



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년06월17일

(11) 등록번호 10-1631485

(24) 등록일자 2016년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/00 (2006.01) C01B 39/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01B 39/00 (2013.01)
C01B 39/50 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0038658

(22) 출원일자 2015년03월20일

심사청구일자 2015년03월20일

(56) 선행기술조사문헌

Cryst Eng Comm, 2012, 14, 492-498
Chemical Engineering Journal 228 (2013)
398-404
Chemical Engineering Journal 116 (2006)
115-121

(73) 특허권자

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

김진수

경기도 성남시 분당구 수내로 206, 305동 1302호 (수내동, 푸른마을)

임상혁

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동), 경희대학교국제캠퍼스 화학공학과 (사무실: 우정원 2274)

최한슬

서울특별시 구로구 시흥대로163길 17-5, 601호 (구로동, 허브빌)

(74) 대리인

특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 10 항

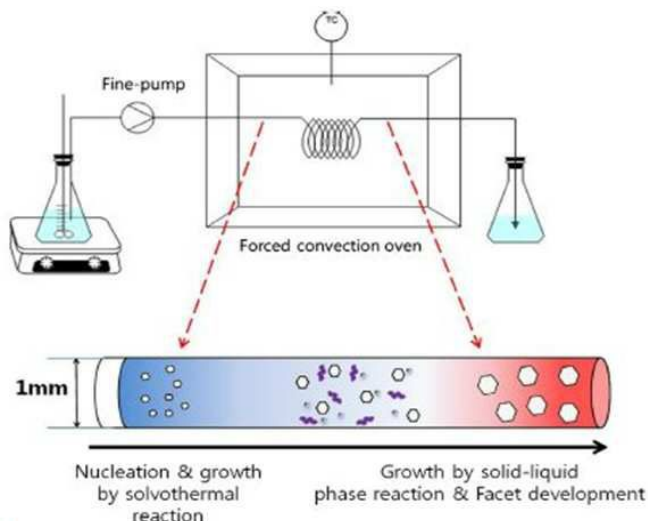
심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 ZIFs 나노입자의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 ZIFs(Zeolitic-Imidazolate Frameworks) 나노입자의 제조 방법에 있어서, (a) 아연염, 및 이미다졸 또는 이미다졸 유도체를 극성 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액을 튜브 반응기에 연속적으로 주입하는 단계; 및 (c) 상기 튜브 반응기를 상기 극성 용매의 끓는점보다 높은 온도로 가열하여 ZIFs 나노입자를 제조하는 단계;를 포함하는 ZIFs 나노입자의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2004/64 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013R1A2A2A01014540

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업 핵심연구지원사업

연구과제명 올레핀/파라핀 분리를 위한 Zeolitic imidazolate frameworks(ZIF) 분리막의 합성

기 여 율 1/2

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2016.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A5A1009799

