



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0107739
(43) 공개일자 2014년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/02 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0021193
(22) 출원일자 2013년02월27일
심사청구일자 2013년02월27일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 (신
촌동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
오문현
서울 서대문구 연세로 50
손주희
서울 서대문구 서소문로 45, SK리첵블 205호 (합
동)
이희정
서울 서대문구 연세로 50
(74) 대리인
특허법인충현

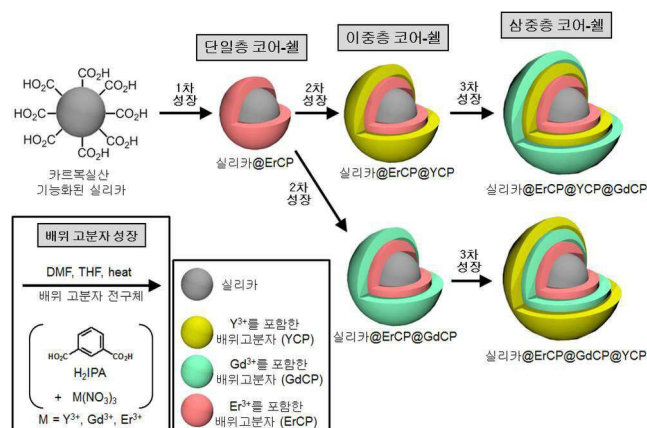
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 배위 고분자의 다단계 성장을 통한 다중층 코어-셸 마이크로스피어의 합성방법

(57) 요약

본 발명은 배위 고분자의 다단계 성장을 통하여 합성된 다중층 코어-셸 마이크로스피어 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 실리카 코어 및 상기 실리카 코어 상에 서로 다른 배위 고분자로 이루어진 층이 다중층으로 형성된 셸을 포함하는 것을 특징으로 하고, 제조과정에서 배위 고분자 전구체의 조성과 다단계 성장 순서를 변경하여 다중층의 조성을 변경할 수 있는 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따르면 실리카 입자 상에 서로 다른 배위 고분자로 이루어진 층이 다중층 셸로 형성된 코어-셸 마이크로스피어를 용이하게 합성할 수 있으며, 이에 따라 제조된 다중층 코어-셸 마이크로스피어는 크기 및 셸의 두께가 균일하여 촉매, 가스 저장, 분리 및 광학 용도 등으로 다양한 분야에서 활용이 가능하다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011-0028321
부처명	교육과학기술부
연구사업명	중견연구자지원사업-도약연구지원사업(전략)
연구과제명	배위고분자를 활용한 나노소재 개발 및 응용
기 여 율	70/100
주관기관	연세대학교 산학협력단
연구기간	2011.09.01 ~ 2016.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2009-0081506
부처명	교육과학기술부
연구사업명	미래유망 융합기술 파이오니어사업
연구과제명	자성천이와 연속발광 특성을 갖는 복합기능 마그네틱-포토닉 나노결정을 활용한 바이오메
디컬 혁신기술 개발	
기 여 율	30/100
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2008.07.01 ~ 2014.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

실리카 코어 위에 형성된 다중층 셀을 포함하는 다중층 코어-셀 마이크로스피어로서,
상기 다중층 셀은 금속과 고분자가 결합된 배위 고분자로 이루어진 단일층이 복수 개 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 다중층 코어-셀 마이크로스피어.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 다중층 셀은 각 층이 각각 서로 독립적으로 이트륨, 가돌리늄 및 어븀 중에서 선택되는 어느 하나의 금속과 이소프탈산(Isophthalic acid, H_2IPA)이 배위 결합된 배위 고분자로 이루어진 것을 특징으로 하는 다중층 코어-셀 마이크로스피어.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 다중층 셀의 각 층의 두께는 200-300 nm인 것을 특징으로 하는 다중층 코어-셀 마이크로스피어.

청구항 4

(a) 카르복실산으로 표면처리된 실리카 입자와 배위 고분자 전구체를 유기 용매에 혼합하여 반응 혼합물을 제조하는 단계;
(b) 상기 반응 혼합물을 130-150 °C에서 가열하는 단계;
(c) 상기 가열된 반응 혼합물을 원심분리하여 코어-셀 마이크로스피어를 수득하는 단계;를 포함하고,
상기 실리카 입자를 코어로 하고, 상기 배위 고분자를 셀로 하는 것을 특징으로 하는 코어-셀 마이크로스피어의 제조방법.

