-쉘 혼성 구조체의 크기의 상관관계, (b)는 반응에 사용한 GMN의 양과 얻어진 코어-쉘 혼성 구조체의 크기의 상관관계를 나타낸다. 평균 크기는 100개 이상의 입자의 SEM 사진을 이용하여 측정하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 아래에서는 구체적인 실시예를 들어 본 발명의 구성을 자세히 설명한다. 그러나 본 발명의 범위가 실시예의 기재에만 한정되는 것이 아님은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다.

[0045] **시약**

[0046] 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 (Cetyltrimethylammonium bromide, $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)3Br$, 이하 "CTAB"와 혼용함, 99+%, Acros organic), 폴리옥시에틸렌글라이콜 도데실 에테르 (Polyoxyethylene glycol dodecyl ether, $(C_2H_4O)_{23}C_{12}H_{25}OH$, 이하 "Brij35"와 혼용함, Acros Organics), 염화금산 (Hydrogen tetrachloroauratetrihydrate, $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, 99.9%, Sigma-Aldrich), 질산은 (silver nitrate, $AgNO_3$, 99+%, Sigma-Aldrich), L-아스코르브산 (L-ascorbic acid, 99%, Sigma-Aldrich), 살리실산 나트륨 (sodium salicylate, NaSal, 99.5%, Sigma-Aldrich), 시트르산 나트륨 (trisodium citrate, 99%, Sigma-Aldrich), 수소화붕소나트륨 (sodium borohydride, $NaBH_4$, 99.995+%, Sigma-Aldrich), 질산코발트 6수화물 {cobalt(II) nitrate hexahydrate, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98%, Sigma-Aldrich), 2-메틸이미다졸 (2-methylimidazole, $C_4H_6N_2$, 2-MeIM, 99%, Sigma-Aldrich), 메틸 알콜 (CH_3OH, 99.9+%, Burdick & Jackson), 염산 (HCl), 질산 (HNO_3), 아세톤은 구입한 대로 사용하였다. 모든 반응 용액은 반응 전에 바로 준비하였다. 모든 유리 기구들은 사용하기 전에 왕수 (염산: 질산 = 3:1 (v/v))로 씻고 3차 증류수로 충분히 헹구었다.

[0047] 약자: GMN = 다중가지를 지니는 금 나노입자 (gold multipod nanoparticle); ZIF-67 NPs = cobalt-based zeolitic imidazolate frameworks; GMN@ZIF-67 = gold multipod nanoparticle (GMN) core - zeolitic-imidazolate framework (ZIF-67) shell nanohybrids.

[0048]

[0049] **다중 가지를 지니는 금 나노입자의 합성**

[0050] 다중 가지를 지니는 금 나노입자 (Gold Multipod Nanoparticles, GMNs)는 시드 매개법을 사용하여 합성한다. 먼저, 금 나노시드를 제조한다. $HAuCl_4$ 수용액 (1 mℓ, 10 mM), 시트르산 나트륨 수용액 (1 mℓ, 10 mM), $NaBH_4$ 수용액 (1 mℓ, 100 mM), 그리고 초순수 (36 mℓ)를 혼합하고 1분간 격렬하게 교반한다. 이 혼합물은 2~4시간 동안 방치한다.

[0051] GMN을 성장시키기 위해 두 단계의 성장 용액이 필요하다. 첫 번째 성장용액 (A)는 200 mM brij35 수용액 1 mℓ와 100 mM CTAB 수용액 1 mℓ, 10 mM $HAuCl_4$ 수용액 80 ㎕, 5 mM $AgNO_3$ 수용액 10 ㎕, 50 mM 살리실산 나트륨 수용액 200 ㎕, 100 mM 아스코르브산 수용액 20㎕를 혼합한 것이다. 200 mM brij35 수용액 1 mℓ와 100 mM CTAB 수용액 1 mℓ를 혼합한 이중 계면활성제 수용액을 준비하고 50 mM 살리실산 나트륨을 200 ㎕ 첨가한 후 초음파 분쇄기를 이용하여 5분간 고르게 혼합한다. 다음 5 mM $AgNO_3$ 수용액 10 ㎕, 10 mM $HAuCl_4$ 수용액 80 ㎕, 100 mM 아스코르브산 수용액 20㎕을 순차적으로 넣어 준비한다.

[0052] 두 번째 성장용액 (B)는 성장용액 (A)와 동일한 성분으로 구성하며 부피를 10배 증가하여 준비한다. (200 mM brij35 수용액 10 mℓ, 100 mM CTAB 수용액 10 mℓ, 50 mM 살리실산 나트륨 2 mℓ, 5 mM $AgNO_3$ 수용액 100 ㎕, 10 mM $HAuCl_4$ 수용액 800 ㎕, 100 mM 아스코르브산 수용액 200 ㎕). 준비한 성장용액 (A)에 앞서 합성한 금 나노시드 콜로이드 용액 100 ㎕를 첨가한 후 빠르게 흔들어 섞어주고, 이 혼합물에서 100 ㎕를 취하여 성장용액 (B)에

첨가한 후 1분 이상 고르게 섞어준 다음 8시간 동안 방치한다.

[0053] 반응이 완료된 GMNs는 1 mℓ 단위로 10분간 6000 rpm으로 원심분리하여 상층액을 제거한 후, 용매를 3차 증류수로 교체하고 초음파 분쇄기를 이용하여 세척하며 같은 과정을 세 번 반복하여 남아 있는 계면활성제를 제거한 다음 시드로 사용한다.

