



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0054768
(43) 공개일자 2020년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/02 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/028 (2013.01)
B01D 53/228 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0138471
(22) 출원일자 2018년11월12일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
이중석
서울특별시 마포구 백범로 35, CY관 414호 (신수동, 서강대학교)
조계용
서울특별시 마포구 백범로 35, CY관 305호 (신수동, 서강대학교)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
인비전 특허법인

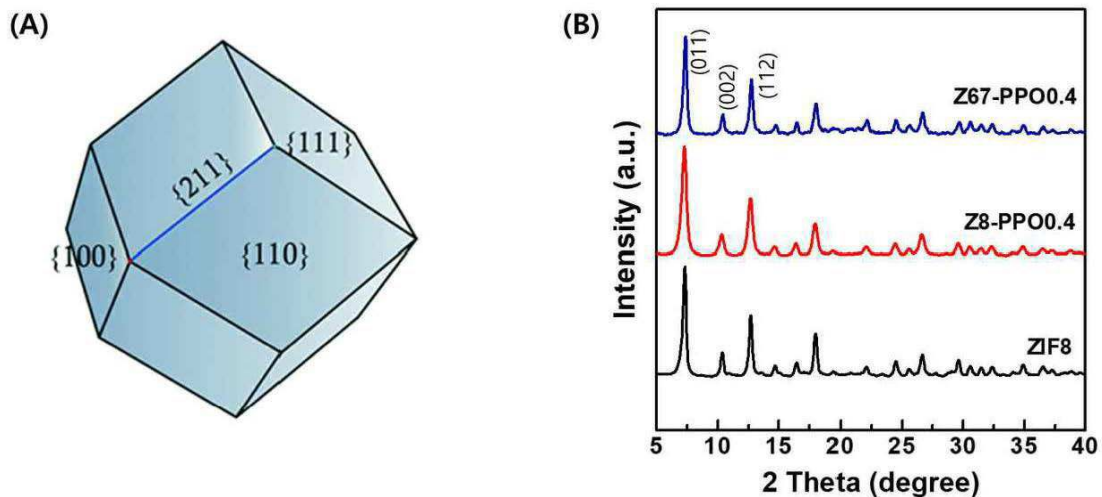
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 고투과성 하이브리드 분리막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고투과성 하이브리드 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 나노입자는 제올라이트 이미다졸레이트계 구조(zeolitic Imidazolate framework, ZIF)를 포함하는 나노입자에 있어서, 금속이온과; 상기 금속이온에 결합되어 있는 유기 리간드를 포함하며, 상기 유기 리간드는 이미다졸레이트계 유기 리간드와 에테르계 유기 리간드를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

성문숙

서울시 서대문구 이화여대 1안길 22, 505호 (대현동, 이대경우타운)

안희성

서울특별시 마포구 백범로 35, CY관 305호 (신수동, 서강대학교)

신주호

서울특별시 서초구 바우피로7길 11, 103동 1002호 (우면동, 우면주공아파트)

오진우

서울특별시 송파구 성내천로8가길 12, 202호 (오금동, 동아빌라)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711075592

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 국가전략프로젝트(과기정통부)

연구과제명 부생가스내 CO 분리·정제용 막분리 및 흡착 혼성공정 실증화 기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2018.04.28 ~ 2019.04.27

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711076010

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발

연구과제명 CO 및 CH₄ 회수용 분리막 원천소재 및 분리공정 개발

기 여 율 1/2

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2018.06.15 ~ 2019.04.14

명세서

청구범위

청구항 1

제올라이트 이미다졸레이트계 구조(zeolitic Imidazolate framework, ZIF)를 포함하는 나노입자에 있어서,
금속이온과;

상기 금속이온에 결합되어 있는 유기 리간드를 포함하며,

상기 유기 리간드는 이미다졸레이트계 유기 리간드와 에테르계 유기 리간드를 포함하는 나노입자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이미다졸레이트계 유기 리간드와 상기 에테르계 유기 리간드의 몰비는 1:0.2 내지 1:5인 나노입자

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 에테르계 유기 리간드는 폴리프로필렌글리콜 비스(2-아미노프로필에테르)를 포함하는 나노입자.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 금속이온은 코발트 및 아연 중 적어도 어느 하나를 포함하며,

상기 에테르계 유기 리간드는 상기 금속이온에 직접 결합되어 있는 나노입자.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 나노입자의 크기는 10 nm 내지 100 nm 이며,

상기 나노입자의 기공은 0.1 nm 내지 1 nm 인 나노입자.