청구항 5

상기 (a) 단계의 실리카 입자를 (c) 단계에서 수득한 코어-셀 마이크로스피어로 대체하여 상기 (a)에서 (c) 단계를 반복 수행하는 단계;를 더 포함하여,
상기 배위 고분자 셀이 실리카 코어에 다중층으로 형성되는 것을 특징으로 하는 코어-셀 마이크로스피어의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,
상기 배위 고분자 전구체는 $Y(NO_3)_3$, $Gd(NO_3)_3$ 및 $Er(NO_3)_3$ 중에서 선택되는 어느 하나와 이소프탈산 (H_2IPA)의 혼합물인 것을 특징으로 하는 코어-셀 마이크로스피어의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,
상기 (a) 단계의 유기용매는 N,N-디메틸포름아미드(DMF)와 테트라하이드로퓨란(THF)의 혼합 용매인 것을 특징으로 하는 코어-셀 마이크로스피어의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 제조된 반응 혼합물을 용매에 분산한 후, 초음파 분산기를 이용하여 분산시키는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 마이크로스피어의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 다중층은 각 층이 각각 서로 독립적으로 이트륨, 가돌리늄 및 어븀 중에서 선택되는 어느 하나의 금속과 이소프탈산(Isophthalic acid, H₂IPA)이 배위 결합된 배위 고분자로 이루어진 것을 특징으로 하는 코어-셸 마이크로스피어의 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 다중층 코어-셸 마이크로스피어의 합성방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 배위 고분자의 다단계 성장을 이용하여 촉매, 가스 저장, 분리 및 광학 용도 등으로 활용이 가능한 다중층 코어-셸 마이크로스피어의 합성방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 원자 또는 분자 빌딩 블록으로 제조된 마이크로 규모와 나노 규모 재료들은 이들의 독특한 특성과 유용한 용도로 인해서 폭 넓은 주목을 받고 있다. 입자 크기와 형태를 조절하는 것이 이들의 화학 물리적 특성을 제어하는 중요한 접근법이다. 또한, 입자의 화학적 조성을 제어하는 것도 이들의 특성을 조절하는 꽤 유용한 방식이다. 금속 이온과 분자 빌딩 블록으로부터 제조된 배위 고분자는 유용한 재료이며, 촉매, 가스 저장, 분리 및 광학과 같은 몇몇 실제 용도에서 사용된다.

[0003] 현재 배위 고분자 재료의 활용 범위를 확장하기 위하여 코어-셸 또는 필름 형태로 배위 고분자와 다른 재료를 컨주게이션하는 것이 많은 주목을 받고 있고, 이와 관련된 선행문헌은 아래와 같다.

[0004] 다만, 다양한 배위 고분자들의 다단계 성장 과정에 의해 형성된 다중층 코어-셸 구조에 대한 보고는 현재까지 없었으며, 나아가 배위 고분자의 성분이나 다단계 성장 과정의 순서를 변경함으로써 다중층 코어-셸 마이크로스피어의 조성을 제어하는 기술에 대한 보고 역시 없었다.

[0005] [선행기술문헌]

[0006] [비특허문헌]

[0007] S. B. Kim, C. Cai, S. Sun and D. A. Sweigart, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, 48, 2907

[0008] H.-L. Jiang, B. Liu, T. Akita, M. Haruta, H. Sakurai and Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 11302

[0009] H. J. Lee, W. Cho and M. Oh, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 221

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서, 본 발명은 다양한 배위 고분자들의 다단계 성장 과정에 의해 정밀하게 형성된 다중층 코어-셸 구조 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,

[0012] 실리카 코어 및 상기 실리카 코어 표면위에 형성된 다중층 셸을 포함하는 다중층 코어-셸 마이크로스피어를 제공하고, 상기 다중층 셸은 금속과 유기 리간드가 결합된 배위 고분자로 이루어진 단일층이 복수 개 적층되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 다중층 셸은 각 층이 각각 서로 독립적으로 이트륨, 가돌리늄 및 어븀 중

에서 선택되는 어느 하나의 금속과 이소프탈산(Isophthalic acid, H₂IPA)이 배위 결합된 배위 고분자로 이루어질 수 있다.