[0055] **GMN@ZIF-67 합성**

[0056] GMN@ZIF-67은 상기 제조된 GMN 시드 상에 ZIF-67 쉘을 성장시켜 합성한다. 일반적으로, 상기 제조된 GMN 17.6 mℓ를 모아 이온제거수와 메탄올 (1.0 mℓ)로 충분히 씻는다. 다음으로, 씻은 GMNs를 메탄올 (480 μℓ)에 재현탁한다. 그 동안에 $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (0.5 mℓ, 0.015 M)와 2-MeIM (0.5 mℓ, 0.06 M)의 메탄올 용액 혼합물을 Co^{2+}:2-MeIM 몰비 = 1:4가 되도록 제조하고, 위 혼합물에 GMN 현탁액 60 μℓ를 한 방울씩 가한다. 반응 혼합물은 격렬하게 교반한 다음 4분간 초음파 처리하고, 50 ℃ 오븐에 다섯 시간 동안 둔다. 혼합물은 20분 내에 탁해진다. 반응 완료 후, 얻은 GMN@ZIF-67은 원심분리 (5 min, 6000 rpm)를 두 번 수행하여 모아 정제하고 메탄올에 재분산한다.

[0057] 혼성 구조체 합성방법 비교예로서 PVP (polyvinylpyrrolidone)를 가하여 GMN@ZIF-67를 제조하는 경우 상기 제조된 GMN 17.6 mℓ를 모아 이온제거수와 메탄올 (1.0 mℓ)로 충분히 씻는다. 다음으로, 씻은 GMNs를 PVP 수용액 (300 mg of PVP in 20 mL H_2O) 에 섞은 후 24시간 동안 유지한다. 이렇게 형성된 PVP 흡착된 GMN 현탁액을 위의 GMN 현탁액 대신 반응 혼합물에 가한다.

[0058] ZIF-67 쉘 형성은 합성에 사용하는 2-MeIM 농도를 달리하여 (0.015, 0.030, 0.045, 0.060 및 0.075 M, 2-MeIM/Co^{2+} 몰비는 각각 1, 2, 3, 4 및 5에 해당함) 제어한다. 다른 반응 조건은 별도로 언급하지 않는 한 동일하다. 얻어진 코어-쉘 나노구조는 GMN@ZIF-67(x) NPs로 표시되며, 여기에서 x (1, 2, 3, 4 및 5)는 해당 2-MeIM/Co^{2+} 몰비를 나타낸다.

[0059] GMN@ZIF-67 합성에 사용한 GMN 시드의 양의 효과도 평가하였다. 대조실험에서는 GMN 현탁액의 양을 다양하게 하여 (10, 30, 60, 90, 120, 240 및 480 μℓ) 반응시킨 후 코어-쉘 산물을 얻었다. Co^{2+}에 대한 2-MeIM의 몰비는 4로 했다. 다른 언급이 없는 경우 반응 조건은 동일하다. 얻은 산물은 GMN(y)@ZIF-67 NPs로 표시하였고, 여기에서 y (10, 30, 60, 90, 120, 240 및 480)는 반응에 사용한 GMNs의 양을 나타낸다.

[0061] **특성 규명**

[0062] 나노 입자는 Hitachi S-4800 주사현미경 (scanning electron microscopy; SEM)과 JEOL JEM-2010 Luminography (Fuji FDL-5000) Ultramicrotome (CRX) 투과전자현미경 (transmission electron microscopy; TEM)을 이용해 촬영하였다. 고해상도 투과 전자 현미경 (High-resolution transmission electron microscopy; HRTEM) 분석과 에너지 분산형 X-ray (EDX)와 선택적 전자회절 (selected-area electron diffraction; SAED) 패턴 분석은 JEOL JEM-2100F 투과전자현미경을 이용하여 측정하였다. TEM을 위한 시료준비는 10분 동안 6000rpm으로 원심분리를 두 번 하고 메탄올 100 μℓ에 재분산하여, TEM 그리드 (Ted Pella, Inc. Formvar/Carbon 400 mesh, copper coated)위에 수용액 10 μℓ를 고정하였다. 복합체의 적외선 스펙트럼은 Nicolet iS5 FT-IR (ThermoScientific) 분광기 상에서 KBr 펠렛을 이용하여 399-4000 cm^{-1} 범위에서 기록하였다. X-선 광전자 분광법 (X-ray photoelectronic spectroscopy; XPS)은 K-ALPHA 분광기 (Thermo VG, United Kingdom) 상에서 여기 X-선 광원으로서 단색 Al Kα X-선을 조사하여 수행하였다. 분말 X-선 회절 (Powder X-ray diffraction; PXRD) 분석은 5~90° 범위에서 0.09°/min의 연속 스캔 속도로 집속 빔 배열에서 Cu Kα 조사 (파장 1.541Å)를 이용하여 RIGAKU Ultima IV diffractometer 상에서 수행하였다. 시뮬레이션한 PXRD 패턴은 *Mercury 3.3* 프로그램을 이용하여 단결정 X-선 회절 데이터로부터 계산하였다. N_2 흡착 등온선 (adsorption isotherms)은 BELSORP-mini II (BEL Japan, Inc.)를 이용하여 얻었다. 흡착 실험에서 기체들은 고도로 순수한 것 (99.999%)을 사용하였다. 흡착 실험에 앞서 모든 시료들은 MeOH (3 × 1 mℓ)로 충분히 세척하여 활성화하였고, 기체 흡착 측정에 앞서 24시간 동안 60 ℃로 진공 하에서 건조하였다.