청구항 6

고분자 매트릭스; 및

상기 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 나노입자를 포함하는 하이브리드막.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 막에서 상기 나노입자의 함량은 10중량% 내지 40중량%인 하이브리드막.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 막의 두께는 1 μm 내지 100 μm 이며,

상기 고분자 매트릭스는 폴리이미드, 폴리설펜 (PSF), 폴리이썬설펜 (PES), 셀룰로오스 아세테이트 (CA), polydimethylsiloxane (PDMS) 및 폴리비닐아세테이트(PVAc)로 이루어진 군 중에 선택되는 어느 하나를 포함하여

이루어진 하이브리드막.

청구항 9

제6항에 따른 하이브리드 막을 이용하여 두 가지 이상의 기체를 포함하는 혼합 기체로부터 한 가지 이상의 기체를 분리하는 단계를 포함하는 기체 분리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 제올라이트 이미다졸레이트계 구조체(zeolitic imidazolate framework, ZIF) 나노입자를 고분자 매트릭스에 분산시킨 하이브리드 분리막 및 하이브리드 분리막을 이용한 기체 분리방법에 관한 것이다.

[0002] 구체적으로 이산화탄소나 올레핀 가스에 대한 친화성이 좋은 에테르 그룹이 포함된 비이미다졸레이트와 이미다졸레이트를 유기 리간드로 이용하여 zinc 또는 cobalt 금속이온과 배위결합을 통해 형성된 제올라이트 이미다졸레이트계 구조체 나노입자를 고분자 매트릭스에 혼합한 하이브리드 분리막 제조 방법 및 하이브리드 분리막을 이용한 기체 분리방법을 제시한다.

배경 기술

[0003] 금속유기구조체(metal organic frameworks, MOF)는 금속 클러스터들과 유기 리간드가 배위 결합을 통해 미세 다공성 구조(microporous)지닌 재료이다. 상기 MOF의 기공 크기 및 물리/화학적 성질은 금속 원자 및 유기 리간드의 선택에 의해 조절이 가능하다. 이러한 특징 때문에 가스 저장 및 흡수, 촉매 작용, 및 분리막으로서 응용 가능성을 보여준다.

[0004] 금속유기구조체 중 하나인 제올라이트 이미다졸레이트 구조체(zeolite imidazolate frameworks, ZIF)는 금속 원자와 유기 리간드의 결합각도가 제올라이트의 결합각도인 145° 와 유사한 각도를 이루며 또한, 제올라이트와 유사한 구조를 지니고 있는 다공성 구조체이다. ZIF 입자는 고분자와 혼합하여 분자체(molecular sieve)로서 역할을 하여 분리막의 기체의 분리성능을 향상시키는 역할을 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) US9527872 B2

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 이산화탄소 또는 올레핀 가스 분자에 친화력을 가진 제올라이트 이미다졸레이트 구조체(zeolite imidazolate frameworks, ZIF)의 나노입자를 도입한 고투과성 하이브리드 분리막 제조 방법 및 고투과성 하이브리드 분리막을 이용한 기체 분리방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 본 발명의 목적은 제올라이트 이미다졸레이트계 구조(zeolitic Imidazolate framework, ZIF)를 포함하는 나노입자에 있어서, 금속이온과; 상기 금속이온에 결합되어 있는 유기 리간드를 포함하며, 상기 유기 리간드는 이미다졸레이트계 유기 리간드와 에테르계 유기 리간드를 포함하는 것에 의해 달성된다.

[0008] 상기 이미다졸레이트계 유기 리간드와 상기 에테르계 유기 리간드의 몰비는 1:0.2 내지 1:5일 수 있다.

[0009] 상기 에테르계 유기 리간드는 폴리프로필렌글리콜 비스(2-아미노프로필에테르)를 포함할 수 있다.

[0010] 상기 금속이온은 코발트 및 아연 중 적어도 어느 하나를 포함하며, 상기 에테르계 유기 리간드는 상기 금속이온에 직접 결합되어 있을 수 있다.