- [0014] 즉, 본 발명에 따른 다중층 코어-셸 마이크로스피어는 실리카 코어에 이트륨을 포함하는 배위 고분자층(YCP), 어븀을 포함하는 배위 고분자층(ErCP)층, 가돌리늄을 포함하는 배위 고분자층(GdCP)이 각각 조합되어 복수 개의 다중층으로 형성된 셸 구조를 갖는다
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 실리카 코어는 카르복실산으로 표면처리된 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 다중층 셸의 각 층의 두께는 200-300 nm일 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명은 하기 단계를 포함하여 실리카 입자를 코어로 하고, 배위 고분자를 셸로 하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 마이크로스피어의 제조방법을 제공한다.
- [0018] (a) 카르복실산으로 표면처리된 실리카 입자와 배위 고분자 전구체를 유기 용매에 혼합하여 반응 혼합물을 제조하는 단계,
- [0019] (b) 상기 반응 혼합물을 140 °C에서 가열하는 단계,
- [0020] (c) 상기 가열된 반응 혼합물을 원심분리하여 코어-셸 마이크로스피어를 수득하는 단계.
- [0021] 또한, 본 발명은 상기 (a) 단계의 실리카 입자를 (c) 단계에서 수득한 코어-셸 마이크로스피어로 대체하여 상기 (a)에서 (c) 단계를 반복 수행하는 단계를 더 포함하여, 상기 배위 고분자 셸이 실리카 코어에 다중층으로 형성된 다중층 코어-셸 마이크로스피어의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 배위 고분자 전구체는 Y(NO₃)₃, Gd(NO₃)₃ 및 Er(NO₃)₃ 중에서 선택되는 어느 하나와 이소프탈산(H₂IPA)의 혼합물일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계의 유기용매는 N,N-디메틸포름아미드(DMF)와 테트라하이드로퓨란(THF)의 혼합 용매일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계에서 제조된 반응 혼합물을 용매에 분산한 후, 초음파 분산기를 이용하여 분산시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 다중층은 각 층이 각각 서로 독립적으로 이트륨, 가돌리늄 및 어븀 중에서 선택되는 어느 하나의 금속과 이소프탈산(Isophthalic acid, H₂IPA)이 배위 결합된 배위 고분자로 이루어진 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따르면 실리카 입자에 서로 다른 배위 고분자로 이루어진 층이 다중층 셸로 형성된 코어-셸 마이크로스피어를 용이하게 합성할 수 있으며, 이에 따라 제조된 다중층 코어-셸 마이크로스피어는 크기 및 셸의 두께가 균일하여 촉매, 가스 저장, 분리 및 광학 용도 등으로 다양한 분야에서 활용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명에 따라 배위 고분자의 다단계 성장 과정을 통하여 형성되는 단일, 이중 및 삼중층 코어-셸 마이크로스피어를 나타낸 개념도로서, MCP(M= Y, Gd, 또는 Er)는 M³⁺ 및 H₂IPA로부터 제조된 배위 고분자이다.

도 2는 각각 (a) 실리카 입자, (b) 실리카@ErCP의 단일층 코어-셸, (c) 실리카@ErCP@YCP의 이중층 코어-셸, (d) 실리카@ErCP@GdCP의 이중층 코어-셸, (e) 실리카@ErCP@YCP@GdCP의 삼중층 코어-셸 및 (f) 실리카@ErCP@GdCP@YCP의 삼중층 코어-셸의 SEM 이미지로서, 입자들의 평균 직경은 각각 0.52±0.08, 0.73±0.10, 1.13±0.16, 1.16±0.18, 1.66±0.40 및 1.70±0.34 μm이었다. SEM 이미지는 동일한 배율에서 얻어졌고, 평균 직경은 SEM 이미지로부터 구했다(s.d., n=50). 스케일 바는 1 μm이다.

도 3은 각각 (a) 단일층 실리카@ErCP, (b) 이중층 실리카@ErCP@YCP, (c) 이중층 실리카@ErCP@GdCP, (d) 삼중층 실리카@ErCP@YCP@GdCP 및 (e) 삼중층 실리카@ErCP@GdCP@YCP의 STEM 이미지로서, STEM 이미지에서 제1, 제2 및 제3 층을 명확히 확인할 수 있으며, 스케일 바는 500 nm이다.

도 4는 각각 (a) 단일층 실리카@ErCP, (b) 이중층 실리카@ErCP@YCP, (c) 이중층 실리카@ErCP@GdCP, (d) 삼중층 실리카@ErCP@YCP@GdCP 및 (e) 삼중층 실리카@ErCP@GdCP@YCP의 EDX 스펙트럼 프로파일 스캐닝 데이터이다.