[0064] **결과 1: GMN 코어 - ZIF-67 쉘 혼성 구조체 (GMN@ZIF-67) 합성**

[0065] GMN은 용액 기반 시드 매개 성장법으로 합성하였다 (27). 이 방법으로 모든 방향에서 바깥쪽으로 뻗은 다중 가지를 지닌 별 모양의 단분산성 (monodisperse) GMN을 고수율로 얻었다 (도 1a 및 2a). 각 GMN의 평균 가지 길이는 약 140 ± 17 nm (n = 118)이다 (도 2b). 물과 에탄올로 충분히 세척한 다음 얻은 나노입자를 60 ㎕ 메탄올에 넣고 초음파로 재분산하여 GMN 현탁액을 만들었다. ZIF-67 쉘의 과성장을 위해 시드로 기능하는 GMN 현탁액을 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1당량) 및 2-MeIM (4당량)이 포함된 미리 혼합한 ZIF-67 전구체 메탄올 용액에 한 방울씩 가하였다. 자색의 반응 혼합물은 5분만에 빠르게 불투명하게 되어 ZIF-67의 핵형성을 말해준다. 얻어진 산물의 주사전자현미경 (SEM) 사진은 GMN이 균일하게 그리고 전체적으로 다결정 ZIF-67 층과 결합하여 윤곽이 뚜렷한 코어-쉘 구조를 형성하였고 (도 1b와 1c), 예상 평균 크기가 약 907 ± 143 nm (178 입자를 측정한 결과임)(도 3b)였음을 분명히 보여준다. 저해상도 SEM 사진에 따르면 코팅되지 않은 GMN과 코어가 없는 ZIF-67 입자는 거의 없다 (도 3a). 중요한 점은 투과전자현미경 (TEM) 사진에 의하면 금속 코어의 별 모양이 캡슐화 이후에도 잘 유지된다는 것이다 (도 1d 및 1e). 해당 원소 맵핑 (도 1f)은 금 원소가 중앙에 위치하며, C, N 및 Co 원소들이 입자 전체에 균질하게 분포하고 있으며, 이는 결과물의 전형적인 코어-쉘 형태를 분명히 나타내는 것이다.

[0066] 분말 X선 회절 (PXRD) 패턴 (도 4a)은 이러한 코어-쉘 구조가 두 개의 구별되는 요소로 이루어짐을 좀 더 확실히 해준다: 금속성 금의 *fcc* (face-centered cubic) 구조 (JCPDS card no. 01-089-3697); 그리고 결정성 ZIF-67인데, 이것은 실험값과 시뮬레이션 패턴이 상당히 유사하고 (도 4a의 작은 박스); 불순물에 해당하는 다른 회절 피크가 없는 것이 관찰된다. ZIF-67 쉘의 특성 (예컨대 영구적인 공극성, 특이한 표면, 공극 등)은 이 코어-쉘 구조물의 전체적인 특성에 대하여 상당히 중요하다 (5, 17). 메탄올 세척과 원심분리를 반복하여 활성화한 순수한 ZIF-67과 GMN@ZIF-67은 77 ° K에서 N_2 흡착-탈착 등온선 (도 4b)으로 특성을 규명한다. 보는 바와 같이, 두 가지 재료 모두 타입 I 등온선을 나타내며, 미세공극에 특징적인 낮은 상대압력에서 N_2 흡수가 가파르게 증가한다 (3,5,17). 예상대로 GMN@ZIF-67은 순수한 ZIF-67 (1705 $m^2 g^{-1}$)에 비하여 약 1234 $m^2 g^{-1}$의 저하된 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 특이적 표면적을 나타내는데, 이는 이 코어-쉘 산물의 전체적 질량에 대한 비공극성 GMN 코어의 분포 때문인 것으로 보인다 (5). 다결정성 쉘 내에 형성된 본래의 공간에 기인한 히스테리시스 곡선이 코어-쉘 나노구조의 N_2 흡착-탈착 등온선에서 관찰되지만 (도 4b), GMN의 도입은 ZIF-67 쉘의 특징적인 미세공극 크기 분포를 현저히 변화시키지는 않는데, 그것은 결합된 나노입자가 너무 커서 구조물의 원래 공동에 들어갈 수 없기 때문이다 (도 4c). 제조된 물질의 광학적 성질은 도 4d에 나타내었다. 보는 바와 같이, 이 코어-쉘 구조는 597 nm 근처에서 두드러진 흡수 피크를 보이는데 ((i)), 이것은 순수한 GMN ((ii)) 및 원래 ZIF-67 ((iii))에서는 관찰되지 않았다. 대조실험에서, GMN 및 ZIF-67의 별개의 현탁액의 혼합물을 제조하여 각각의 UV-Vis 스펙트럼을 측정한 결과는 원래의 ZIF-67의 것과 동일하게 570 nm 근처에서 약하고 넓은 띠를 나타내었다. ZIF-67 전구체의 UV-Vis 스펙트럼 또한 기록되었다 (도 4d의 (v)와 (vi)). 종합하면, GMN과 ZIF-67 쉘의 결합은 주변 유전 함수를 변화시키고, 이는 또 GMN 코어의 표면 플라즈몬 특성에 영향을 미친다 (30-33).

[0068] **결과 2: GMN@ZIF-67 코어-쉘 나노구조의 진화**

[0069] GMN@ZIF-67의 상세한 성장은 반응 시간을 달리한 일련의 대조실험으로 밝혔다 (5분 내지 300분). 주어진 반응 시간에서 얻어진 결과물들은 원심분리로 재빨리 반응 혼합물로부터 분리하고, ZIF-67 쉘의 과성장은 시간 의존적 TEM 분석으로 모니터했다 (도 5). 반응 혼합물은 반응 시작 수분 내에 혼탁하게 변하는 것이 관찰되었다. 이러한 변화는 GMN 가까이에서 얇은 ZIF-67 입자의 형성에서 유래한다 (도 5a). 각 GMN은 20분 후 좀 더 많은 ZIF-67로 둘러싸일 수 있고, 이것은 선명한 코어-쉘 구조를 보여준다 (도 5b). GMN 코어는 약 80 nm 두께의 여러 겹 ZIF-67 쉘로 둘러싸인다. 반응이 진행됨에 따라 쉘은 점점 두꺼워져서 (도 5c 내지 5f), 300분 후에는 약 400 nm에 이른다 (도 5f). 흥미로운 것은 어떠한 계면활성제 또는 캡핑제 없이도 이 코어-쉘 구조가 잘 형성된다는 점이다. 또한, 쉘은 한 겹 결정보다는 여러 겹 상태로 형성된다. 쉘 과성장의 기작을 좀 더 이해하기 위하여 후속 실험을 수행하였다. 먼저, 비슷한 반응 조건 하에서 GMN 코어를 사용하지 않고 본래의 ZIF-67 입자를 제조하였다. 예상대로 ZIF-67 결정화는 주로 균질한 핵형성에 의해 좌우되어 마름모꼴의 12면체 모양 (ZIF-67의 전형적인 형상)의 분리된 결정이 형성된다. 다음으로, GMNs을 24시간 동안 PVP (polyvinylpyrrolidone)로 변형하였다. GMN 상에 PVP 흡착은 활성 코어를 효과적이고 안정적으로 가려줄 수 있고 동시에 PVP의 피롤리돈 원환 (C=O) 또는 비극성기의 약한 상호작용을 통하여 ZIF-67 전구체에 친화성을 제공한다 (17). PVP-작용기화된 GMN

