(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0093958
(43) 공개일자 2016년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/00 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/00 (2013.01)
B01D 67/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0014909
(22) 출원일자 2015년01월30일
심사청구일자 2015년01월30일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
김진수
경기도 성남시 분당구 수내로 206, 305동 1302호 (수내동, 푸른마을 아파트)
김종학
서울특별시 양천구 목동로 212, 717동 906호 (목동, 목동신시가지아파트7단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
송인호, 민영준, 최관락

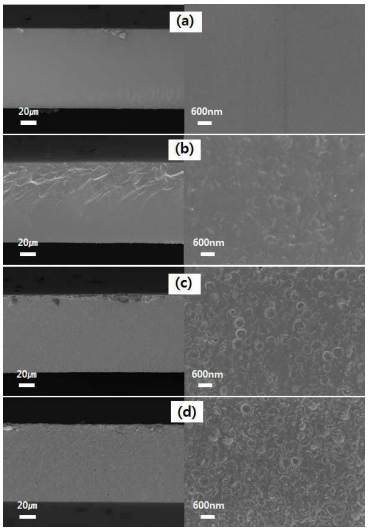
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **혼합 매트릭스 멤브레인 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

실시예는 혼합 매트릭스 멤브레인 및 그 제조 방법을 개시한다. 개시된 실시예에 따른 혼합 매트릭스 멤브레인은, 고분자 매트릭스; 및 중공(hollow) 금속-유기 구조체 필러를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도7



(52) CPC특허분류
B01D 69/00 (2013.01)
(72) 발명자
지원석
경기도 수원시 영통구 영통로 460, 306동 1601호 (영통동, 대우아파트)
황신영
인천광역시 남동구 만수서로 97-14, 3동 406호 (만수동, 신한아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013R1A2A2A01014540
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초연구사업
연구과제명 올레핀/파라핀 분리를 위한 Zeolitic imidazolate frameworks(ZIF) 분리막의 합성
기 여 율 1/1
주관기관 경희대학교산학협력단
연구기간 2013.06.01 ~ 2016.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

고분자 매트릭스; 및

중공(hollow) 금속-유기 구조체 필러를 포함하는 혼합 매트릭스 멤브레인.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

중공 금속-유기 구조체 필러는 중공 ZIF-8 나노입자 필러를 포함하는 혼합 매트릭스 멤브레인.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 고분자는 양친매성 그래프트 공중합체 매트릭스를 포함하는 혼합 매트릭스 멤브레인.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 양친매성 그래프트 공중합체는 PVC-g-POEM 그래프트 공중합체인 것을 특징으로 하는 혼합 매트릭스 멤브레인.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

중공 금속-유기 구조체 필러는 0wt% 초과 30wt% 이하로 포함된 것을 특징으로 하는 혼합 매트릭스 멤브레인.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 중공 금속-유기 구조체 필러는 구체(sphere)인 것을 특징으로 하는 혼합 매트릭스 멤브레인.

청구항 7

폴리스티렌 나노입자를 합성하는 단계;

상기 폴리스티렌 나노입자 표면에 ZIF-8를 용매열 코팅하여 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자를 형성하는 단계;

상기 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자에서 폴리스티렌 코어를 제거하여 중공 ZIF-8 나노입자를 형성하는 단계;

양친매성 그래프트 공중합체를 형성하는 단계; 및

상기 중공 ZIF-8 나노입자와 양친매성 그래프트 공중합체를 혼합하는 단계를 포함하는 혼합 매트릭스 멤브레인의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 양친매성 그래프트 공중합체를 형성하는 단계는,

폴리비닐 클로라이드와 폴리(옥시에틸렌 메타아크릴레이트)를 이용하여 PVC-g-POEM 그래프트 공중합체를 합성하

는 단계인 것을 특징으로 하는 혼합 매트릭스 멤브레인의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 ZIF-8은 아연 니트레이트 헥사하이드레이트 및 2-메틸이미다졸을 혼합하여 이루어진 것을 특징으로 하는 혼합 매트릭스 멤브레인의 제조 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자에서 폴리스티렌 코어를 제거하여 중공 ZIF-8 나노입자를 형성하는 단계는,

폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자를 N,N-디메틸포름아미드에 침지하여 폴리스티렌 코어를 제거하는 것을 특징으로 하는 혼합 매트릭스 멤브레인의 제조 방법.

청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 중공 ZIF-8 나노입자와 PVC-g-POEM 그래프트 공중합체를 혼합하는 단계는,

중공 ZIF-8 현탁액을 테트라하이드로퓨란 용액에서 초음파 처리하는 단계;

PVC-g-POEM 그래프트 공중합체를 첨가하여 중공 ZIF-8/PVC-g-POEM 용액을 형성하는 단계; 및

상기 중공 ZIF-8/PVC-g-POEM 용액의 용매를 증발시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합 매트릭스 멤브레인의 제조 방법.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 폴리스티렌 나노입자 표면에 ZIF-8를 용매열 코팅하여 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자를 형성하는 단계 이후에,

폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자의 표면에 ZIF-8 용매열 코팅을 반복하여 진행하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합 매트릭스 멤브레인의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 혼합 매트릭스 멤브레인 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 멤브레인을 기초로 한 기체 분리는 적은 자본과 운영 비용 및 최소한의 에너지가 요구되며, 조작이 용이하고, 친환경적이다. 이로 인해, 다양한 산업분야에서 멤브레인을 기초로 한 기체 분리의 중요성이 증가하고 있다. 특히, 고분자 멤브레인(polymeric membranes)은 수소 분리, 질소 회수, 산소 및 질소 농축 및 천연 가스 정제로 그 사용이 확대되고 있다. 하지만, 고분자 멤브레인은 여전히 투과도와 선택도 사이에서 전형적인 트레이드-오프(trade-off) 관계를 보이는 한계가 있다. 그러므로, 산업 분리 공정에서 대체할 수 있는 적합한 고성능의 멤브레인 소재를 개발할 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 실시예는 기체 분리 성능이 개선된 혼합 매트릭스 멤브레인 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 실시예는 금속-유기 구조체(metal-organic frameworks)를 함유하여 개선된 혼합 매트릭스 멤브레인 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0004] 상기와 같은 종래 기술의 과제를 해결하기 위한 실시예에 따른 혼합 매트릭스 멤브레인은, 고분자 매트릭스; 및 중공(hollow) 금속-유기 구조체 필러를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0005] 또한, 실시예에 따른 혼합 매트릭스 멤브레인의 제조 방법은, 균일한 구형의 폴리스티렌 나노입자(코어)를 합성하는 단계; 상기 폴리스티렌 코어 표면에 용매열 합성법을 통해 ZIF-8 결정입자 층(쉘)을 코팅하여 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자를 형성하는 단계; 상기 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자에서 폴리스티렌 코어를 제거하여 중공 ZIF-8 나노입자를 형성하는 단계; 양친매성 그래프트 공중합체를 형성하는 단계; 및 상기 중공 ZIF-8 나노입자와 양친매성 그래프트 공중합체를 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0006] 실시예에 따른 혼합 매트릭스 멤브레인은 양친매성 그래프트 공중합체와 중공 금속-유기 구조체를 포함하여 안정적이고, 기체 투과 및 분리 성능을 향상시키는 효과가 있다. 또한, 실시예에 따른 혼합 매트릭스 멤브레인은 필러의 기공 크기보다 작은 분자 크기를 갖는 기체와 상호작용이 증가하고, 중공 필러 내부에서 물질전달 저항이 감소되며, 확산도가 향상된다. 이로 인해, 예를 들면 CO_2와 같은 기체의 투과도를 급격하게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0007] 도 1은 폴리스티렌 나노입자 및 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자의 FE-SEM 이미지와 평균 입자 크기를 도시한 도면이다.

도 2는 중공 ZIF-8 나노입자의 FE-SEM 및 TEM 이미지를 도시한 도면이다.

도 3은 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자와 중공 ZIF-8 나노입자의 XRD 패턴을 도시한 도면이다.

도 4는 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자 및 중공 ZIF-8 나노입자의 N_2 흡착-탈착 등온선을 도시한 도면이다.

도 5는 중공 ZIF-8, PVC-g-POEM 그래프트 공중합체 및 10,20,30wt%로 중공 ZIF-8를 로딩한 PVC-g-POEM/중공 ZIF-8 혼합 매트릭스 멤브레인의 FT-IR 스펙트럼을 도시한 도면이다.

도 6은 중공 ZIF-8, PVC-g-POEM 그래프트 공중합체 및 10,20,30wt%로 중공 ZIF-8를 로딩한 PVC-g-POEM/중공 ZIF-8 혼합 매트릭스 멤브레인의 XRD 패턴을 도시한 도면이다.

도 7은 중공 ZIF-8을 0-30wt% 로딩한 PVC-g-POEM/중공 ZIF-8 혼합 매트릭스 멤브레인의 FE-SEM 이미지를 도시한 도면이다.

도 8은 PVC-g-POEM/중공 ZIF-8 혼합 매트릭스 멤브레인의 기체 분리 특성을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0009] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0010] 고분자 매트릭스 내에 분산된 무기 필러(filler)를 포함하는 혼합 매트릭스 멤브레인(mixed matrix membranes; MMMs)은 무기 재료의 우수한 기체 분리 특성과 고분자의 우수한 가공성의 조합으로 인해, 개선된 성능을 가질 수 있다. 상기 무기 필러는 무기 재료로 이루어진다. 상기 무기 재료는 제올라이트(zeolites), 탄소 나노 튜브

(carbon nanotubes), 메조포러스 물질(mesoporous materials) 및 금속-유기 구조체(metal-organic frameworks; MOFs)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으며, 무기 상(phase)으로 사용될 수 있다.

[0011] 이 중 금속-유기 구조체는 금속 이온 또는 클러스터(clusters)가 유기 리간드와 결합하여 형성한 결정성 미세기공 물질(microporous materials)이다. 즉, 상기 금속-유기 구조체는 금속 무기물과 유기물이 결합하면서 다공성 결정구조를 형성한다.

[0012] 금속-유기 구조체는 수착(sorption) 용량 및 기체에 대해 선택적인 친화성을 가진다. 또한, 금속-유기 구조체는 금속과 유기물의 다양한 조합이 가능하여, 높은 표면적을 가지고, 기공 크기를 조절할 수 있는 구조와 같은 고유한 특성을 갖는다.

[0013] 자세하게는, 금속-유기 구조체는 금속과 유기물의 복합체로써 다양한 금속과 유기물질을 조합하여 선택할 수 있어 탄력적으로 결정 구조를 형성할 수 있다. 또한, 이에 따라 원하는 기공 크기를 효과적으로 조절할 수 있으며, 기공의 면적 등을 제어할 수 있어 적합한 선택을 통해 촉매 및 촉매 담지체, 이온교환제, 흡착제, 분리막 재질 등으로 사용할 수 있다.

[0014] 특히, 이러한 탄력적인 기공 구조 제어 능력은 산업적으로 많이 사용하는 제올라이트를 보완할 수 있다. 즉, 상기 금속-유기 구조체는 기공 면적이 제올라이트와 비교하여 수배 내지 수십배 높아 물리적 흡착에 기반한 수소나 이산화탄소 흡착의 응용분야에 적용되기 유리한 장점이 있다.