도 5는 각각 (a) 단일층 실리카@YCP, (b) 이중층 실리카@YCP@GdCP, (c) 이중층 실리카@YCP@ErCP, (d) 삼중층 실리카@YCP@GdCP@ErCP 및 (e) 삼중층 실리카@YCP@ErCP@GdCP의 SEM 이미지 및 EDX 스펙트럼 프로파일 스캐닝 데이터이고, 스케일 바는 1 μm 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0029] 본 발명은 실리카 코어 및 상기 실리카 코어 표면 위에 형성된 다중층 셸을 포함하는 다중층 코어-셸 마이크로스피어로서, 상기 다중층 셸은 금속과 유기 리간드가 결합된 배위 고분자로 이루어진 단일층이 복수 개 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 다중층 코어-셸 마이크로스피어에 관한 것이다.
- [0030] 상기 다중층 셸은 각 층이 각각 서로 독립적으로 이트륨, 가돌리늄 및 어븀 중에서 선택되는 어느 하나의 금속과 이소프탈산(Isophthalic acid, H_2IPA)이 배위 결합된 배위 고분자로 이루어진 것을 특징으로 한다.
- [0031] 또한, 상기 실리카 코어는 카르복실산으로 표면처리된 것을 특징으로 한다.
- [0032] 실리카 코어 입자의 표면상에서 배위 고분자를 성장시켜 코어-셸 구조를 형성하여 본 발명에 따른 다중층 코어-셸 마이크로스피어 합성하는 방법은 다음 과정을 통해서 이루어진다.
- [0033] (1) 먼저, 카르복실산으로 표면 처리된 실리카 입자 또는 배위 고분자가 적층된 실리카 입자와, 배위 고분자 전구물질($\text{M}(\text{NO}_3)_3$, $\text{M} = \text{Y}^{3+}$, Gd^{3+} 또는 Er^{3+} 및 이소프탈산 H_2IPA)의 반응 혼합물을 N,N-디메틸포름아미드(DMF)와 테트라하이드로푸란(THF)의 혼합 용매 중에 제조한다.
- [0034] (2) 이어서, 상기 반응 혼합물을 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 가열한다. 이 과정에서 배위 고분자의 성장과 코어 입자 위에 배위 고분자 층의 분명한 형성이 확인된다.
- [0035] (3) 마지막으로 원심분리하여 결과의 생성물을 수집하고 DMF와 아세트니트릴로 몇 번 세척한다. 이 마지막 과정에서 밀도 차이에 의해서 순수한 배위 고분자 입자(CPP)의 부산물로부터 본 발명에서 목적하고자 하는 마이크로 크기의 코어-셸 입자가 분리된다.
- [0036] 전형적으로 실리카 표면에서 배위 고분자의 1차 성장뿐만 아니라 이미 존재하는 배위 고분자 상에서 배위 고분자의 2차 및 3차 성장은 코어 표면에 존재하는 카복실레이트기와 금속 이온 간의 배위 상호작용에 의해 개시된다. 입자 표면 전체에서 금속-리간드 배위 상호작용은 배위 고분자의 균일한 성장을 유도하고, 코어 표면에 고른 배위 고분자 층의 형성을 가져온다.
- [0037] 하기 도 1에 나타난 본 발명의 일 실시예에 따른 다중층 코어-셸 마이크로스피어의 합성 과정을 참고하여 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0038] 실리카@ErCP("ErCP"는 Er^{3+} 와 H_2IPA 로부터 제조된 배위 고분자이다.)의 단일층 코어-셸 입자가 한 번의 배위 고분자 성장 단계를 수행하여 처음에 제조된다. 이후 다중층 코어-셸 마이크로스피어가 단일층 코어-셸 상에서 배위 고분자의 2차 및 3차 성장을 통해 제조된다.
- [0039] 이는 주사전자현미경(SEM) 이미지(하기 도 2)에서 배위 고분자 성장 단계수의 증가에 따른 입자 크기의 증가를 명확히 확인할 수 있으며, 또한 매우 단분산된 마이크로스피어들이 생성된다는 것을 알 수 있다.
- [0040] 이중층 하기 도 2c(실리카@ErCP@YCP의 이중층 코어-셸)와 도 2d(실리카@ErCP@GdCP의 이중층 코어-셸)의 평균 크기는 측정 결과 각각 1.13 ± 0.16 및 1.16 ± 0.18 μm 이다(YCP 및 GdCP는 각각 H_2IPA 와 Y^{3+} 또는 Gd^{3+} 로부터 제조된 배위 고분자이다.).
- [0041] 또한, 제2 배위 고분자 층의 두께는 200-215 nm로서, 단일층 코어-셸(도 2b)의 0.73 μm 과 비교하여 제2 층의 형성 후 1.13 μm 및 1.16 μm 까지 직경 증가로부터 계산된다. 또한, 삼중층 코어-셸인 도 2e와 도 2f의 전체 크기

와 세 번째 층의 두께는 각각 1.66 ± 0.40 및 1.70 ± 0.34 μm 과 265 및 270 nm로 측정된다.