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 경희대학교 국제캠퍼스

연구사업명 선도연구센터지원사업

연구과제명 결정 기능화 공정기술 센터

기 여 율 1/2

주관기관 경희대학교 국제캠퍼스

연구기간 2014.05.01 ~ 2018.02.28

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

ZIFs(Zeolitic-Imidazolate Frameworks) 나노입자의 제조 방법에 있어서,

- (a) 아연염, 및 이미다졸 또는 이미다졸 유도체를 극성 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 전구체 용액을 튜브 반응기에 연속적으로 주입하는 단계; 및
- (c) 상기 튜브 반응기를 상기 극성 용매의 끓는점보다 높은 온도로 가열하여 상기 극성 용매의 증기로 이루어진 운반 가스 및 씨드 입자를 생성하고, 상기 씨드 입자를 성장시키는 단계;를 포함하는 ZIFs 나노입자의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아연염이 질산아연(zinc nitrate), 아세트산아연(zinc acetate), 염화아연(zinc chloride), 황산아연(zinc sulfate), 브롬화아연(zinc bromide), 및 요오드화아연(zinc iodide)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 ZIFs 나노입자의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 이미다졸 또는 상기 이미다졸 유도체가 벤지미다졸(benzimidazole), 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 4-메틸이미다졸(4-methylimidazole), 2-메틸벤지미다졸(2-methylbenzimidazole), 2-니트로이미다졸(2-nitroimidazole), 5-니트로벤지미다졸(5-nitrobenzimidazole), 및 5-클로로벤지미다졸(5-chlorobenzimidazole)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 ZIFs 나노입자의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 극성 용매가 메탄올, 에탄올, 프로판올, iso-프로판올, tert-부탄올, n-부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 및 증류수로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 ZIFs 나노입자의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 아연염, 및 상기 이미다졸 또는 상기 이미다졸 유도체를 각각 1 : 2 내지 20의 몰 비로 용해시키는 것을 특징으로 하는 ZIFs 나노입자의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 튜브 반응기의 온도를 상기 극성 용매의 끓는점보다 30℃ 내지 300℃ 높은 온도로 가열하는 것을 특징으로 하는 ZIFs 나노입자의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 튜브 반응기가, 적어도 일부가 코일 형태인 튜브 및 상기 튜브의 주위를 폐쇄하는 하우징을 포함하는 것을 특징으로 하는 ZIFs 나노입자의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 튜브의 종횡비(L/D, aspect ratio)가 5,000 내지 200,000인 것을 특징으로 하는 ZIFs 나노입자의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 ZIFs 나노입자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 ZIFs 나노입자의 BET 비표면적이 $1,000\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $2,500\text{m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 ZIFs 나노입자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 ZIFs 나노입자의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 입도가 균일한 ZIFs 나노입자를 단시간 내에 대량으로 제조할 수 있는 ZIFs 나노입자의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 유기 구조체(Metal organic frameworks, MOFs)는 금속 이온 또는 그 클러스터에 유기 리간드가 결합된 혼성 유무기 물질이다. 일반적으로 MOFs는 균일한 크기의 공극 내에서 넓은 표면적과 가변성 공극 구조를 가지는 것으로 알려져 있다.

[0003] 이러한 MOFs의 일종인 제올라이트-이미다졸레이트 구조체(Zeolitic-imidazolate frameworks, ZIFs)는 아연, 코발트와 같은 금속 이온과 이미다졸레이트 리간드 또는 그 유도체 리간드를 포함한다. ZIFs는 높은 열량, 화학적 안정성, 및 넓은 표면적을 가지므로, 가스의 저장, 분리, 촉매, 화학 센서 등 산업 분야에 널리 적용되고 있다.

[0004] 종래의 ZIFs는 필요한 수준의 결정성과 다공성 네트워크를 형성하기 위해 장시간이 소요되는 소규모(small scale)의 열수법 또는 용매열 합성법으로 제조되었으나, 최근에는 ZIFs 입자를 대량으로 생산하기 위해 마이크로파 또는 초음파를 동원하거나, 전기적/기계적 방법을 결합하는 시도가 이어지고 있다. 또한, ZIFs 입자를 대

량으로 생산하기 위한 반응기를 재설계하는 방식의 접근도 이루어지고 있다.

[0005] 예를 들어, Faustini et al. 은 다양한 종류의 MOFs를 단시간 내에 연속적으로 합성할 수 있는 미세유체적 방법을 제안하였다 (M. Faustini et al. Microfluidic approach toward continuous and ultrafast synthesis of metal-organic framework crystals and hetero structures in confined microdroplets, *J. Am. Chem. Soc.* 135(2013) 14619-14626).

[0006] 다만, 이러한 시도 내지 접근은 최종 생성물인 ZIF-8 입자를 수득하는데 최소 수 시간이 소요되고, ZIF-8 입자의 수율과 선택도 또한 약 50% 수준에 불과하여 최근 증가하고 있는 ZIF-8 입자에 대한 수요를 충족시키기 어렵다는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 입도가 균일한 ZIFs 나노입자를 단시간 내에 대량으로 제조할 수 있는 ZIFs 나노입자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 일 측면은 ZIFs 나노입자의 제조 방법에 있어서, (a) 아연염, 및 이미다졸 또는 이미다졸 유도체를 극성 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액을 튜브 반응기에 연속적으로 주입하는 단계; 및 (c) 상기 튜브 반응기를 상기 극성 용매의 끓는점보다 높은 온도로 가열하여 ZIFs 나노입자를 제조하는 단계;를 포함하는 ZIFs 나노입자의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 아연염이 질산아연(zinc nitrate), 아세트산아연(zinc acetate), 염화아연(zinc chloride), 황산아연(zinc sulfate), 브롬화아연(zinc bromide), 및 요오드화아연(zinc iodide)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 이미다졸 또는 상기 이미다졸 유도체가 벤지미다졸(benzimidazole), 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 4-메틸이미다졸(4-methylimidazole), 2-메틸벤지미다졸(2-methylbenzimidazole), 2-니트로이미다졸(2-nitroimidazole), 5-니트로벤지미다졸(5-nitrobenzimidazole), 및 5-클로로벤지미다졸(5-chlorobenzimidazole)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 극성 용매가 메탄올, 에탄올, 프로판올, iso-프로판올, tert-부탄올, n-부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 및 증류수로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 아연염, 및 상기 이미다졸 또는 상기 이미다졸 유도체를 각각 1 : 2 내지 20의 몰 비로 용해시킬 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 튜브 반응기의 온도를 상기 극성 용매의 끓는점보다 30℃ 내지 300℃ 높은 온도로 가열할 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 튜브 반응기가, 적어도 일부가 코일 형태인 튜브 및 상기 튜브의 주위를 폐쇄하는 하우징을 포함할 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 튜브의 종횡비(L/D, aspect ratio)가 5,000 내지 200,000일 수 있다.