시드는 이어 유사한 반응 조건 하에서 캡슐화 단계를 거친다. 해당 SEM 및 TEM 사진 (도 6b, 6c)은 원래의 ZIF-67과 유사한 형상의 큰 결정 내에 내재된 PVP-작용기화된 나노입자를 보여준다. 이 결과는 선행 보고들과 상응하는데, 여기에서 이 단계는 성장하는 MOF의 연속적으로 새로 형성되는 표면 위에 PVP-변형 나노입자의 계속되는 흡착을 포함한다 (17,22). 이 기반 위에 본 발명자들은 GMN 표면에 다결정 inter-grown ZIF-67 쉘의 형성이 이질적인 시드-유도 핵형성에 의해 주로 지배되며, 이질적인 시드-유도 핵형성은 GMN 코어의 반응이 일어나기 쉬운 부위로 작용하는 과다한 굴곡과 흠집에서 기인하는 것으로 보인다. 거칠고 비등방성인 GMN 표면이 PVP로 씌워지면 균질한 핵 형성이 우세해져서 단상 마름모꼴 12면체 결정이 형성된다 (17,22). 또한, 이러한 접근법은 결과 산물의 형상과 크기에 큰 변화가 없이 곧바로 스케일링 업 합성할 수 있기 때문에 상대적으로 손쉽고 효율적이다 (도 7).

[0071] **결과 3: ZIF-67 쉘 합성 미치는 2-MeIM/Co^{2+} 몰비의 효과**

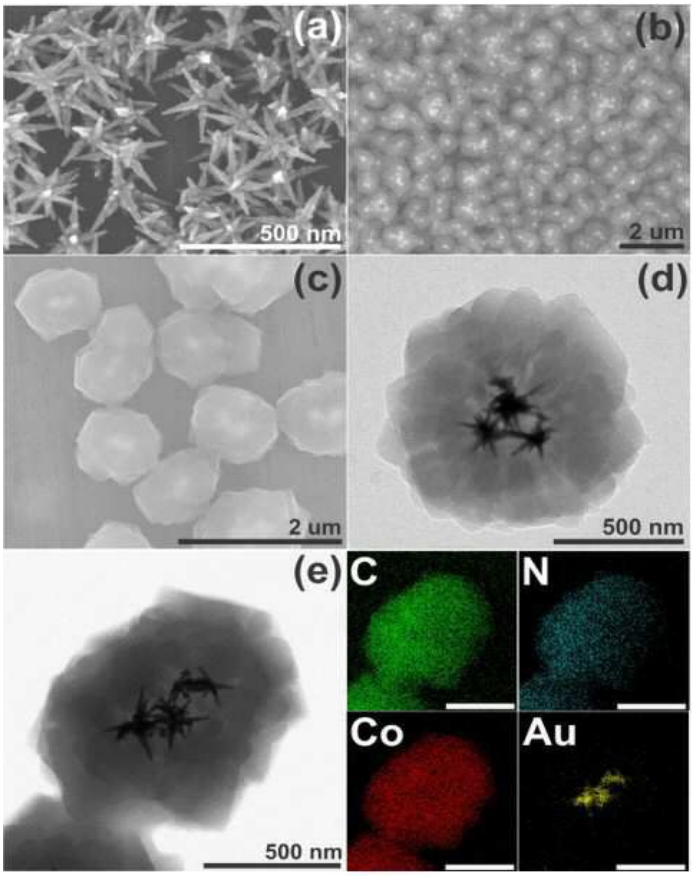
[0072] 모양이 잘 잡히고 고도로 결정화된 ZIF-67 쉘의 형성은 사용되는 전구체들의 몰비와 밀접한 관련이 있다. 대조실험에서, 다른 반응 조건은 변화시키지 않고 2-MeIM/Co^{2+} 몰비를 1에서 5까지 달리하여 코어-쉘 나노구조를 합성하였다 (GMN@ZIF(*x*)로 나타내며, *x*는 몰비를 나타낸다.) 도 8a 및 8b와 같이, 낮은 몰비 (1 및 2)에서는 얻어지는 산물이 각각 평균 크기 448 ± 84 nm (도 9a) 및 763 ± 128 nm (도 9b)로서, 불규칙하게 형성된 집합체였다. 몰비가 3 또는 4로 커지면 (각각 도 8c 및 8d), 좀 더 크고, 뚜렷하게 구별되고 잘 형성된 코어-쉘 혼성 구조체 형성이 생생하게 관찰되며, 평균 입자크기는 비례하여 증가하여 각각 약 810 ± 117 nm 및 956 ± 140 nm였다 (도 9c 및 9d). 이 범위 이상에서는 ZIF-67 쉘은 계속하여 좀 더 두꺼워졌다 (1425 ± 215 nm) (도 9e); 그러나, 얻어진 산물은 상대적으로 덩어리진 모양이었다 (도 8e). 해당 UV-Vis 스펙트럼 (도 8f)을 보면 몰비 2:1 이상으로 제조된 시료의 스펙트럼에서는 597 nm 근처의 뚜렷한 피크만 관찰되었고, 쉘이 점점 두꺼워질수록 피크는 좀 더 커졌다 (도 8f의 (iii), (iv) 및 (v)). 각 코어-쉘 구조에서 MOF 쉘의 결정도 또한 PXRD를 이용하여 조사하였다 (도 10a 및 10b). 3:1 이상의 몰비에서 얻어진 산물은 고결정성 ZIF-67 쉘을 형성한 반면, 낮은 몰비에서는 불규칙한 모양의 쉘이 형성되었다 (도 10b). N_2 흡착-탈착 등온선 측정 결과, 고결정성 쉘은 불규칙한 형상의 쉘과 비교하여 현저히 높은 BET 특이 표면적과 뚜렷한 공극 크기 분포를 나타내었다 (도 10c 및 10d).