- [0042] 이러한 다중층 코어-셸 마이크로스피어의 에너지 분산 엑스선(EDX) 스펙트럼도 역시 단일층 위에 배위 고분자의 제2 및 제3 층의 형성을 뒷받침하며, 어븀, 탄소, 산소 및 규소 원자 이외에 제2, 제3 배위 고분자 층의 성분인 이트륨, 가돌리늄 원자가 이들 스펙트럼에서 검출됨에 의해 증명된다.
- [0043] 코어-셸 마이크로스피어의 적외선(IR) 스펙트럼은 코어-셸 내의 유기 빌딩 블록의 카복실레이트기들이 금속 이온과 배위되었음을 나타내는데, 이는 CO 신축 주파수가 배위되지 않은 유기 빌딩 블록 H_2IPA 일 때의 1691 cm^{-1} 에서 배위 고분자의 형성 후 약 1608 cm^{-1} 로 이동한 것으로써 증명된다. 다중층 코어-셸 마이크로스피어의 분말 엑스선 회절(PXRD)은 본 발명에 따른 배위 고분자 층이 비정질층임을 보여준다.
- [0044] 또한, 제2 및 제3 층의 형성은 주사 투과 전자 현미경(STEM)에 의해 다시 확인된다. 마이크로스피어의 STEM 이미지(도 3)는 매우 균일한 다중층 코어-셸의 형성을 보여준다. 특히, 다중층 코어-셸 구조의 대비되는 명암의 STEM 이미지는 하기 도 3에 나타난 바와 같이, 제1, 제2 및 제3 층이 형성된 것을 시각적으로 보여준다.
- [0045] 또한, 실리카@ErCP@YCP(도 4b)과 실리카@ErCP@GdCP(도 4c)의 EDX 스펙트럼 프로파일 스캐닝 데이터로부터 이들의 조성적 구조가 확인되며, 이중층 코어-셸 구조의 존재함이 증명된다.
- [0046] 먼저, 배위 고분자의 두 번째 층 성분인 이트륨(실리카@ErCP@YCP의 경우) 또는 가돌리늄(실리카@ErCP@GdCP의 경우) 원자는 마이크로스피어의 가장 자리에 주로 존재한다. 두 번째로, 배위 고분자의 첫 번째 층의 성분인 어븀 원자는 실리카 코어와 두 번째 배위 고분자 층 사이의 영역에 풍부하게 존재한다. 세 번째로, 규소 원자는 코어 부분인 입자의 중심에 주로 존재한다.
- [0047] 또한, 실리카@ErCP@YCP@GdCP(도 4d)와 실리카@ErCP@GdCP@YCP(도 4e)의 EDX 스펙트럼 프로파일 스캐닝 데이터는 삼중층 코어-셸 구조의 형성을 보여주는데, 이것은 이중층 코어-셸 구조의 전형적인 경향을 유지하면서 세 번째로 성장된 배위 고분자 층의 성분인 가돌리늄 또는 이트륨 원자가 마이크로스피어의 아주 바깥쪽에 주로 존재한 것에 의해서 증명된다.
- [0048] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에서 2개의 이중층 코어-셸 마이크로스피어와 2개의 삼중층 코어-셸 마이크로스피어가 출발 코어 재료로서 실리카@ErCP 대신에 단일층 실리카@YCP 입자를 사용하여도 합성됨이 확인된다(도 5).
- [0049] 이중층 실리카@YCP@GdCP 및 실리카@YCP@ErCP와 삼중층 실리카@YCP@GdCP@ErCP 및 실리카@YCP@ErCP@GdCP의 구성이 SEM 이미지와 EDX 스펙트럼 프로파일 스캐닝 데이터에 의해 확인된다(도 5).
- [0050] SEM 이미지에서 확인할 수 있는 바와 같이, 배위 고분자 성장 단계가 추가됨에 따라 전체적인 크기가 증가한다는 것을 알 수 있고, 매우 균일한 마이크로스피어의 형성이 이루어짐을 알 수 있다. 더 나아가 마이크로스피어의 EDX 스펙트럼 프로파일 스캐닝 데이터로부터 잘 조직된 이중층 및 삼중층 코어-셸 구조의 형성과 이들의 화학적 조성이 확인된다(도 5).
- [0051] 두 번째, 세 번째 성장된 배위 고분자 층의 성분이었던 가돌리늄과 어븀 원자는 마이크로스피어의 가장자리에 주로 존재하고, 코어 입자 성분인 이트륨과 규소 원자는 입자 중심에 풍부하게 존재한다.
- [0052] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에서, 코어 재료인 실리카@GdCP로부터 다중층 코어-셸 마이크로스피어(실리카@GdCP@YCP, 실리카@GdCP@ErCP, 실리카@GdCP@YCP@ErCP 및 실리카@GdCP@ErCP@YCP)들이 성공적으로 제조되었음을 확인하였다.
- [0053] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 배위 고분자의 다단계 성장 과정을 통하여 균일한 배위 고분자 층이 적층되어 균일한 크기를 갖는 다중층 코어-셸 마이크로스피어가 제조되고, 제조 과정에서 금속이온이 조성을 변경하거나, 다단계 성장의 순서를 변경함으로써, 각 층의 조성을 다양하게 변경할 수 있다.
- [0054] 본 발명에 따라 배위 고분자와 다른 기능성 입자들의 통합에 의해 생성된 이와 같은 하이브리드 소재는 광학, 촉매 및 자기학과 같은 많은 용도에서 사용될 수 있는 상당한 잠재력을 가진다. 또한, 다양한 배위 고분자에 의한 다단계 성장 과정을 사용하여 다양한 조성의 많은 다중층 코어-셸 구조가 생성될 수 있으며, 이들은 다기능성 재료로 유용할 수 있다.