[0016] 또한, 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 다른 일 측면은 상기 방법으로 제조된 ZIFs 나노입자를 제공한다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 ZIFs 나노입자의 BET 비표면적이 1,000m²/g 내지 2,500m²/g일 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 ZIFs 나노입자의 제조 방법은, 연속식 튜브 반응기를 이용하고, 반응 온도를 일정 범위로 가열하여 전구체 용액 중 극성 용매를 급속히 기화시키고, 생성된 증기의 제트 흐름(jet stream)이 전구체 입자에 대한 캐리어(carrier)로 작용하도록 함으로써, 입도 분포가 균일한 결정성 ZIFs 나노입자를 단시간 내에 고수율로 연속 제조할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 연속식 튜브 반응기를 도식화한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 ZIF-8 입자의 크기와 형상을 반응 온도에 따라 관찰, 측정된 결과이다.
- 도 3과 도 4는 배치식 용매열 합성 반응기를 이용하여 제조된 ZIF-8 입자의 크기와 형상을 관찰, 측정된 결과이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 ZIF-8 입자의 크기와 형상을 전구체 용액의 유속에 따라 관찰, 측정된 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 ZIF-8 입자의 크기와 형상을 튜브 길이에 따라 관찰, 측정된 결과이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 ZIFs 나노입자의 가스 흡착 성능에 대한 실험 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0022] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0023] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0024] ZIFs 나노입자의 제조방법
- [0025] 본 발명의 일 측면은 ZIFs 나노입자의 제조 방법에 있어서, (a) 아연염, 및 이미다졸 또는 이미다졸 유도체를 극성 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액을 튜브 반응기에 연속적으로 주입하는 단계; 및 (c) 상기 튜브 반응기를 상기 극성 용매의 끓는점보다 높은 온도로 가열하여 ZIFs 나노입자를 제조하는 단계;를 포함하는 ZIFs 나노입자의 제조 방법을 제공한다.
- [0026] 상기 (a) 단계에서 상기 아연염이 질산아연(zinc nitrate), 아세트산아연(zinc acetate), 염화아연(zinc chloride), 황산아연(zinc sulfate), 브롬화아연(zinc bromide), 및 요오드화아연(zinc iodide)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는, 질산아연일 수 있으며, 더 바람직하게는, 질산아연수화물(zinc nitrate hexahydrate; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 또한, 상기 이미다졸 또는 상기 이미다졸 유도체가 벤지미다졸(benzimidazole), 2-메틸이미다졸(2-

methylimidazole), 4-메틸이미다졸(4-methylimidazole), 2-메틸벤지미다졸(2-methylbenzimidazole), 2-니트로 이미다졸(2-nitroimidazole), 5-니트로벤지미다졸(5-nitrobenzimidazole), 및 5-클로로벤지미다졸(5-chlorobenzimidazole)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는, 메틸이미다졸일 수 있고, 더 바람직하게는, 2-메틸이미다졸일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0028] 상기 아연염과 상기 이미다졸(또는 그 유도체, 이하 동일함)을 극성 용매에 동시에 용해시켜 전구체 용액을 제조할 수 있으나, ZIFs 나노입자의 전구체인 씨드(seed) 입자가 신속히 생성될 수 있도록 아연염과 이미다졸을 각각의 극성 용매에 별도로 용해시켜 용액을 제조한 후, 이들을 상호 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 것이 바람직하다.