[0074] **결과 4: 반응에 사용된 GMN 양이 GMN@ZIF-67 형성에 미치는 영향**

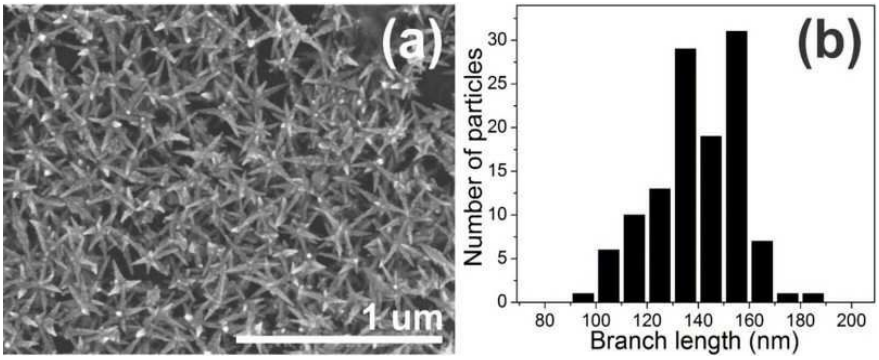
[0075] GMN 시드의 양은 입자 크기와 쉘 두께를 조절할 수 있는 또다른 중요한 요소이다. 대조실험에서, 사용되는 시드의 양을 10 내지 480 ㎕ 범위에서 조절하여 코어-쉘 나노결정을 제조하였다. 도 11a와 같이, 10 ㎕의 시드 현탁액을 가하면 상대적으로 큰 코어-쉘 나노구조 (약 1594 ± 180 nm)와 함께 부산물로 코어가 없는 마름모꼴 12면체 ZIF-67 나노결정이 형성되는 것이 관찰되어 (도 11e), GMN에 비해 ZIF-67 전구체가 과량임을 말해준다. 시드의 양이 30, 60 및 90 ㎕로 증가하면, 코어-쉘 구조는 좋은 모양으로 균일하게 형성되며 (도 11b 내지 11d), 평균 입자 크기가 점차 감소한다 (각각 1210 ± 174, 1140 ± 156 및 633 ± 102 nm) (도 11f 내지 11h). 그러나, 과량의 GMNs (120 ㎕ 이상)을 사용하면, 예상대로, 원하지 않는 비캡슐화 또는 나노입자의 응집이 일어난다 (도 12). 해당 UV-Vis 스펙트럼은 충분한 양의 GMN (≥ 30 ㎕)을 사용하여 제조한 시료에서도 597 nm 근처에서 유사한 흡수 피크를 보인다 (도 13). 도 14에 요약한 바와 같이, 입자 크기와 코어 또는 쉘 전구체 양 사이에는 상관관계가 있고, 그리하여 GMN@ZIF-67의 전체적인 크기에 대한 손쉽고 합리적인 제어가 가능하다.