- [0055] 이하, 도면, 실시예 및 시험예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예 및 시험예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0056] 제조예 1. 단일층 코어-셸 마이크로스피어(silica@MCP)의 제조
- [0057] 1-(1) 실리카 코어와 이트륨을 포함하는 배위 고분자 셸 구조의 단일층 코어-셸 마이크로스피어(Silica@YCP)의 제조
- [0058] $M(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (0.020 mmol, $M = Y^{3+}$)과 이소프탈산(Isophthalic acid, H_2IPA) (3.0 mg, 0.018 mmol)을 각각 1 mL의 N,N-디메틸포름아미드(DMF)에 녹여 배위 고분자 전구체 용액(coordination polymer solution)을 준비하였다.
- [0059] 카르복실산으로 표면 처리된 실리카(Carboxylic acid-terminated Silica (3.0 mg))를 우선 금속이온을 포함하는 DMF 용액에 넣고 초음파 분산기를 이용하여 약 30분간 분산시켜준 후, 유기 리간드를 포함하는 DMF 용액과 테트라하이드로퓨란(THF) 1 mL를 추가로 혼합하여 최종 반응 혼합물을 만든다. 얻어진 혼합물을 140 °C 오일베스(oil bath)에서 20 분 동안 가열하였다. 이 과정에서 코어 입자인 실리카 상에 배위 고분자 층의 형성이 관찰되었다.
- [0060] 이후, 원심분리하여 침전되어 생성되는 Silica@YCP를 재분산 및 원심분리 사이클을 통해서 DMF와 아세토니트릴로 수 차례 세척하였으며, 마지막 과정에서 밀도 차이에 의해서 나노 사이즈의 배위 고분자 입자(CPP)의 부산물로부터 수득하고자 하는 마이크로 크기의 코어-셸 입자(실리카 코어와 이트륨을 포함하는 배위 고분자 셸 구조의 단일층 코어-셸, Silica@YCP)를 분리하였다.
- [0061] 1-(2) 실리카 코어와 가돌리늄을 포함하는 배위 고분자 셸 구조의 단일층 코어-셸 마이크로스피어(Silica@GdCP)의 제조
- [0062] $M(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (0.020 mmol, $M = Gd^{3+}$)과 이소프탈산(Isophthalic acid, H_2IPA) (3.0 mg, 0.018 mmol)을 각각 1 mL의 N,N-디메틸포름아미드(DMF)에 녹여 배위 고분자 전구체 용액(coordination polymer solution)을 준비하였으며, 이후 과정은 상기 제조예 1-(1) 과정과 동일하게 하여 제조하였다.
- [0063] 1-(3) 실리카 코어와 어븀을 포함하는 배위 고분자 셸 구조의 단일층 코어-셸 마이크로스피어(Silica@ErCP)의 제조
- [0064] $M(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (0.020 mmol, $M = Er^{3+}$)과 이소프탈산(Isophthalic acid, H_2IPA) (3.0 mg, 0.018 mmol)을 각각 1 mL의 N,N-디메틸포름아미드(DMF)에 녹여 배위 고분자 전구체 용액(coordination polymer solution)을 준비하였으며, 이후 과정은 상기 제조예 1-(1) 과정과 동일하게 하여 제조하였다.
- [0065] 제조예 2. 이중층 코어-셸 마이크로스피어(Silica@MCP@M²⁺)의 제조
- [0066] 이소프탈산(Isophthalic acid, H_2IPA) (1.0 mg, 0.006 mmol)과 $M(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (0.007 mmol, $M = Y^{3+}, Gd^{3+}$ or Er^{3+})를 각각 1 mL의 DMF에 녹여 배위 고분자 전구체 용액을 준비하였다.
- [0067] 상기 제조예 1-(1) 내지 1-(3)에서 제조한 단일층 코어-셸 마이크로스피어(1.0 mg)를 코어로 이용하여, 여기에 금속이온을 포함하는 DMF 용액을 넣고 초음파 분산기를 이용하여 약 30분간 분산시켜준 후, 유기 리간드를 포함하는 DMF 용액과 THF 1 mL를 추가로 혼합하여 최종 반응 혼합물을 만든다. 얻어진 혼합물을 140 °C 오일베스(oil bath)에서 20 분 동안 가열하였다. 이 과정에서 코어 입자인 단일층 코어-셸 마이크로스피어 상에 배위 고

분자 층의 형성이 관찰되었다.

[0068] 이후, 원심분리하여 침전되어 생성되는 Silica@MCP@M몫P를 재분산 및 원심분리 사이클을 통해서 DMF와 아세토니트릴로 수 차례 세척하였으며, 마지막 과정에서 밀도 차이에 의해서 나노 사이즈의 배위 고분자 입자(CPP)의 부산물로부터 수득하고자 하는 마이크로 크기의 코어-셸 입자(Silica@MCP@M몫P)를 분리하였다.