[0029] 또한, 상기 질산염과 상기 이미다졸을 각각 1 : 2 내지 20의 몰 비로 혼합할 수 있다. 상기 질산염에 대한 상기 이미다졸의 투여량이 상기 범위를 벗어나면 상기 전구체 용액 중에 반응물이 잔류하여 씨드(seed) 입자 자체의 수율이 저하될 수 있고, 이에 따라 ZIFs 나노입자의 수율도 저하될 수 있다.

[0030] 한편, 상기 극성 용매가 메탄올, 에탄올, 프로판올, iso-프로판올, tert-부탄올, n-부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 및 증류수로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는, 상업적 구득 용이성과 용질과의 친화도를 고려하여 알코올계 용매인 메탄올, 에탄올, iso-프로판올, tert-부탄올, 또는 n-부탄올일 수 있으며, 필요에 따라 이들 중 2 이상이 혼합된 혼합 용매를 사용할 수도 있다.

[0031] 특히, 메탄올은 아연염과 이미다졸이 모두 용해될 수 있으며, 끓는점이 약 65℃로서 반응기를 과도하게 가열하지 않고도 기화시킬 수 있으므로 후술할 용매의 증기 제트 흐름을 용이하게 생성할 수 있다.

[0032] 상기 (b) 단계에서 피스톤 펌프를 이용하여 튜브 반응기, 구체적으로, 튜브 반응기의 유입부에 상기 전구체 용액을 연속적으로 주입함으로써, 상기 ZIFs 나노입자를 연속적으로 제조할 수 있다. 상기 피스톤 펌프는 씨드 입자를 운반하는 극성 용매의 증기 제트 흐름(jet stream)을 튜브 반응기의 후단부까지 유지시켜 액상의 생성물을 외부로 유출시키는 역할을 수행할 수도 있다.

[0033] 또한, 상기 피스톤 펌프는 상기 전구체 용액을 1.5mL/min 이하의 유속으로 주입하도록 조절될 수 있다. 상기 전구체 용액의 주입 유속이 1.5mL/min 초과이면 극성 용매의 증기 제트 흐름이 생성되기 어렵고 전구체 용액의 반응 시간 또는 체류 시간이 단축되어 ZIFs 나노입자의 결정성과 입도 분포의 균일성이 현저히 저하될 수 있다.

[0034] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 연속식 튜브 반응기를 도식화한 것이다. 도 1을 참조하면, 상기 튜브 반응기는, 적어도 일부가 코일 형태인 튜브 및 상기 튜브의 주위를 폐쇄하는 하우징을 포함할 수 있다.

[0035] 상기 튜브는 상기 하우징 내부, 바람직하게는, 하우징의 중앙부에서 코일 형태로 권취될 수 있고, 이외의 부분에서는 곧게 펴지거나 타 구성과 연결시키기 위해 절곡될 수 있다. 특히, 상기 튜브 중 하우징의 중앙부에서 코일 형태로 권취된 부분은 이외의 부분에 비해 단위 부피당 표면적이 넓어 열 전달 효율이 우수하고 반응물의 체류 시간을 최대화할 수 있다.

[0036] 상기 튜브의 재질은 테플론(polytetrafluoroethylene; PTFE)일 수 있고, 그 종횡비(L/D, aspect ratio)가 5,000 내지 200,000일 수 있다. 예를 들어, 상기 튜브의 내경이 1mm이면 그 길이가 5m 내지 200m일 수 있고, 10mm이면 그 길이가 50m 내지 2000m일 수 있다. 상기 튜브의 종횡비가 5,000 미만이면 전구체 용액의 반응 시간 또는 체류 시간이 단축되어 ZIFs 나노입자의 결정성이 현저히 저하될 수 있고, 200,000 초과이면 ZIFs 나노입자의 결정성과 균일성이 향상될 수 있는 반면에 체류 시간이 튜브의 길이에 비례하여 증가하기 때문에 생산성과 수율이 저하될 수 있다.

[0037] 한편, 상기 하우징은 내부가 비어 있는 오븐(oven), 또는 내부가 열 전달 매질로 채워진 베스(bath), 예를 들어, 오일 베스(oil bath)일 수 있고, 그 외부에는 상기 하우징 내부의 온도를 필요한 범위로 가열, 유지, 냉각시킬 수 있는 온도 조절기가 구비될 수 있다.