[0015] 금속-유기 구조체의 일종인 제올리틱 이미다졸레이트 구조체(zeolitic imidazole frameworks; ZIFs, 이하, ZIF라 한다.)는 금속과 유기물 간의 복합체로 높은 구조 안정성을 갖는다. 이러한 ZIF는 일반적으로 아연 또는 코발트인 금속 노드(node) 및 유기 연결부(linkers)로써 이미다졸레이트(imidazolate) 또는 이미다졸레이트 유도체(imidazolate derivative) 리간드를 갖는다.

[0016] 이때, ZIF의 금속-이미다졸레이트-금속(metal-imidazolate-metal) 연결 각도는 제올라이트의 Si-O-Si 연결 각도와 유사하다. 예를 들면, 상기 ZIF의 금속-이미다졸레이트-금속(metal-imidazolate-metal) 연결 각도는 약 145° 일 수 있다.

[0017] 이로 인해, ZIF는 제올라이트와 유사한 결정구조를 포함한다. 따라서, ZIF는 금속과 이미다졸 간의 강한 결합을 바탕으로 기공 크기와 면적을 조절할 수 있으며, 구조적으로는 제올라이트와 비슷하여 안정적이고, 금속-유기 구조체 중에서 상대적으로 높은 응용성을 갖는다.

[0018] 특히, ZIF-8은 제올리틱 이미다졸레이트 구조체(ZIF) 중 하나로 초미세 다공도(ultra-microporosity)와 높은 열적 및 화학적 안정성을 가지고 있다. 이로 인해, ZIF-8은 혼합 매트릭스 멤브레인에 적합한 필러로 간주된다. 이러한, ZIF-8은 이산화탄소와 수소와 같은 기체 저장, 촉매 작용 및 기체 분리에서 적용될 수 있다. 이러한 ZIF-8은 약 3.4Å의 작은 기공(pore aperture)를 통해서 접근할 수 있는 약 11.6Å의 큰 기공(pore cavities)을 가질 수 있다.

[0019] ZIF-8을 기초로 한 혼합 매트릭스 멤브레인은 향상된 투과도를 보인다. 예를 들면, ZIF-8을 약 40%로 로딩하였을때, 기체 종류에 따라 투과도는 약 1.5 내지 3.7배 증가한다. 하지만, ZIF-8 로딩이 약 50%를 초과하는 경우, 투과도는 모든 기체에서 감소한다. 또한, 17 vol%의 ZIF-8을 포함하는 중공 섬유(hollow fiber) 멤브레인은 선택적 표피층(selective skin layer)에서 CO_2/N_2 기체쌍에 대한 투과도 및 투과선택도가 순수한 고분자와 비교하여 각각 약 86% 및 20%로 증가된다.

[0020] 고성능의 혼합 매트릭스 멤브레인을 생성하기 위해서는, 무기 필러/유기 매트릭스 및 응집이 없고 균일한 분포의 필러의 계면(interface) 제어가 중요하다. 계면 접착력의 부족과 강한 응집은 선택성에서 급격한 저하를 유도한다. 이때, 중공 구체(hollow spheres)를 사용하는 것은 기체 투과도를 개선할 뿐만 아니라 필러-고분자 연결 및 분산이 우수한 장점을 갖는다.

[0021] 따라서, 실시예에 따른 혼합 매트릭스 멤브레인은 고분자 및 중공(hollow) 금속-유기 구조체를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 고분자는 고분자 매트릭스로, 양친매성 그래프트 공중합체 매트릭스일 수 있다. 또한, 상기 중공 금속-유기 구조체는 중공 금속-유기 구조체 필러로, 바람직하게는 중공 ZIF-8 나노입자 필러일 수 있다.

[0022] 이때, 실시예에 따른 혼합 매트릭스 멤브레인은 중공(hollow) 금속-유기 구조체 구체를 가질 수 있으며, 상기 중공 금속-유기 구조체 구체는 중공 ZIF-8(H_ZIF-8) 구체(spheres)를 포함할 수 있다.

[0023] 중공 ZIF-8 구체는 두 단계를 거쳐 형성될 수 있다. 예를 들면, 균일한 크기를 가진 폴리스티렌(polystyrene)

코어 표면에 용매열 합성법으로 ZIF-8 쉘을 형성하여 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자를 형성하고, 폴리스티렌 코어의 선택적인 제거로 중공 ZIF-8 구체를 형성할 수 있다.

[0024] 중공 ZIF-8 구체는 원자 이동 라디칼 중합(atomic transfer radical polymerization; ATRP)을 통해 합성된 양친매성 그래프트 공중합체(amphiphilic graft copolymer)인 폴리(비닐 클로라이드)-g-폴리(옥시에틸렌 메타아크릴레이트)(poly(vinyl chloride)-g-poly(oxyethylene methacrylate; 이하, PVC-g-POEM이라 한다.)를 포함하는 혼합 매트릭스 멤브레인을 제조하는데 무기 필러로써 사용될 수 있다.

[0025] 이하, 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 하기 실험예는 본 발명을 예증하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 제한하고자 하는 것이 아니다. 즉, 본 발명의 실시예는 여러 가지 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실험예로 인하여 한정 해석되어서는 안 된다.

[0026] [실험예]

[0027] [폴리스티렌 나노입자의 합성]

[0028] 합성을 위해, 탈이온수(deionized water) 225ml를 둥근 바닥 플라스크에 부은 후, 80℃로 가열하였다. 이어서, 소듐 스티렌 설포네이트(sodium styrene sulfonate 98%) 0.015g, 소듐 바이카포네이트(sodium bicarbonate 98%) 0.125g, 스티렌(styrene 98%) 26.7g 및 과황화칼륨(potassium persulfate, 98%) 0.25g을 첨가하고, 전 반응 기간 동안 교반하면서 18 시간 동안 반응을 진행시켰다.