도면

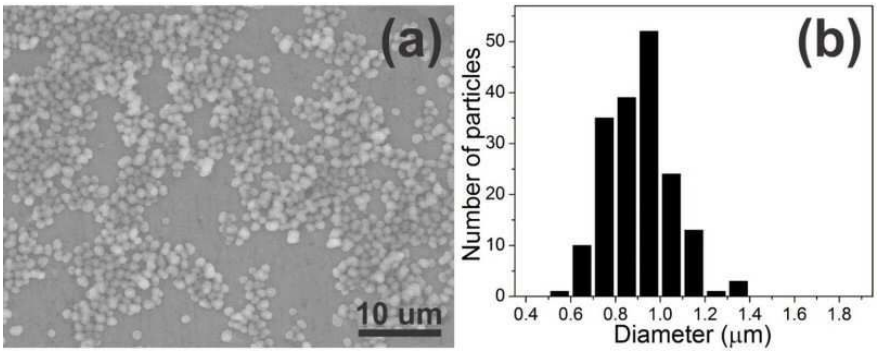
도면1


(a)
500 nm
(b)
2 um
(c)
2 um
(d)
500 nm
(e)
500 nm
C
N
Co
Au

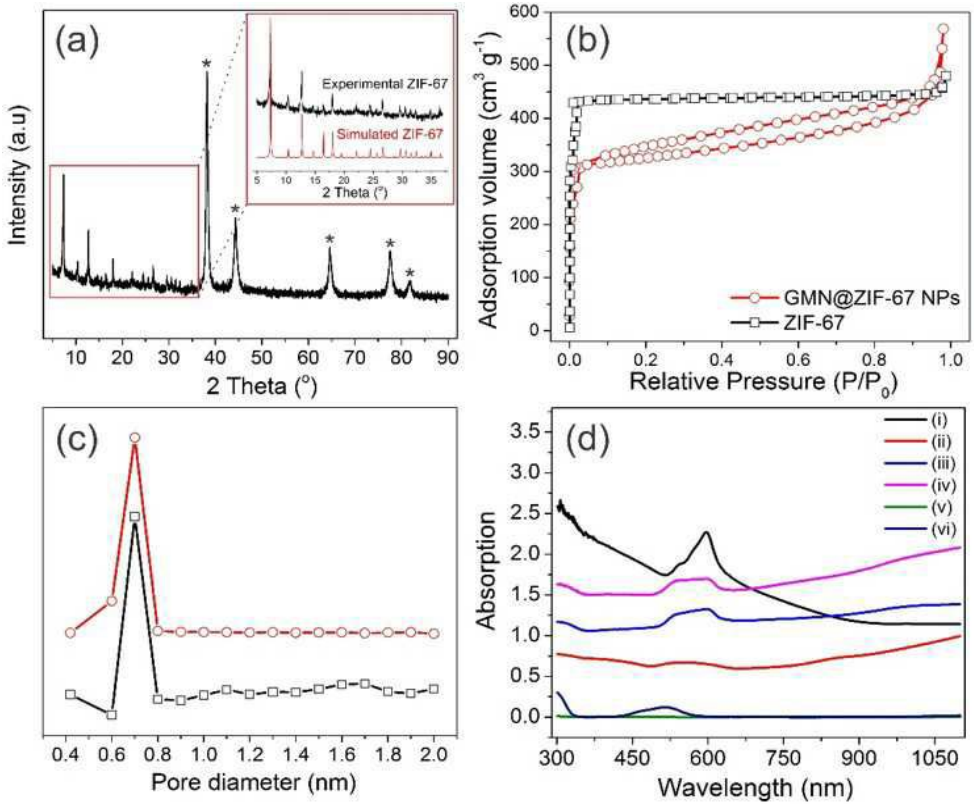
도면2


(a)
1 um
(b)
Number of particles
0
5
10
15
20
25
30
80
100
120
140
160
180
200
Branch length (nm)

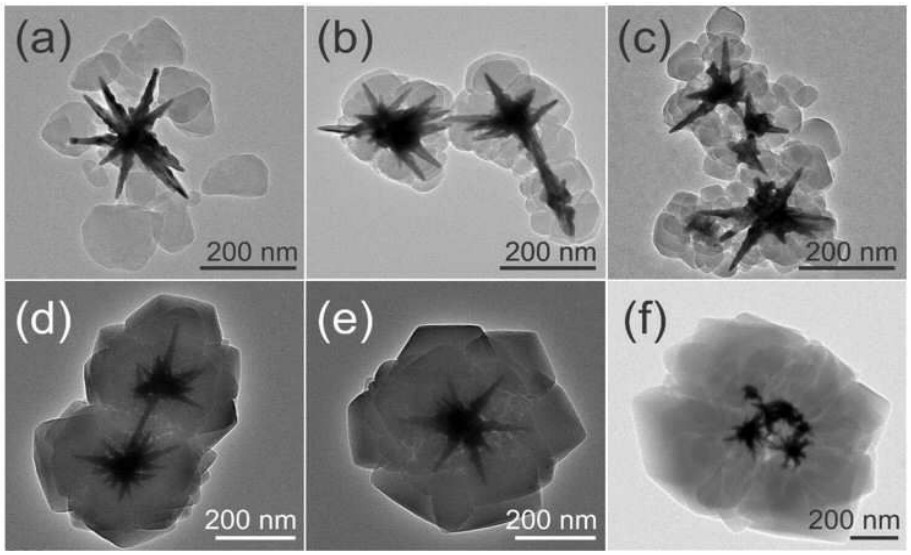
도면3


(a)
10 um
(b)
Number of particles
Diameter (μm)

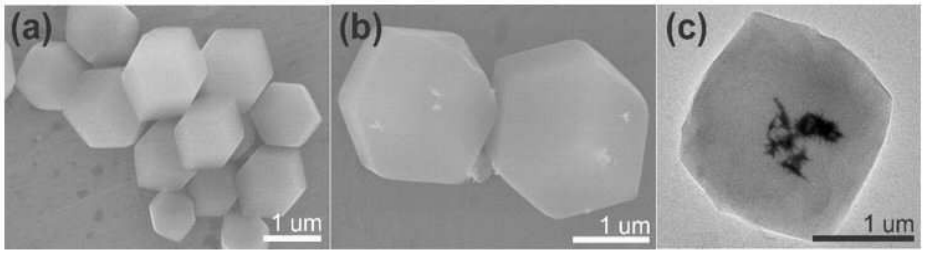
도면4


(a)
Intensity (a.u)
2 Theta (°)
Experimental ZIF-67
Simulated ZIF-67
(b)
Adsorption volume (cm3 g-1)
Relative Pressure (P/P0)
GMN@ZIF-67 NPs
ZIF-67
(c)
Pore diameter (nm)
(d)
Absorption
Wavelength (nm)
(i)
(ii)
(iii)
(iv)
(v)
(vi)