[0038] 상기 (c) 단계에서 상기 튜브 반응기를 상기 극성 용매의 끓는점보다 높은 온도로 가열할 수 있다. 상기 튜브 반응기를 상기 범위의 온도로 가열하는 경우, 상기 전구체 용액 중의 상기 극성 용매가 급속 기화되어 튜브 내부에 증기의 제트 흐름(jet stream)이 생성될 수 있다. 구체적으로, 상기 (c) 단계에서 상기 튜브 반응기의 온도를 상기 극성 용매의 끓는점보다 30℃ 내지 300℃ 높은 온도로 가열할 수 있다. 상기 튜브 반응기의 가열 온도가 상기 범위 미만이면 용매 증기의 제트 흐름이 생성되기 어렵고, 상기 범위 초과이면 용매를 급속 기화시킬 수 있는 반면에 ZIFs 나노입자의 결정성이 저하될 수 있다.

- [0039] 상기 튜브 반응기에 대한 가열은 극성 용매의 끓는점 미만의 온도까지 가열하는 제1 가열 단계, 극성 용매의 끓는점보다 높은 온도, 구체적으로, 극성 용매의 끓는점+30℃ 이상의 온도로 가열하는 제2 가열 단계로 구성될 수 있고, 상기 제1 내지 제2 가열 단계가 임의의 중단없이 연속적으로 수행될 수 있다.
- [0040] 먼저, 제1 가열 단계에서 용매열 합성 반응을 통해 상기 전구체 용액으로부터 전구체 또는 씨드 입자가 생성될 수 있고, 상기 제2 가열 단계에서는 전구체 또는 씨드 입자의 생성이 지속되는 가운데 극성 용매의 기화가 개시되고, 기화된 극성 용매의 증기가 제트 흐름을 형성하여 전구체 또는 씨드 입자와 반응물을 튜브 반응기의 후단 부까지 운반하면서 상기 전구체 또는 씨드 입자를 ZIFs 나노입자로 성장시킬 수 있다.
- [0041] 또한, 상기 튜브 반응기의 온도는 상기 (a) 단계에서 사용되는 극성 용매의 종류에 따라 상이하게 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 극성 용매가 메탄올(끓는점: 64.7℃)인 경우에 상기 튜브 반응기의 온도를 약 95℃ 이상으로, 바람직하게는, 약 95℃ 내지 365℃로 조절할 수 있다.
- [0042] ZIFs 나노입자
- [0043] 본 발명의 다른 일 측면은 상기 방법으로 제조된 ZIFs 나노입자를 제공한다. 상기 ZIFs 나노입자는 미세공극을 구비하여 표면적이 넓기 때문에 에탄, 에틸렌, 이산화탄소와 같은 기체 물질에 대한 흡착제로 적용될 수 있으며, 특히, 탄소계 혼합물 중 불순물인 질소 성분을 제거하여 고순도 탄화수소를 생산하는데 사용될 수 있다. 상기 ZIFs 나노입자의 BET 비표면적은 1,000m²/g 내지 2,500m²/g일 수 있다. 실제 상기 ZIFs 나노입자의 BET 비표면적은 1,800m²/g 내지 2,500m²/g으로 계산값인 1,781m²/g 또는 1,630m²/g에 비해 더 크게 측정되었다.
- [0044] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 ZIFs 나노입자의 가스 흡착 성능에 대한 실험 결과를 나타낸다. 특히, 도 7(b)를 참조하면, 에탄, 에틸렌, 이산화탄소, 질소의 순으로 흡착량이 감소함을 알 수 있다.
- [0045] 이하 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0046] 실시예 1
- [0047] 질산아연수화물(zinc nitrate hexahydrate, Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, 98%, Sigma-Aldrich) 0.15g 과 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole, 2-MeIm, 98%, Sigma-Aldrich) 0.33g을 각각 메탄올(끓는점: 64.7℃) 50ml에 용해시켰다. 두 용액을 10분 간 혼합하여 ZIF-8입자의 전구체 용액을 제조하였다.
- [0048] 상기 전구체 용액을 유속 가변 피스톤 펌프를 사용하여 튜브 반응기에 연속적으로 주입하였고, 상기 튜브 반응기의 후단에서 유출되는 액상 생성물을 회수하였다. 회수된 액상 생성물을 원심분리한(4000rpm, 30분) 후, 메탄올로 3회 세척하고 60℃에서 충분히 건조시켜 ZIF-8 입자를 수득하였다.
- [0049] 이 때, 튜브 내경, 튜브 길이, 반응 온도, 및 전구체 용액의 유속을 각각 1mm, 20m, 150℃, 및 1.5mL/min으로 설정하였다.
- [0050] 비교예 1
- [0051] 실시예 1과 동일한 전구체 용액을 사용하되, 150℃에서 배치식 용매열 합성 반응기를 사용하여 ZIF-8 입자를 수득하였다.
- [0052] 실험예 1: 증기 제트 흐름을 이용한 ZIF-8 입자의 제조
- [0053] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따른 ZIF-8 입자의 제조 시간, 수율(yield), 및 전환율(conversion)을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0054]