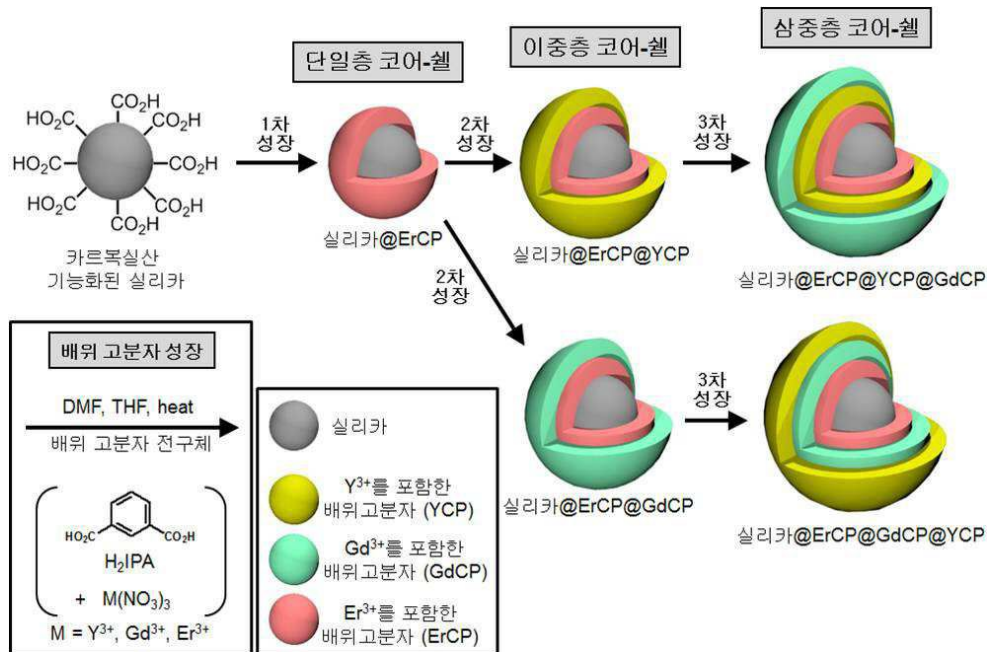
[0069] 상기와 같은 방법을 수행하면서, 상기 M과 M'의 조성을 바꾸어 가면서, Silica@ErCP@YCP, Silica@ErCP@GdCP, Silica@YCP@GdCP, Silica@YCP@ErCP 등의 이중층 코어-셸 마이크로스피어(Silica@MCP@M몫P)를 제조하였다.

[0070] 제조예 3. 삼중층 코어-셸 마이크로스피어의 제조

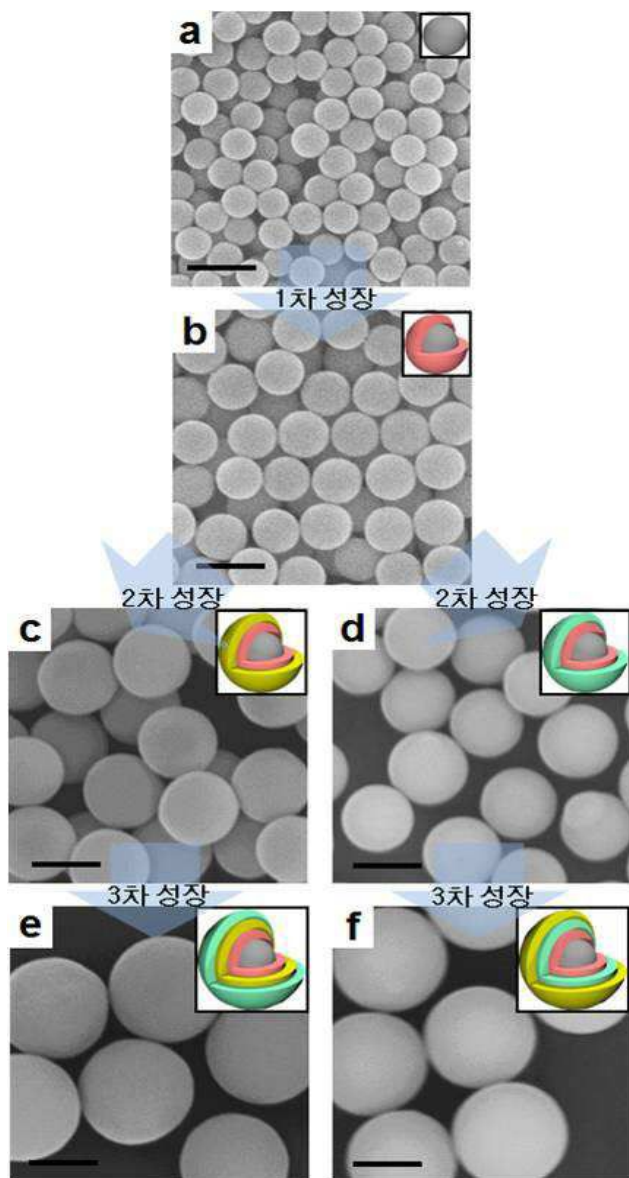
[0071] 삼중층 코어-셸 마이크로스피어(Silica@MCP@M몫P@M몫CP)는 상기 제조예 2에서 제조한 이중층 코어-셸 마이크로스피어를 코어로 하여 상기 제조예 2와 동일한 방법을 수행하여 제조하였다.