- [0011] 상기 나노입자의 크기는 10 nm 내지 100 nm, 20nm 내지 80nm 또는 30nm 내지 70nm 이며, 상기 나노입자의 기공은 0.1 nm 내지 1 nm 또는 0.1nm 내지 0.5nm일 수 있다.
- [0012] 상기 본 발명의 목적은 고분자 매트릭스; 및 상기 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 상기 나노입자를 포함하는 하이브리드막에 의해 달성될 수 있다.
- [0013] 상기 막에서 상기 나노입자의 함량은 10중량% 내지 40중량% 또는 10중량% 내지 30중량%일 수 있다.
- [0014] 상기 막의 두께는 1 μm 내지 100 μm 또는 1 μm 내지 50 μm 이며, 상기 고분자 매트릭스는 폴리이미드, 폴리설펜 (PSF), 폴리에테르설펜 (PES), 셀룰로오스 아세테이트 (CA), polydimethylsiloxane (PDMS) 및 폴리비닐아세테이트(PVAc)로 이루어진 군 중에 선택되는 어느 하나를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0015] 상기 하이브리드 막을 이용하여 두 가지 이상의 기체를 포함하는 혼합 기체로부터 한 가지 이상의 기체를 분리하는 단계를 포함하여 기체를 분리할 수 있다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에서 이산화탄소 또는 올레핀 가스 분자에 높은 상호작용을 가진 에테르기가 도입된 혼합 유기 리간드로 구성된 제올라이트 이미다졸레이트 구조체(ZIF)나노입자를 포함하는 하이브리드 분리막은 향상된 기체 분리능을 나타낸다.

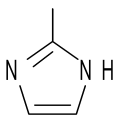
도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 실시예에 따라 합성된 PPODA가 함유된 ZIF-8 및 ZIF-67 입자의 X-선 회절 (XRD) 스펙트럼이다.
- 도 2는 실시예에 따라 합성된 PPODA가 함유된 ZIF-8 및 ZIF-67 입자의 열적 안정성을 열중량분석을 통해 나타낸 그래프이다.
- 도 3는 실시예에 따라 합성된 PPODA가 함유된 ZIF-8 및 ZIF-67 입자의 푸리에 변환 적외선(FT-IR)을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 실시예에 따라 합성된 PPODA가 함유된 ZIF-8 및 ZIF-67 입자의 ^1H NMR 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

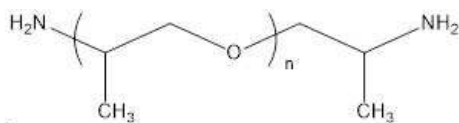
- [0018] 본 발명에서는 금속이온으로 zinc 또는 cobalt과 유기 리간드로 이미다졸레이트와 에스터 그룹을 포함한 비이미다졸레이트를 이용하여 합성한 제올라이트 이미다졸레이트 구조체(ZIF)나노입자를 포함하는 하이브리드 분리막을 제조하였다.
- [0019] 제올라이트 이미다졸레이트(ZIF)는 화학식 1로 표시되는 이미다졸레이트 리간드(imidazole, Hmim) 및 화학식 2로 표시되는 비이미다졸레이트 리간드계인 에테르 계열의 유기리간드(PPODA)와 금속 이온간의 배위결합에 의해 형성될 수 있다.

- [0020] [화학식 1]



- [0021]

- [0022] [화학식 2]



- [0023]

- [0025] 제올라이트 이미다졸레이트(ZIF) 나노 입자를 포함한 하이브리드 분리막 제조 방법은 1) ZIF 나노입자를 유기용매에 분산시킨 용액을 준비한 후 2) ZIF 입자가 분산된 용액 고분자를 용해 시켜 도프용액을 제조 3) 유리판에 캐스팅한 후 용매를 제거하여 하이브리드 분리막을 제조한다.