	실시예 1	비교예 1
제조 시간	20분	8시간
수율 (%)	59.7	56.1
전환율 (%)	79.6	56.1

[0055]

표 1을 참조하면, 비교예 1에 비해 실시예 1의 제조 시간이 단축되고, 수율과 전환율이 향상되었음을 알 수 있다. 특히, 실시예 1의 전환율이 비교예 1에 비해 약 50% 향상된 것으로 나타나, 연속식 반응기를 도입함으로써 ZIF-8 입자의 제조 효율이 크게 향상되었음을 알 수 있다.

[0056]

또한, 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 ZIF-8 입자의 형상과 크기를 Field-emission scanning electron microscopy(FE-SEM; Leo-Supra 55, Carl Zeiss STM, Germany)로 측정, 관찰하여 그 결과를 도 2(b), 도 3, 및 도 4에 나타내었다. 이하, 이와 동일한 기기를 사용하여 제조된 ZIF-8 입자의 형상과 크기를 측정하였다.

[0057]

도 2(b) 내지 도 4를 참조하면, 비교예 1에 비해 실시예 1에 따라 제조된 ZIF-8 입자의 결정성이 우수하고 입도 분포가 균일하였다. 특히, 도 3과 도 4를 참조하면, 비교예 1에 따라 ZIF-8을 제조하는 경우에도 반응 시간이 증가할수록 ZIF-8 입자의 결정성이 개선된 반면에, 반응 시간이 8시간을 초과하여도 입도가 일정 범위로 수렴하지 않고 지속적으로 증가하여 입도 분포가 불균일하였다.

[0058]

상기 실험예 1을 통해 통상의 배치식 용매열 합성으로는 뚜렷한 결정면을 가진 ZIF-8 입자를 단시간 내에 제조하는데 한계가 있으나, 반응 온도를 전구체 용액 중 용매의 끓는점(메탄올, 64.7℃)을 초과하여 승온함에 따라 급속히 기화된 용매가 튜브 내 전구체 입자에 대해 캐리어(carrier)로 작용하는, 이른바 제트 흐름(jet stream)이 생성된 경우에는 입도 분포가 균일한 결정성 ZIF-8 입자가 고수율로 연속 제조될 수 있음을 알 수 있다.

[0059]

실시예 2

[0060]

전구체 용액의 유속과 반응 온도를 각각 1.0mL/min와 120℃로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 ZIF-8 입자를 수득하였다.

[0061]

실시예 3

[0062]

전구체 용액의 유속을 1.5mL/min으로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 ZIF-8 입자를 수득하였다.

[0063]

비교예 2

[0064]

전구체 용액의 유속을 2.0mL/min으로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 ZIF-8 입자를 수득하였다.

[0065]

실험예 2: 전구체 용액의 유속 변화에 따른 ZIF-8 입자의 크기와 형태

[0066]

상기 비교예 2, 및 실시예 3, 2에 따라 제조된 ZIF-8 입자의 크기와 형태를 측정, 관찰하여 그 결과를 각각 도 5(a) 내지 도 5(c)에 나타내었다.

[0067]

도 5(a) 내지 도 5(c)를 참조하면, 전구체 용액의 유속이 감소하여 1.5mL/min 이하인 실시예 3, 2의 경우, 비교예 2에 비해 수득되는 ZIF-8 입자의 입도가 커지고 그 계면이 더 뚜렷해짐을 알 수 있다. 또한, 상기 결과를 종합한 도 5(d)를 참조하면, 모든 경우에 ZIF-8 입자가 결정성을 보이나, 전구체 용액의 유속이 2.0mL/min인 비교예 2에 비해, 실시예 2, 3의 경우에 상대적으로 주 피크의 반가폭(full width at half maximum)이 좁아져 입

자 크기가 커지는 것으로 나타났다.

[0068] 한편, 상기 실시예 2, 3, 및 비교예 2의 반응 조건을 변수로 하여 하기 수학적 식 1로 표시되는 셰러 방정식 (Scherrer equation)을 통해 얻어지는 ZIF-8 입자의 입도에 대한 계산값은 각각 ~80, ~70, ~30 nm이며, 이는 각각 실험을 통해 제조된 ZIF-8 입자의 입도를 관찰하여 얻은 측정값과 유사한 경향을 가짐을 확인하였다.