도면

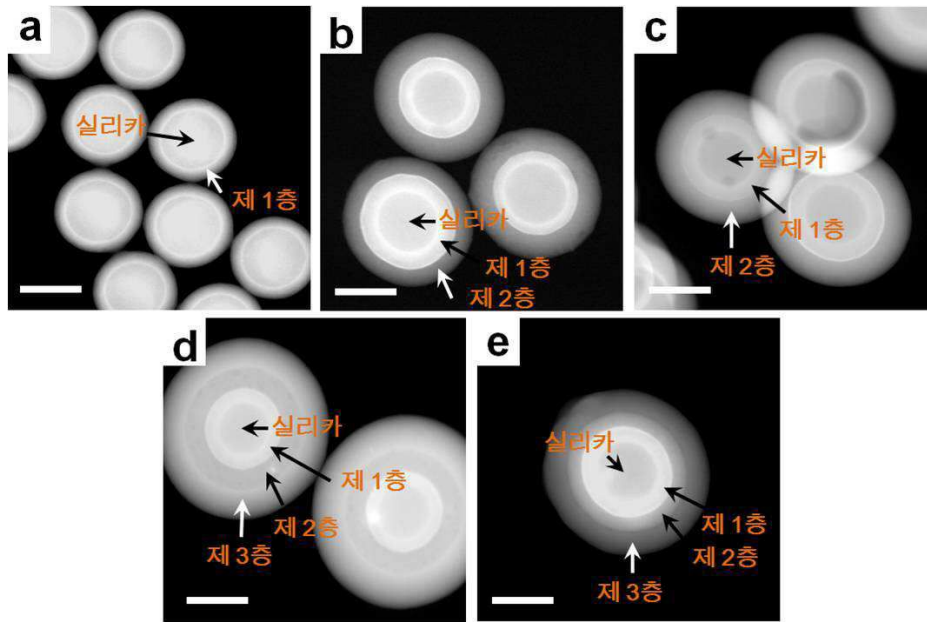
도면1



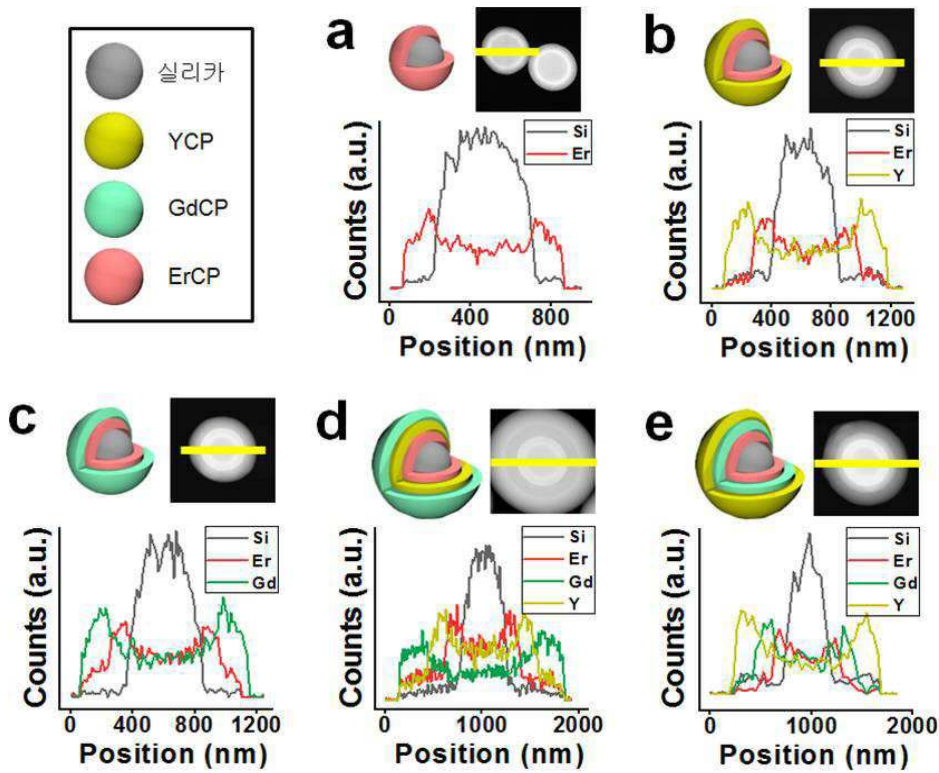
도면2



도면3



도면4



도면5