- [0026] 기체 분리 방법은 상기 하이브리드 분리막에 혼합 기체를 통과시킴으로써 기체들의 분자 크기 차이뿐 아니라, 이산화탄소나 올레핀 가스 분자와 높은 상호작용을 갖는 에테르 계열의 유기리간드를 이용하여 기체들을 분리한다.
- [0027] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0029] [입자-비교예 1]
- [0030] 240.9 mmol (60g)의 Cobalt(II) acetate tetrahydrate와 481.8 mmol (39.55 g)의 이미다졸레이트(2-methylimidazole, Hmim)를 3L 둥근 플라스크에 넣고 1416.8 ml의 메탄올을 넣어서 10분간 교반을 통해 완전히 녹였다. 60℃의 Heating mantle에서 10분간 혼합시켰다. 그 이후 1L 메탄올을 넣어주고 1분간 교반 후 셀룰로스 필터 페이퍼를 이용해 필터링을 하여 고체 생성물을 얻었고 메탄올 1.5L를 사용해서 다시 한번 정제를 하였다. 정제 과정 이후 얻어진 생성물을 80℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 ZIF-67를 수득했다.
- [0032] [입자-실시예 1]
- [0033] 상기 입자-비교예 1과 동일한 방법 및 몰비율인 금속원자(Cobalt(II)) : 이미다졸레이트(Hmim):비이미다졸레이트(Poly(propylene glycol) bis(2-aminopropyl ether), PPODA) = 1:2:2을 사용하되 다른 유기 리간드인 분자량 430g/mol 의 PPODA를 사용하여 PPODA가 포함된 ZIF-67입자(ZIF-67-PPODA0.4k, Z67-PP00.4)를 수득했다.
- [0035] [입자-비교예 1]
- [0036] 상기 입자-비교예 1과 동일한 방법 및 몰비율인 금속원자(Znic(II)) : 이미다졸레이트(Hmim) = 1:2을 사용하되 다른 금속원자인 Zinc acetate dihydrate를 사용하여 Zn금속이 포함된 ZIF-8을 수득했다.
- [0038] [입자-실시예 2]
- [0039] 상기 입자-비교예 1과 동일한 방법 및 몰비율인 금속원자(Znic(II)) : 이미다졸레이트(Hmim) : 비이미다졸레이트(Poly(propylene glycol) bis(2-aminopropyl ether), PPODA) = 1:2:2을 사용하되 다른 유기 리간드인 분자량 430 g/mol 의 PPODA를 사용하여 PPODA가 포함된 ZIF-8입자(ZIF-8-PPODA0.4k, Z8-PP00.4)를 수득했다.
- [0041] [막 - 비교예 1]
- [0042] 단일 고분자 분리막의 경우, 6FDA-DAM 고분자 10중량%와 NMP 90중량%를 섞고 12시간 동안 롤러를 통해 교반시킨 후 균일하게 용해된 고분자 용액이 담긴 유리병을 초음파 분쇄기에 30분 동안 넣어 용액 내 미세 기포를 제거한 후 유리판에 혼합 용액에 캐스팅 한 후 12시간 동안 180℃ 진공 조건에서 건조하였다. 12시간 후 제조된 잔여 용매 제거를 위해 12시간 동안 100℃ 진공 조건에서 다시 한 번 건조하여 복합막을 얻었다.
- [0044] [막 - 실시예 1]
- [0045] 하이브리드막(유-무기 복합막)을 제조하기 위해 유리병 안에 6FDA-DAM 고분자 대비 ZIF-67-PPODA0.4k 나노 입자를 20중량%와 전체 용액 대비 90중량%의 NMP와 혼합하여 초음파 분쇄기를 통해 1시간 동안 ZIF-67-PPODA0.4k(Z67-PP00.4) 나노 입자를 용매 내에 균일하게 분산시켰다. 뿔 형태 초음파 분쇄기를 이용하여 4분 동안 ZIF-67-PPODA0.4k 나노 입자를 용매 내에 균일하게 분산시켰다. ZIF-67-PPODA0.4k 나노 입자가 균일하게 분산된 6FDA-DAM 고분자를 전체 용액 대비 8 중량%를 섞어 12 시간 동안 롤러를 통해 교반시킨 후 균일하게 용해된 고분자 용액이 담긴 유리병을 초음파 분쇄기에 30분 동안 넣어 용액 내 미세 기포를 제거한 후 유리판에 혼합 용액에 캐스팅 한 후 12시간 동안 180℃ 진공 조건에서 건조하였다. 12시간 후 제조된 잔여 용매 제거를 위해 12시간 동안 100℃ 진공 조건에서 다시 한 번 건조하여 복합막을 얻었다.