[0029] 폴리스티렌 콜로이드 나노입자는 계면활성제가 없는 유화 중합(sulfactant-free emulsion polymerization)을 통해 합성되었다. 또한, 폴리스티렌 콜로이드 나노입자는 추후 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자의 희생 코어(sacrifice core)로 사용되며, 중공 ZIF-8의 합성의 희생 코어 재료로 사용되었다.

[0030] 도 1a는 폴리스티렌 나노입자의 FE-SEM 이미지를 도시하였다. 도 1a를 참조하면, 폴리스티렌 콜로이드 나노입자는 거의 완벽하게 부드럽고 구형을 이루며, 평균 입자 크기는 약 570nm이었다.

[0031] [폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자와 중공 ZIF-8 나노입자의 합성]

[0032] 아연 니트레이트 헥사하이드레이트(zinc nitrate hexahydrate; $Zn(NO_3)_2.H_2O$, 98%) 0.12g 및 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole, 98%) 0.664g을 각각 32ml의 메탄올에 따로 용해시켰다. 상기 용액들을 합하고, 10분 동안 혼합한 후, 메탄올에 10wt%의 농도로 분산된 폴리스티렌 용액 2ml를 혼합된 용액에 첨가하고, 1분 동안 초음파 처리(sonification)를 진행하였다. 초음파 처리된 혼합물을 70℃로 가열된 오일 배스(oil bath)에서 10분 동안 용매열 처리하여 폴리스티렌 나노입자 표면에 ZIF-8 코팅을 수행하였다. 실온까지 자연 냉각시킨 후, 생성된 물질을 원심 분리(centrifugation)에 의해 회수하고, 메탄올로 수회 세척하였다. 최종 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자는 12시간 동안 70℃에서 건조하였다. ZIF-8 쉘 두께를 증가시키기 위해, 새로운 전구체 용액을 사용하여 용매열 코팅을 반복하였다.

[0033] 도 1b는 1차 쉘 코팅 후의 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자의 FE-SEM 이미지를 도시하고, 도 1c는 2차 쉘 코팅의 후의 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자의 FE-SEM 이미지를 도시하였다. 도 1b 및 도 1c를 참조하면, 용매열 코팅법은 폴리스티렌 나노입자 표면에 균일한 두께의 결정질 ZIF-8 쉘 층을 형성하며, 입자의 표면이 비교적 거칠게 되었다.

[0034] 도 1d는 코팅에 따른 입자 크기 분포를 도시하였다. 도 1d를 참조하면, 쉘 코팅이 진행될수록 나노입자의 크기가 증가함을 알 수 있었다. 쉘 코팅 전의 나노입자는 약 570±26nm의 크기를 갖고, 1차 쉘 코팅 후의 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자는 약 657±41nm의 크기를 갖고, 2차 쉘 코팅 후의 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자는 약 721±36nm의 크기를 가졌다. 즉, ZIF-8 쉘 두께는 1차 코팅 후 약 44nm를 갖고, 2차 코팅 후 약 76nm로 증가함을 알 수 있었다.

[0035] 중공 ZIF-8 나노입자를 합성하기 위해, 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자를 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide; DMF)에 침지하여 폴리스티렌 코어를 제거하고, 메탄올로 세척하였다. N,N-디메틸포름아미드에 침지 및 세정을 3 회 반복하였다. 최종 중공 ZIF-8 나노입자를 70℃에서 12시간 동안 건조하였다.

[0036] 도 2a는 1차 코팅된 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자로부터 폴리스티렌 코어를 제거한 중공 ZIF-8 나노입자의 FE-SEM 이미지를 도시하고, 도 2b 내지 도 2d는 2차 코팅된 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자로부터 폴리스티렌 코어를 제거한 중공 ZIF-8 나노입자를 도시하였다. 도 2b는 FE-SEM 이미지이고, 도 2c 및 도 2d는 TEM 이미지이다.

[0037] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 폴리스티렌 코어를 제거한 후에도 나노입자는 구형을 유지하고 있음을 알 수 있다. 또한, 1차 코팅으로부터 중공 ZIF-8 나노입자는 약 44nm의 쉘 두께를 갖고, 몇몇 깨진 중공 나노입자들이 발견되었다. 2차 코팅으로부터 중공 ZIF-8 나노입자의 쉘 두께는 약 76nm로 증가하고, 깨진 중공 ZIF-8 나노입자가 거의 생성되지 않았다.

[0038] 특히, 도 2c 및 도 2d를 참조하면, 나노입자의 크기와 두께에서 중공 ZIF-8 나노입자의 균일성을 확인할 수 있었다. 또한, 도 2d에서는 중공 ZIF-8 나노입자의 쉘 두께가 약 70nm인 것으로 측정되어, 평균적으로 2차 코팅 후 중공 ZIF-8 나노입자의 쉘 두께가 76nm로 계산함이 타당함을 확인할 수 있었다.

[0039] 도 3은 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자와 중공 ZIF-8 나노입자의 XRD 패턴을 도시하였다. 도 3을 참조하면, 모든 회절 피크는 ZIF-8의 결정학상 데이터로부터 시뮬레이션된 XRD 패턴과 잘 매칭되는 것을 알 수 있었다. 즉, ZIF-8 쉘 층이 잘 형성되었음을 확인할 수 있었다. ZIF-8의 피크 세기는 코팅 단계가 많아짐에 따라 증가하였으며, 쉘 두께가 증가하였음을 알 수 있었다. 또한, 중공 ZIF-8 나노입자의 XRD 패턴에서 폴리스티렌 코어 입자가 제거된 후에도 ZIF-8 결정상이 잘 유지되고 있음을 알 수 있었다.