[0069] <수학적 식 1>

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}$$

[0070]

[0071] 상기 수학적 식 1에서, t는 나노결정 크기(nm), λ 는 X-ray 파장(0.154nm), B는 반가폭(라디안)이다.

[0072] 실시예 4

[0073] 반응 온도를 180℃로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 ZIF-8 입자를 수득하였다.

[0074] 비교예 3

[0075] 반응 온도를 90℃로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 ZIF-8 입자를 수득하였다.

[0076] 실험예 3: 반응 온도 변화에 따른 ZIF-8 입자 크기와 형태

[0077] 상기 비교예 3, 및 실시예 1, 4에 따라 제조된 ZIF-8 입자의 크기와 형태를 측정, 관찰하여 그 결과를 각각 도 2(a) 내지 도 2(c)에 나타내었고, 상기 실시예 1, 3, 4에 따라 제조된 ZIF-8 입자의 크기 분포를 도 2(d)에 나타내었다.

[0078] 도 2(a) 내지 도 2(c)를 참조하면, 반응 온도가 90℃로서 용매인 메탄올의 끓는점(64.7℃)+30℃ 미만인 비교예 3의 경우 ZIF-8 입자가 불규칙적으로 상호 응집되어 결정성이 저하되고 입도 분포의 균일성이 현저히 저하된 반면에(도 2(a)), 반응 온도가 150℃, 180℃로서 메탄올의 끓는점+30℃ 초과인 실시예 1, 4의 경우에는 입자의 결정성과 입도 분포의 균일성이 현저히 개선되었음을 확인하였다(도 2(b) 및 도 2(c)). 또한, 도 2(d)를 참조하면, 반응 온도가 메탄올의 끓는점+30℃ 초과인 범위에서 온도가 120℃(실시예 3), 150℃(실시예 1), 180℃(실시예 4)로 증가할수록 제조된 ZIF-8 입자의 크기가 각각 약 115nm, 76nm, 35nm로 작아지며, 그 분포 또한 상기 크기를 기준으로 각각 약 ± 27 nm, ± 14 nm, ± 14 nm로 균일해짐을 알 수 있다.

[0079] 실시예 5

[0080] 튜브 길이를 5m로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 ZIF-8 입자를 수득하였다.

[0081] 비교예 4

[0082] 튜브 길이를 3m로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 ZIF-8 입자를 수득하였다.

[0083] 비교예 5

[0084] 튜브 길이를 1m로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 ZIF-8 입자를 수득하였다.

[0085] 실험예 4: 튜브 길이에 따른 ZIF-8 입자의 크기와 형태

[0086] 상기 실시예 5, 및 비교예 4, 5에 따라 제조된 ZIF-8 입자의 크기와 형태를 측정, 관찰하여 그 결과를 도 6에 나타내었다.

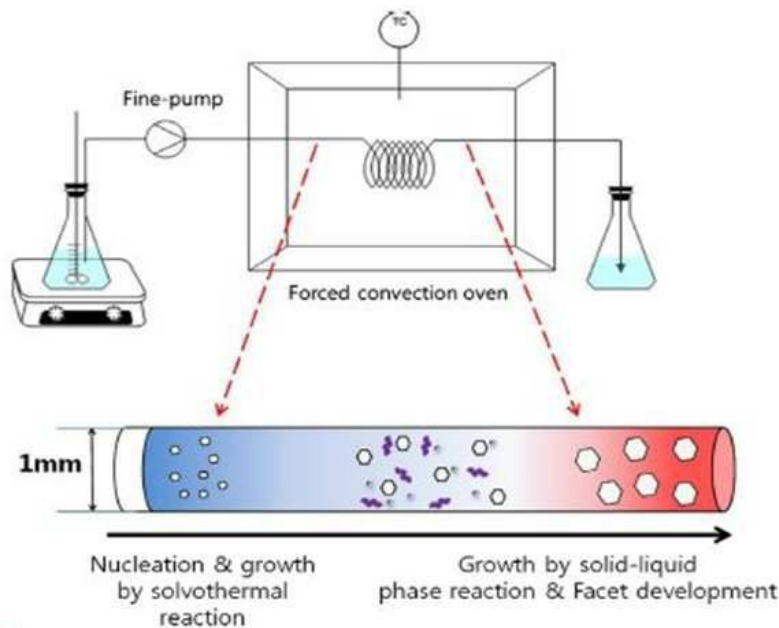
[0087] 도 6(a) 내지 도 6(c)를 참조하면, 튜브 길이가 1m, 3m, 5m로 길어질수록 ZIF-8 입자의 성장이 더 현저하게 나타나고, 입자의 결정성이 개선됨을 알 수 있다. 다만, 상기 결과를 종합한 도 6(d)를 참조하면, 튜브 길이가 5m 미만인 경우에 입도가 일정 범위로 수렴하지 않고 지속적으로 증가하여 입도 분포가 불균일한 반면에, 튜브 길이가 5m 이상인 구간부터 입도가 약 70nm 내지 80nm 수준으로 수렴하여 입도 분포의 균일성이 개선되었음을 확인하였다.