- [0047] [막- 비교예 2]
- [0048] 상기 막-실시에 1과 동일한 방법 및 중량비율을 사용하되, 다른 입자 ZIF-67를 이용하여 복합막을 얻었다.
- [0050] [실험예 1]
- [0051] Z67-PP00.4와 Z8-PP00.4결정 구조 분석을 위해 X선 회절 분석법 (X-ray Diffraction, XRD)을 사용하여 일반적인 ZIF-67 및 ZIF-8 입자와 비교하였다. 측정은 상온에서 $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ 조건 하에서 2θ 기준 5° 에서 40° 까지 1° 간격으로 측정하였다. 도 1에서 나타난 바와 같이, 합성된 Z67-PP00.4와 Z8-PP00.4는 기본적인 SOD 구조를 지니고 있음을 확인하였다.
- [0053] [실험예 2]
- [0054] Z67-PP00.4와 Z8-PP00.4입자의 열적 안정성을 평가하기 위해 열중량분석(Thermogravimetric Analysis, TGA)을 진행하였다. N_2 기체 조건 하 50cc/min의 유량을 흘려주며 50°C 에서 5분간 유지하고 200°C 에서 30분간 유지하여 미반응 물질을 확실히 제거하고 50°C 까지 온도를 낮춘 후 50°C 부터 800°C 까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 온도 변화에 따른 각 입자의 무게 변화를 기록하였다. 도 2에서 Z67-PP00.4와 Z8-PP00.4입자가 각각 ZIF-67과 ZIF-8보다 낮은 열적 안정성을 가짐을 확인하였다.
- [0056] [실험예 3]
- [0057] Z67-PP00.4와 Z8-PP00.4의 유기 리간드와 금속이온간의 이온성 결합강도 변화를 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared, FT-IR)을 통하여 분석하였다(도 3). 측정은 상온에서 400 cm^{-1} 에서 4000 cm^{-1} 까지 wave number 범위에서 측정하였다. Z67-PP00.4과 Z8-PP00.4에서 에테르 그룹(C-O)이 나타나는 1100cm^{-1} 이 관찰되지 않은 것은 이미다졸레이트보다 상대적으로 매우 적은 양이 도입되었기 때문이다. 그 외 이미다졸레이트의 C=N bond와 금속이온과 유기연결체의 아민의 M-N bond가 확인 되었다. 좀 더 자세하게 유기연결체의 아민과 금속이온과의 결합(M-N) 관련 픽이 Z67-PP00.4 경우 423.3 cm^{-1} 나타나고 Z8-PP00.4의 경우 419.9 cm^{-1} 에서 픽이 나타나 Z67-PP00.4의 경우 Z8-PP00.4보다 높은 wavenumber로 이동하였다. Co-N간의 결합력이 Zn-N보다 강한 것을 확인하였다.
- [0059] [실험예 4]
- [0060] 도 4에서 Z67-PP00.4와 Z8-PP00.4의 ^1H NMR 결과 분석을 통하여 PPODA가 포함된 것을 확인하였다. 도 4에는 분석된 ^1H NMR 스펙트럼과 함께 구성요소인 2-methylimidazole과 PPODA의 구조를 표시해 두었다. 또한, 각 peak와 일치하는 화학구조에 같은 표시해 두었다. ^1H NMR 분석을 통해서 PPODA가 ZIF-67 및 ZIF-8 각각의 구조에 포함되어 있음을 확인할 수 있었다.
- [0062] [실험예 5]
- [0063] 기체 분리막의 단일기체인 CO_2 , CH_4 , CO , C_3H_6 , 및 C_3H_8 의 투과도와 CO_2/CH_4 , CO_2/CO 및 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ 선택도를 측정하였다. 구체적으로, 2atm, 35°C 조건에서 일정한 부피를 갖고 있는 투과도 장치를 사용하여 각 기체의 투과도 및 선택도를 측정하였다. 각 분리막을 투과도 장치 안에 넣고 24시간 이상 진공상태로 유지한 뒤 측정 전 leak test를 거쳐 투과도 및 선택도를 측정하였다. 분리막을 통과하는 기체의 정상상태의 투과 속도와 leak rate을 이용하여 투과도 및 선택도 계산에 사용하였다. 선택도는 각 분리막의 CO_2 투과도와 CH_4 투과도 및 CO 투과도의 비와 C_3H_6 투과도와 C_3H_8 투과도의 비를 이용하여 계산하였다.
- [0064] 표 1에 나타난 바와 같이 PPODA가 도입된 ZIF-67 입자를 포함한 하이브리드 분리막의 CO_2 의 투과도가 기존의

ZIF-67이 함유된 분리막보다 373% 증가하는 것을 확인하였다. CH₄ 및 CO의 투과도는 ZIF-67이 도입된 분리막보다 각각 455% 및 481% 증가하였다. 또한, PPODA가 도입된 ZIF-67 입자를 포함한 하이브리드 분리막의 C₃H₆ 및 C₃H₈ 투과도는 ZIF-67이 도입된 분리막보다 각각 306% 및 809% 증가하였다. 하지만, 기존 6FDA-DAM 고분자에 비해서 PPODA가 도입된 ZIF-67 입자를 포함한 하이브리드 분리막은 C₃H₆ 및 C₃H₈ 투과도가 각각 734% 및 567% 증가하였고, 이로 인해 C₃H₆/C₃H₈ 선택도도 22% 향상됨을 확인하였다. 전반적으로 PPODA가 도입된 ZIF-67이 함유된 하이브리드 분리막이 6FDA-DAM 뿐 아니라, ZIF-67이 함유된 하이브리드 분리막에 비해서도 모든 기체 (i.e., CO₂, CH₄, CO, C₃H₆ 및 C₃H₈)에 대해 높은 투과도를 가지는 것을 확인하였다.