[0040] 도 4는 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자와 중공 ZIF-8 나노입자의 N_2 흡착-탈착 등온선을 도시하였다. 도 4를 참조하면, 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자와 중공 ZIF-8 나노입자의 기공 특성은 77K에서 N_2 흡착-탈착 등온선을 통해 조사되었다. 모든 코어-쉘 및 중공 나노입자는 ZIF-8의 미세 기공 특성을 나타내는 Type-1 등온선 거동을 보였다. ZIF-8 쉘과 관련된 미세 기공의 존재로 인해 모든 샘플에서 N_2는 낮은 상대 압력에서 많은 양이 흡착되었다. 그러나 N_2 흡착은 코팅 단계와 코어 입자의 존재에 따라 다양해졌다. 코팅 단계가 증가함에 따라, N_2 흡착 용량은 더 두꺼워진 ZIF-8 층으로 인해 증가하였다. 또한, 코어 입자의 제거는 같은 ZIF-8 쉘 구조에서 입자의 낮은 밀도를 유도하고, 이로 인해 중공 ZIF-8 입자는 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자보다 높은 질량당 N_2 흡착 용량을 보였다.

[0041] BET 표면적은 한 번 코팅된 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자에서 444.3m^2/g이고, 두 번 코팅된 폴리스티렌/ZIF-8 코어-쉘 나노입자에서 738.2m^2/g이었다. 또한, 폴리스티렌 코어가 제거된 후, BET 표면적은 한 번 코팅된 중공 ZIF-8 나노입자에서 1376.2m^2/g이고, 두 번 코팅된 중공 ZIF-8 나노입자에서 1528.5m^2/g이었다.

[0042] [PVC-g-POEM 그래프트 공중합체의 합성]

[0043] PVC-g-POEM 그래프트 공중합체는 원자 이동 라디칼 중합 반응(ATRP)을 통해 합성하였다. 폴리비닐 클로라이드(poly(vinyl chloride); PVC, average M_w ~ 233,000, average M_n ~ 99,000) 6.0g을 250ml의 둥근 플라스크에서 50ml의 N-메틸 피롤리돈(N-methyl pyrrolidone; NMP)에 용해시켰다. 또한, 폴리(옥시에틸렌 메타아크릴레이트)(poly(oxyethylene methacrylate); POEM, M_n ~ 475 g/mol) 27g을 용액에 첨가하였다. 몇 시간 동안 교반한 후, 염화 구리 0.10g 및 1,1,4,7,10,10-헥사메틸트리에틸렌 테트라아민(1,1,4,7,10,10-hexamethyltriethylene tetramine; HMTETA, 99%) 0.23ml를 첨가하고, 둥근 플라스크를 고무 격막(septum)으로 밀봉하였다. N_2를 30분 동안 퍼징한 후, 반응 플라스크를 90℃에서 오일 배스에 침지하였다. 반응은 24 시간 동안 진행시켰다. 반응이 완료되었을 때, 용액을 냉각시켰다. 촉매를 제거하기 위해 활성 알루미나(Al_2O_3)를 포함한 컬럼(column)을 통해 용액을 통과시킨 후, 메탄올에 침전시켰다. 중합체는 모든 잔여물을 제거하기 위해 메탄올에서 반복하여 세척함으로써 정제하였다. 마지막으로, PVC-g-POEM 그래프트 공중합체를 24시간 동안 50℃에서 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0044] [혼합 매트릭스 멤브레인의 제조]

[0045] 중공 ZIF-8 입자를 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF) 용액에서 30분 동안 초음파 처리를 통해 중공 ZIF-8 입자가 분산된 현탁액(suspensions)을 제조하였다. PVC-g-POEM 그래프트 공중합체를 상기 용액에 첨가하고, 완전히 용해하기 위해 12시간 동안 격렬하게 교반하였다. 미세 분산 상태를 이루고, 기포를 제거하기 위해, 용액들의 혼합물에 추가로 5-10분 동안 초음파 처리하였다. 중공 ZIF-8/PVC-g-POEM 용액을 유리접시에 붓고, 용매의 증발 속도를 제어하기 위해 알루미늄 호일에 구멍을 뚫어 유리 접시를 덮었다. 멤브레인은 4 시간 동안 50℃에서 용매를 증발시킨 후 제작되었다. 멤브레인은 탈이온수에 침지하여 분리하고, 잔류 용매 및 물을 제거하기 위해 24시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0046] 중공 ZIF-8 나노입자의 로딩 양이 각각 0wt%, 10wt%, 20wt% 및 30wt%인 혼합 매트릭스 멤브레인을 준비하였다. 도 5는 중공 ZIF-8(H_ZIF-8) 나노입자, PVC-g-POEM 그래프트 공중합체(H_ZIF-8 0%) 및 10wt%, 20wt% 및 30wt%로 중공 ZIF-8 나노입자를 로딩한 PVC-g-POEM/중공 ZIF-8 혼합 매트릭스 멤브레인의 FT-IR 스펙트럼을 도시하였다. 도 6은 중공 ZIF-8 나노입자, PVC-g-POEM 그래프트 공중합체 및 10wt%, 20wt% 및 30wt%로 중공 ZIF-8 나노입자를 로딩한 PVC-g-POEM/중공 ZIF-8 혼합 매트릭스 멤브레인의 XRD 패턴을 도시하였다.

[0047] 도 5를 참조하면, 중공 ZIF-8 나노입자의 스펙트럼은 아연 금속 이온을 조정하는 이미다졸 유기 연결부의 흡수 결합(absorption bond)과 일치하는 600-1500 cm^{-1}의 파수(wavenumber)에서 여러 개의 피크를 보였다. 특히, 강한 C-N 흡수 결합이 ZIF-8을 나타내는 1146cm^{-1}에서 나타났으며, 중공 ZIF-8(H_ZIF-8) 나노입자의 로딩 양과 상관없이 PVC-g-POEM/중공 ZIF-8 혼합 매트릭스 멤브레인에 나타났다.