[0088] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

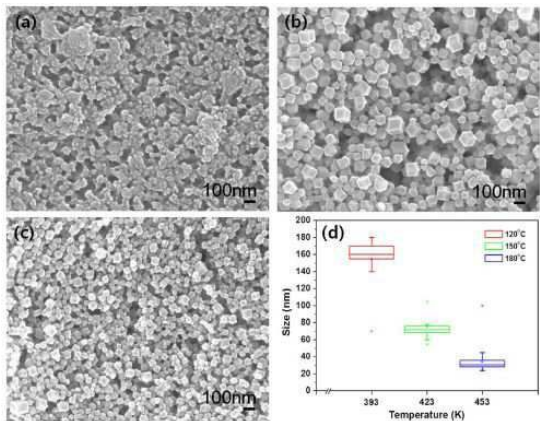
[0089] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

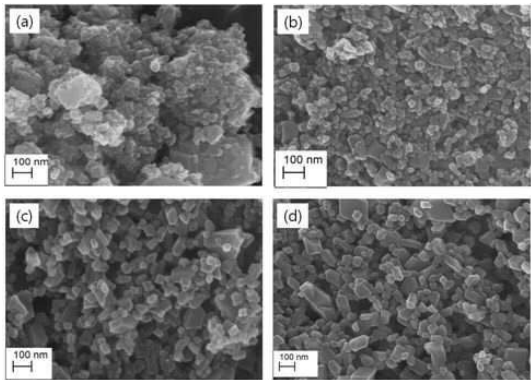
도면1



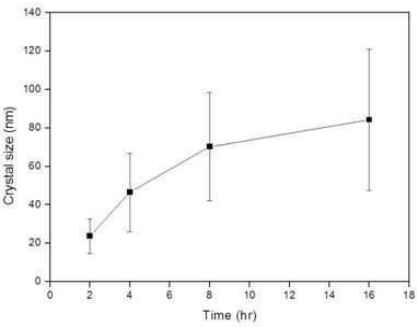
도면2



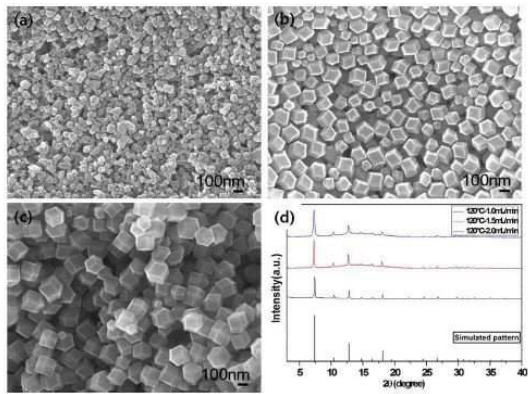
도면3



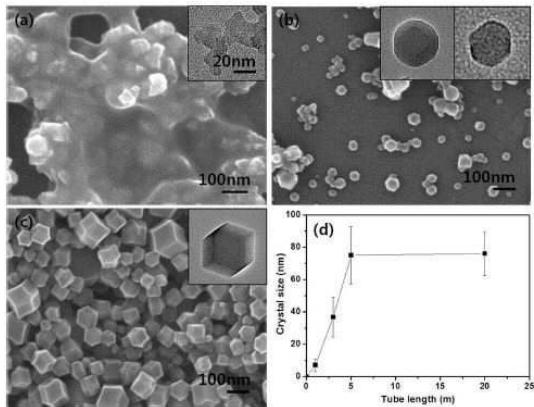
도면4



도면5



도면6



도면7