표 1

[0066]

샘플	CO ₂ 투과도 (Barrer)	CH ₄ 투과도 (Barrer)	CO 투과도 (Barrer)	C ₃ H ₆ 투과도 (Barrer)	C ₃ H ₈ 투과도 (Barrer)
막-비교예 1 6FDA-DAM	509.7	20.2	37.6	16.6	1.5
막-비교예 2 6FDA-DAM/ZIF-67 (입자 20중량%)	681.7	31.2	50.2	34.1	1.1
막-실시예 1 6FDA-DAM/Z67-PPOD0.4 (입자 20중량%)	3228.6	173.3	291.9	138.5	10.0

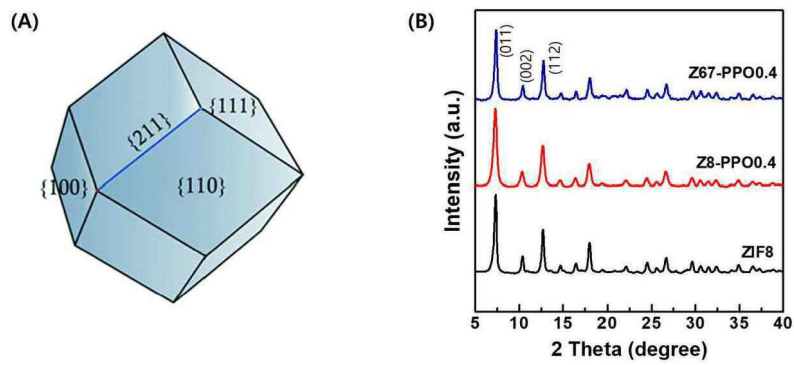
표 2

[0067]

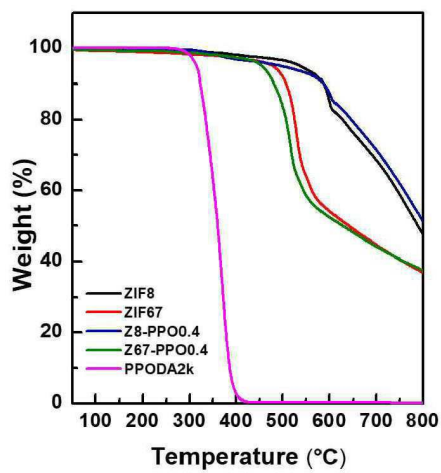
샘플	CO ₂ /CH ₄ 선택도 (-)	CO ₂ /CO 선택도 (-)	C ₃ H ₆ / C ₃ H ₈ 선택도(-)
막-비교예 1 6FDA-DAM	25.2	13.5	11.3
막-비교예 2 6FDA-DAM/ZIF-67 (입자 20중량%)	21.8	13.6	29.9
막-실시예 16FDA-DAM/Z67-PPOD0.4 (입자 20중량%)	19.5	11.3	13.8

도면

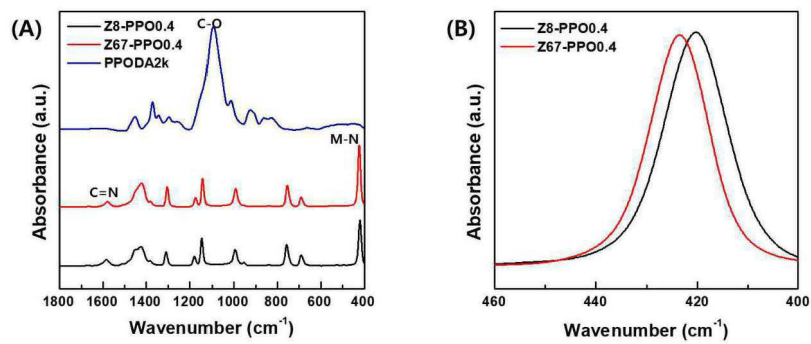
도면1



도면2



도면3



도면4