[0048] 게다가 Zn-N 연신 진동 모드(stretching vibration mode)에 의해 날카로운 피크가 421cm^{-1}에서 발견되었다. PVC-g-POEM 그래프트 공중합체는 POEM 사이드 체인의 카보닐 및 에테르 그룹에 기인하여 각각 1725 cm^{-1} 및 1099 cm^{-1}에서 강한 결합이 특정되었다. PVC-g-POEM 그래프트 공중합체와 중공 ZIF-8 나노입자의 결합으로 인해, POEM의 카보닐 및 에테르 결합은 각각 1725에서 1729cm^{-1}으로, 1099에서 1101cm^{-1}로 약간 높은 파수로 이동하였다. 이는 중공 ZIF-8 나노입자와 함께 이차적인 결합 상호작용(secondary bonding interactions)으로 인해 POEM의 카보닐 및 에테르 결합을 약화시키기 때문이다. 또한, 중공 ZIF-8 나노입자의 이미다졸 일부에서 구조적 결함은 POEM의 카보닐 및 에테르 그룹과 상호작용을 유도하는 활성점(active site)을 형성할 수 있다.

[0049] 도 6을 참조하면, PVC-g-POEM 그래프트 공중합체(H_ZIF-8 0%)는 회절각도 2Θ 중 20° 에서 최대값을 갖는 넓고 불규칙적인 패턴을 가지며, 결정화도가 부족함을 알 수 있었다. 중공 ZIF-8 나노입자는 5° 와 35° 사이에서 (002), (112), (022), (013), (222), (114), (233), (134) 및 (004) 플레인에 할당된 피크들로부터 ZIF-8 결정질 구조를 확인할 수 있었다. PVC-g-POEM/중공 ZIF-8 혼합 매트릭스 멤브레인은 중공 ZIF-8 나노입자와 피크 위치가 크게 다르지 않았다. 하지만, PVC-g-POEM의 양이 늘어남에 따라, 중공 ZIF-8의 결정 구조에 중합체 체인의 부분적인 침투로 인해 결정질 피크가 점차 넓어졌다. 따라서, ZIF-8 로딩이 증가할수록, PVC-g-POEM의 불규칙적 피크는 줄어들고, ZIF-8 특성 피크의 세기는 점차 커질 수 있다. 이는 혼합 매트릭스 멤브레인이 잘 혼합되었음을 의미한다.

[0050] 도 7은 중공 ZIF-8 나노입자를 0wt%, 10wt%, 20wt% 및 30wt% 로딩한 PVC-g-POEM/중공 ZIF-8 혼합 매트릭스 멤브레인의 FE-SEM 이미지의 단면을 도시하였다. 도 7a를 참조하면, 중공 ZIF-8을 0wt% 로딩한 PVC-g-POEM 그래프트 공중합체 멤브레인은 부드럽고 밀집한 단면 형태를 가진다. 도 7b 내지 도 7d는 각각 중공 ZIF-8나노입자를 10wt%, 20wt% 및 30wt% 로딩한 PVC-g-POEM/중공 ZIF-8 혼합 매트릭스 멤브레인의 FE-SEM 이미지를 알 수 있었다.

[0051] 도 7b 내지 도 7d를 참조하면, 그 함량과 관계없이 중공 ZIF-8 나노입자와 PVC-g-POEM 그래프트 공중합체 매트릭스는 명백한 계면 기공 또는 입자의 응집 없이 균일하게 혼합되었다. 필러와 고분자 매트릭스 사이의 양립가능성이 혼합 매트릭스 멤브레인에서 가장 중요한 바, 기체 투과 및 분리 특성이 효과적이기 위해서는 중공 ZIF-8 나노입자와 PVC-g-POEM 그래프트 공중합체 사이에 우수한 접착력이 필요하다. 이때, 강한 독립된 혼합 매트릭스 멤브레인을 위해서 중공 ZIF-8 나노입자의 최대 로딩 양은 약 30wt%이 바람직하다. 그 이상에서 혼합 매트릭스 멤브레인은 높은 진공 조건 하에서 작동하는 시차 기계에 설치되기에는 너무 불안정하였다. 즉, 실시예에 따른 혼합 매트릭스 멤브레인은 중공 ZIF-8 나노입자를 0wt% 초과 30wt% 이하로 로딩한 것이 바람직하다.

[0052] [기체 투과 측정]

[0053] 순수 가스 투과 특성은 Airrane Co. Ltd.(한국)에 의해 제공되는 일정 부피/변압 장치를 이용하여 측정하였다. 시스템에서의 누설율은 투과 실험을 시작하기 전후에 측정되었고, 다운스트림(downstream) 부피 내의 압력 증가는 투과율을 결정하기 위해 기록되었다. 기체 투과도는 고정된 다운스트림 부피 내에서 압력 증가의 정상 상태 속도로부터 산출하였다. 다운스트림 압력은 항상 2 torr 보다 낮았으며, 업스트림(upstream) 압력과 비교하여 매우 낮았다.

[0054] PVC-g-POEM 그래프트 공중합체 멤브레인과 PVC-g-POEM/중공 ZIF-8 혼합 매트릭스 멤브레인의 CO_2/CH_4 기체 분리 퍼포먼스는 35℃에서 시차 방법을 사용하여 순수 기체 투과로서 평가되었다. CO_2/CH_4 선택성과 CO_2 와 CH_4 기체

투과는 하기 표 1과 도 8에 요약되었다.