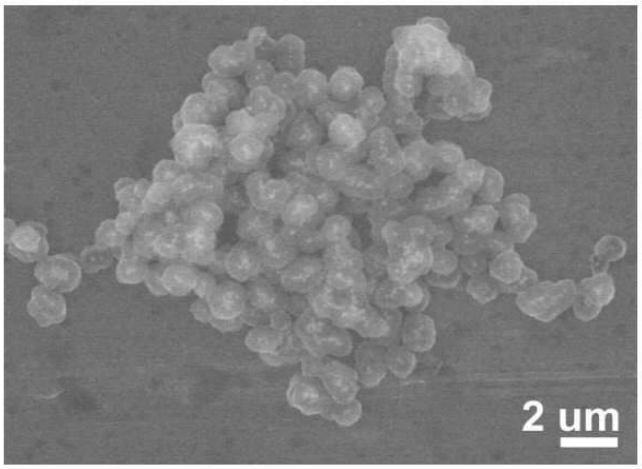
도면5


(a)
200 nm
(b)
200 nm
(c)
200 nm
(d)
200 nm
(e)
200 nm
(f)
200 nm

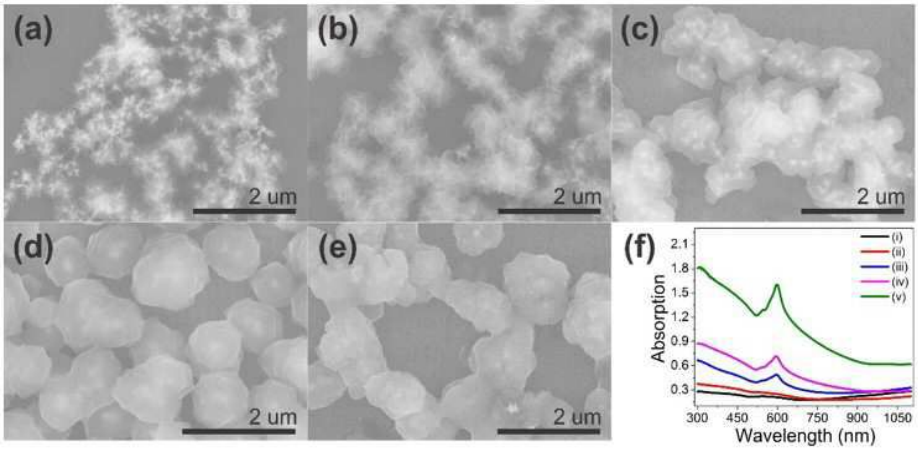
도면6


(a)
1 um
(b)
1 um
(c)
1 um

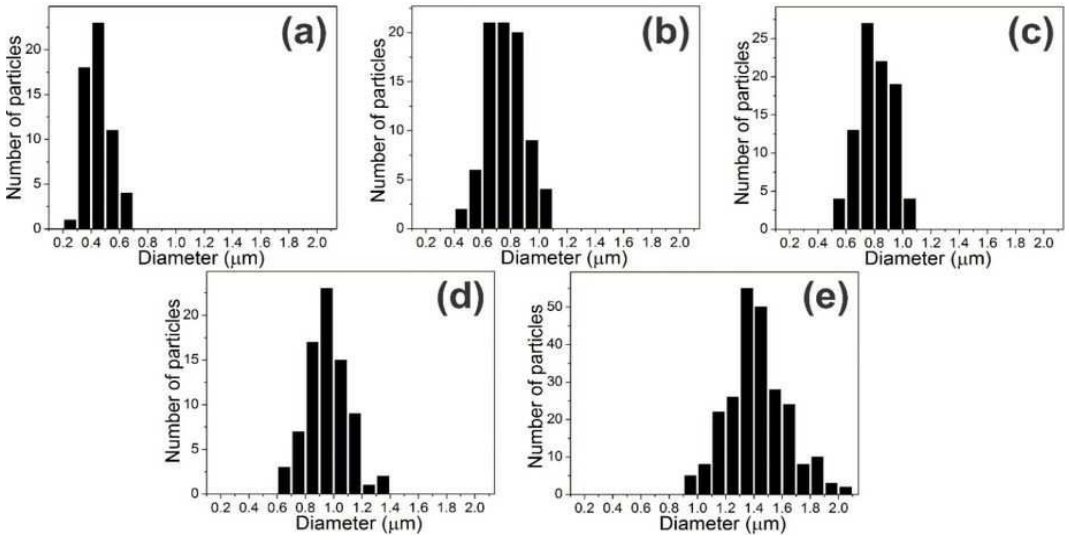
도면7


2 um

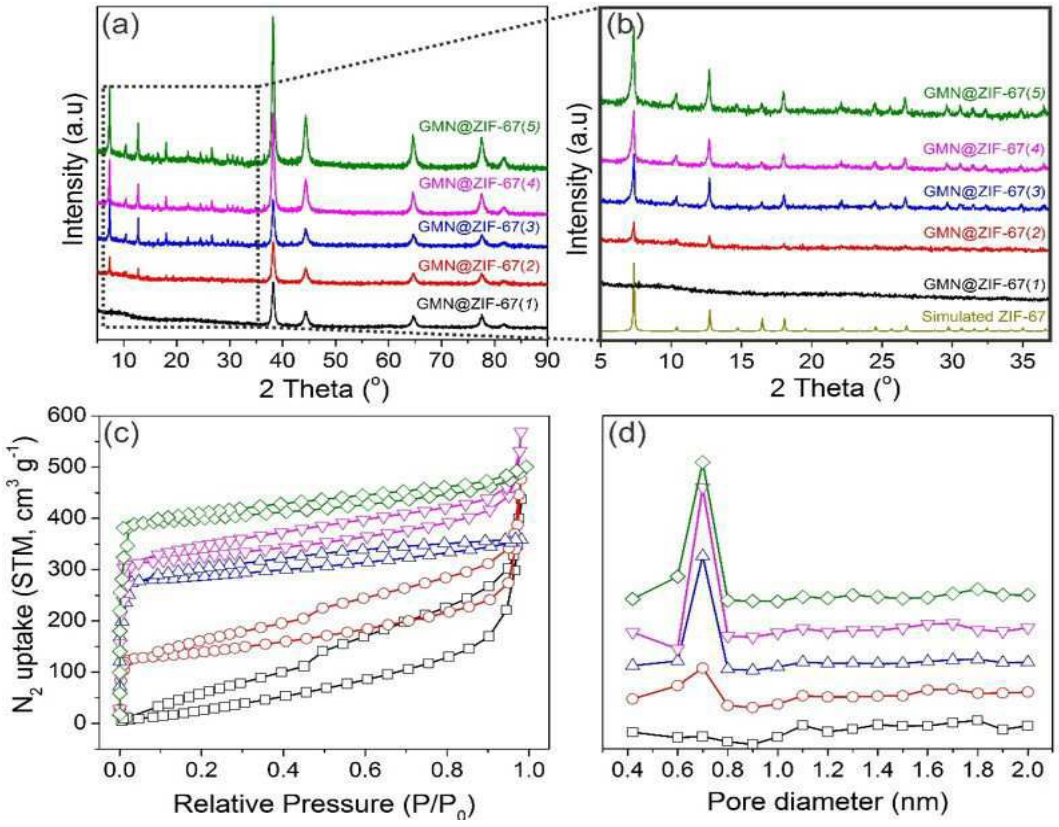
도면8


(a)
2 um
(b)
2 um
(c)
2 um
(d)
2 um
(e)
2 um
(f)
Absorption
Wavelength (nm)
(i)
(ii)
(iii)
(iv)
(v)

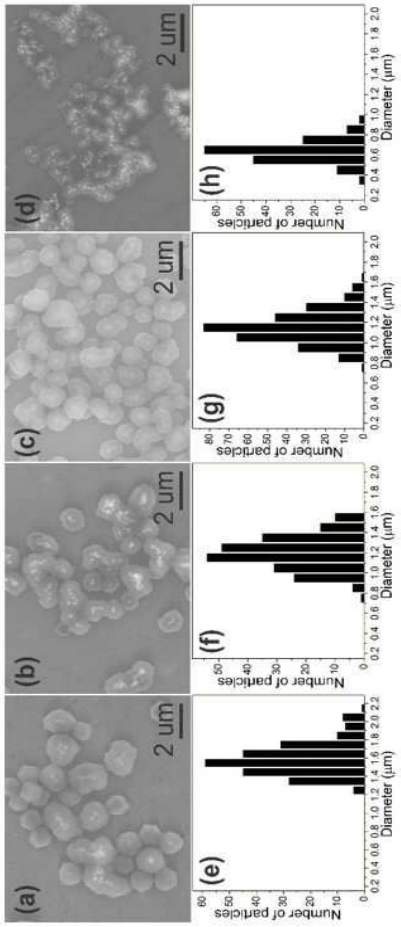
도면9


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
Number of particles
Diameter (μm)

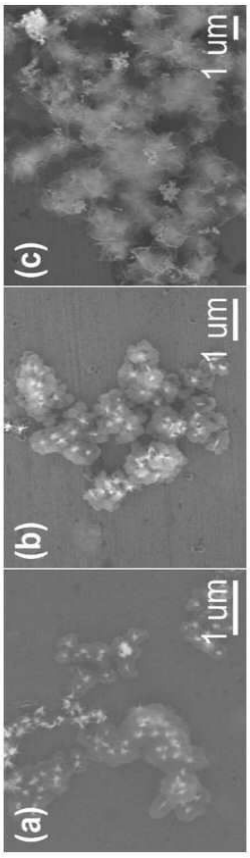
도면10


(a)
Intensity (a.u)
GMN@ZIF-67(5)
GMN@ZIF-67(4)
GMN@ZIF-67(3)
GMN@ZIF-67(2)
GMN@ZIF-67(1)
10 20 30 40 50 60 70 80 90
2 Theta (°)
(b)
Intensity (a.u)
GMN@ZIF-67(5)
GMN@ZIF-67(4)
GMN@ZIF-67(3)
GMN@ZIF-67(2)
GMN@ZIF-67(1)
Simulated ZIF-67
5 10 15 20 25 30 35
2 Theta (°)
(c)
N2 uptake (STM, cm3 g-1)
0 100 200 300 400 500 600
0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
Relative Pressure (P/P0)
(d)
0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6 1.8 2.0
Pore diameter (nm)

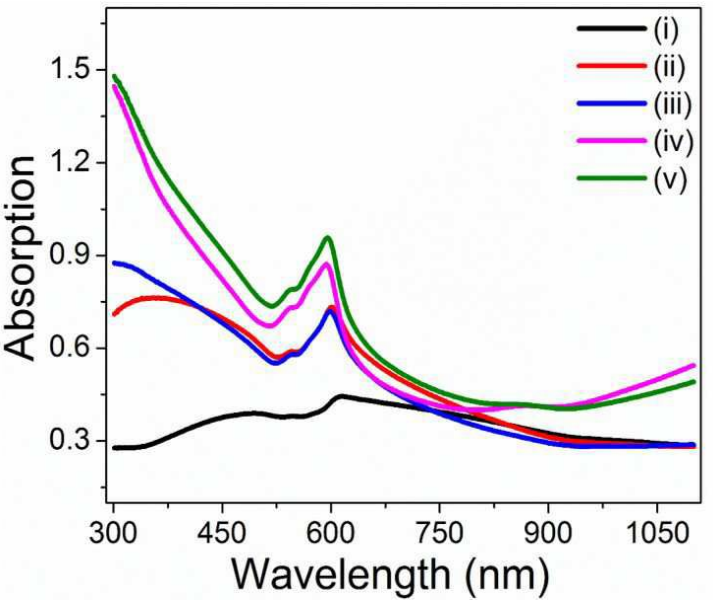
도면11



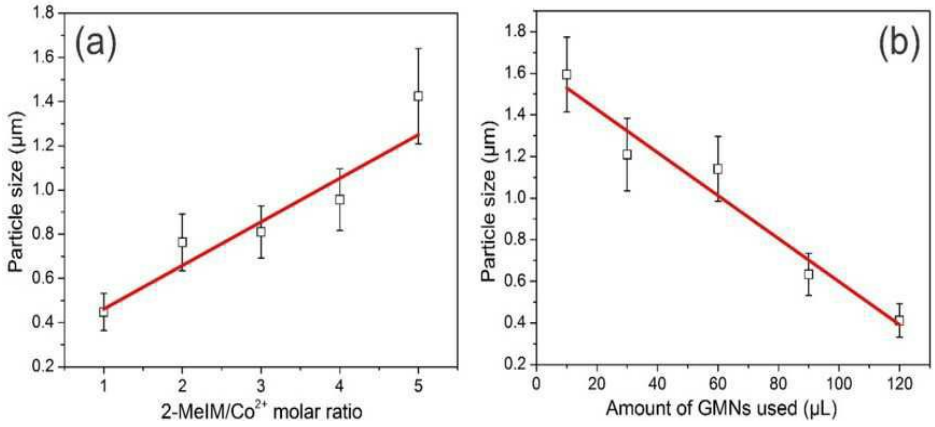
도면12


1 um
(c)
1 um
(b)
1 um
(a)

도면13


(i)
(ii)
(iii)
(iv)
(v)
Absorption
1.5
1.2
0.9
0.6
0.3
300
450
600
750
900
1050
Wavelength (nm)

도면14


(a)
Particle size (μm)
2-MeIM/Co2+ molar ratio
(b)
Particle size (μm)
Amount of GMNs used (μL)