표 1

[0055]

중공 ZIF-8 로딩	$P(CH_4)$ (Barrer)	$P(CO_2)$ (Barrer)	$\alpha(CO_2/CH_4)$
0wt%	5.1	70.0	13.7
10wt%	13.9	170.1	12.2
20wt%	45.7	495.4	10.8
30wt%	55.5	623.0	11.2

[0056] PVC-g-POEM 그래프트 공중합체 멤브레인은 CO_2와 CH_4에서 각각 70.0 Barrer(1 Barrer = 1 × 10^{-10} cm^3(STP)·cm/cm^2·s·cmHg)과 5.1 Barrer의 투과도를 가졌다. 또한, CO_2/CH_4 선택도 값은 순수 가스에 대한 투과도로부터 13.7로 계산되었다. 예를 들면, 기체쌍 A와 B의 이상적인 선택도($\alpha_{A/B}$)는 P_A/P_B와 같다. POEM 사이드 체인의 극성 에테르 그룹(C-O-C)은 용해도와 투과도를 향상시키며, CO_2와 상호작용한다고 알려져 있다.

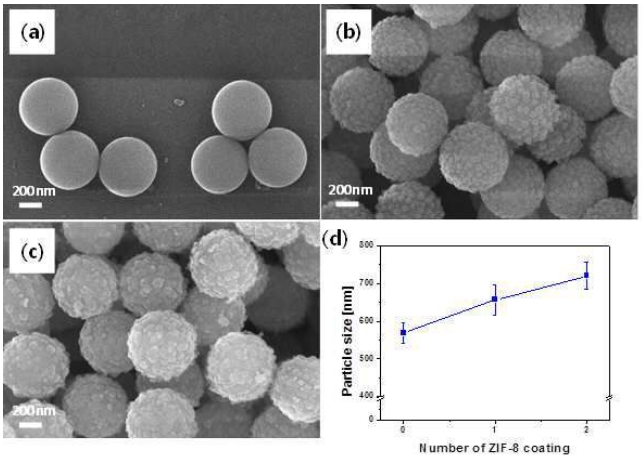
[0057] 중공 ZIF-8 30wt%를 로딩한 PVC-g-POEM은 CO_2 기체 투과도를 70.0 Barrer에서 623.0 Barrer로 약 8.9배 증가시켰다. 이는 ZIF-8의 작은 기공의 크기(3.4Å)보다 CO_2의 분자 크기(3.3Å)가 더 작아서 확산도를 향상시키기 때문이다. 또한, 증가한 상호작용으로 인해 용해도가 개선되고, 중공 ZIF-8의 이미다졸 유기 연결부로부터 아민 그룹이 CO_2 기체 투과도를 높일 수 있다. 비어있는 내측 길을 통한 더 빠른 Knudsen 확산을 감안하여, 중공 ZIF-8 나노입자의 빈 구조는 추가적으로 긍정적인 효과에 기여할 수 있다. 그러므로 중공 ZIF-8 금속-유기 필러와 PVC-g-POEM 그래프트 공중합체 매트릭스의 혼합은 우수한 접착력을 갖고 확산도 및 용해도를 개선하며, 높아진 CO_2 투과도를 얻을 수 있다.

[0058] 하지만, CO_2 투과도의 증가에도 불구하고, CH_4 투과도 역시 55.5 Barrer로 증가하며, CO_2/CH_4 선택도는 13.7에서 11.2로 줄어들 수 있다. 이는 ZIF-8이 이미다졸 그룹에 연결된 메틸 그룹이 회전하여 '링-오프닝' 구조로 일컬어지는 유연한 기공 구조를 포함하기 때문이다. 추가적으로 ZIF-8의 기공에 포획된 기체가 링-오프닝의 확대에 영향을 미칠 수 있다. CH_4의 분자 크기(3.8Å)는 ZIF-8의 기공 크기 보다 커서 링-오프닝 프로세스는 ZIF-8의 기공을 통한 CH_4의 확산에서 보통의 증가만 용납한다.

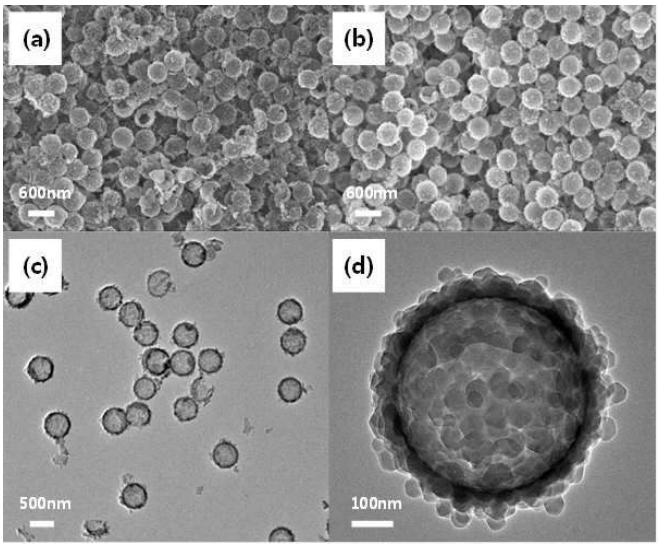
[0059] 이상에서 실시예를 중심으로 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐 본 발명을 한정하는 것이 아니며, 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 당업자라면 본 실시예의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변경 및 응용이 가능함을 알 수 있을 것이다. 또한, 이러한 변형과 응용에 관계된 차이점들은 첨부된 청구 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허 청구의 범위에 의해 정하여져야만 할 것이다.

도면

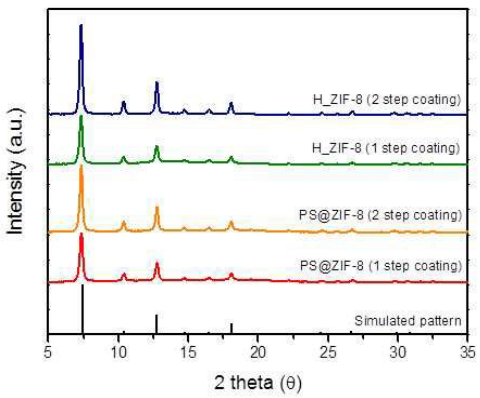
도면1



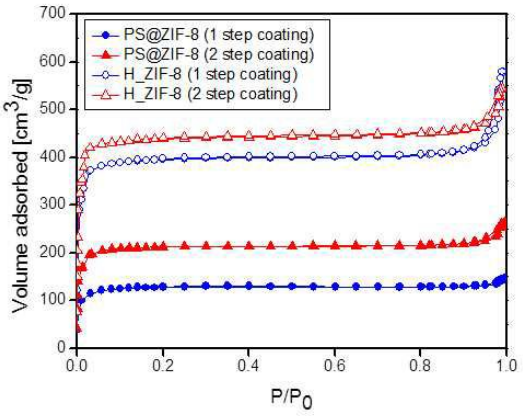
도면2



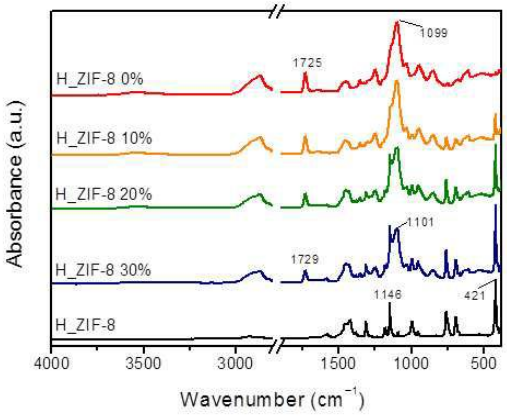
도면3



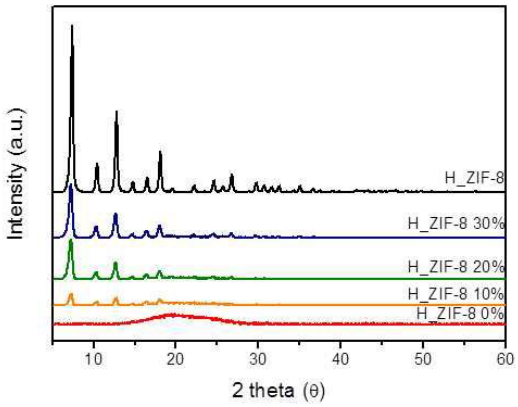
도면4


PS@ZIF-8 (1 step coating)
PS@ZIF-8 (2 step coating)
H_ZIF-8 (1 step coating)
H_ZIF-8 (2 step coating)
Volume adsorbed [cm3/g]
P/P0

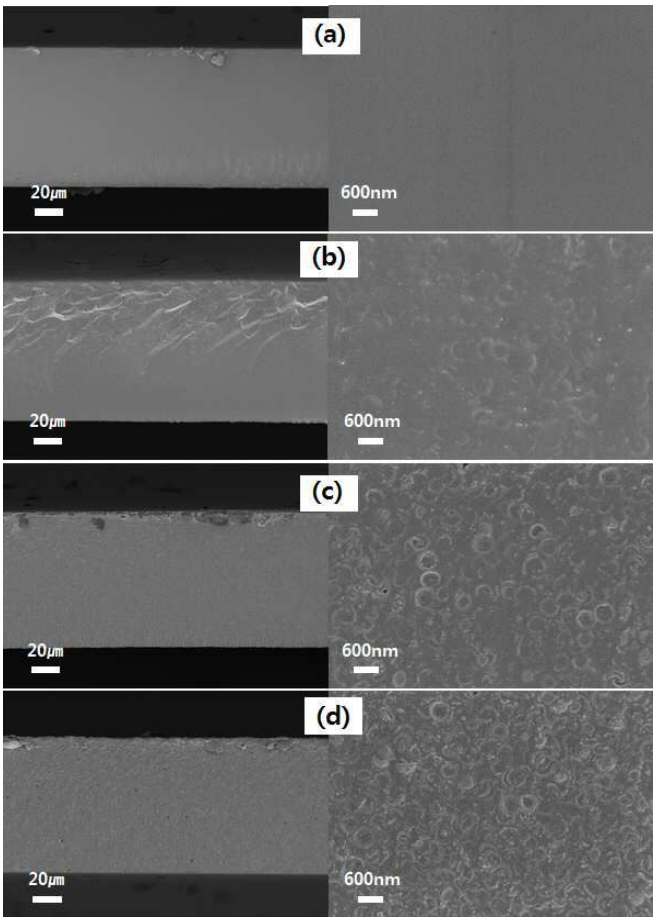
도면5


H_ZIF-8 0%
H_ZIF-8 10%
H_ZIF-8 20%
H_ZIF-8 30%
H_ZIF-8
1099
1725
1101
1729
1146
421
Absorbance (a.u.)
Wavenumber (cm-1)

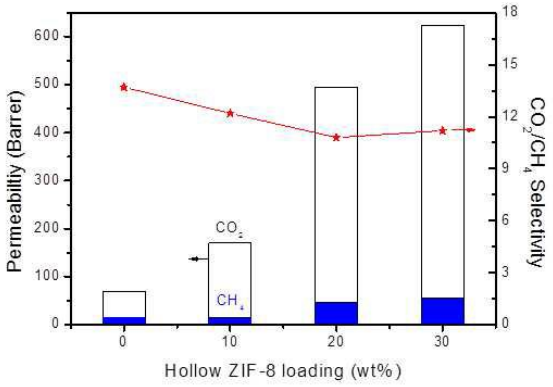
도면6


H_ZIF-8
H_ZIF-8 30%
H_ZIF-8 20%
H_ZIF-8 10%
H_ZIF-8 0%
Intensity (a.u.)
2 theta (θ)

도면7


(a)
20μm
600nm
(b)
20μm
600nm
(c)
20μm
600nm
(d)
20μm
600nm

도면8


Permeability (Barrer)
CO2/CH4 Selectivity
CO2
CH4
Hollow ZIF-8 loading (wt%)
0
100
200
300
400
500
600
0
3
6
9
12
15
18
0
10
20
30