(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월25일
(11) 등록번호 10-2093124
(24) 등록일자 2020년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 1/08 (2006.01) *B01J 6/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 1/08 (2013.01)
B01J 6/008 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0128951
(22) 출원일자 2018년10월26일
심사청구일자 2018년10월26일
(56) 선행기술조사문헌
JP2012254398 A
KR1020050079151 A*
Patrick J. Beldon 등, Angew. Chem. Int. Ed., 2010, Vol. 49, pp. 9640-9643
James T. Hughes 등, J. Am. Chem. Soc., 2013, Vol. 135, pp. 598-601
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
김진수
경기도 성남시 분당구 수내로 206, 305동 1302호 (수내동, 푸른마을 아파트)
임경민
경기도 용인시 수지구 포은대로 298, 101동 813호 (상현동, 만현마을동보2차아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 하나

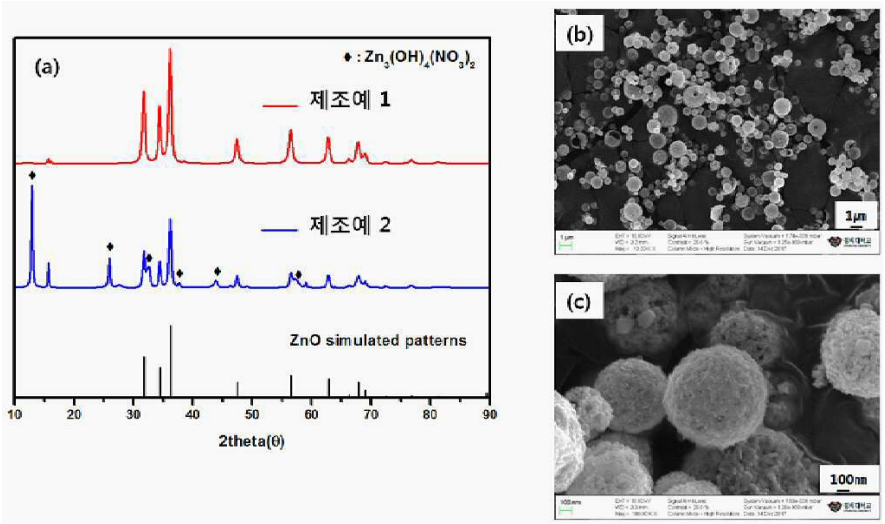
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 김지은

(54) 발명의 명칭 **분무 열분해를 이용한 금속-ZIF 입자의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예는 (a) 아연염 및 상기 아연염과 상이한 금속염을 제1 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 액적을 생성하고, 상기 액적을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; (c) 상기 액적을 열분해하여 제1 입자를 얻는 단계; 및 (d) 상기 제1 입자, 및 이미다졸 또는 이미다졸 유도체를 제2 용매 중에서 교반하여 반응시키는 단계;를 포함하는 금속-ZIF 입자의 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김동휘

경기도 수원시 영통구 매영로425번길 15, 104호 (영통동)

김우식

서울특별시 송파구 오금로32길 10, 2동 106호 (송파동, 미성맨션)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A5A1009799
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 결정 기능화 공정기술 센터
기 여 율 25/100
주관기관 경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1A2B4014805
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 ZnO 층 전환을 이용한 ZIF 분리막 합성 및 프로필렌/프로판 분리 응용
기 여 율 25/100
주관기관 경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간 2018.04.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017M1A2A2086815
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 VOCs 흡착 및 회수를 위한 유무기 복합 다공체 기반 소재 개발
기 여 율 25/100
주관기관 경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간 2017.12.20 ~ 2022.01.19

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017M1A2A2043451
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 CO/CO2 분리를 위한 유무기 복합 다공체 기반 흡착제 및 흡착 분리 공정 개발
기 여 율 25/100
주관기관 경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간 2018.06.15 ~ 2019.04.14

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 아연염 및 상기 아연염과 상이한 금속염을 제1 용매에 용해시켜 금속전구체 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 금속전구체 용액에 초음파를 인가하여 액적을 생성하고, 상기 액적을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계;

(c) 상기 액적을 열분해하여 금속-ZnO 입자를 얻는 단계; 및

(d) 상기 금속-ZnO 입자, 및 이미다졸 또는 이미다졸 유도체를 제2 용매 중에서 교반하여 반응시켜 금속-ZIF 입자를 얻는 단계;를 포함하고,

상기 제2 용매는 물 및 디메틸포름아마이드가 각각 1 : 2~4의 부피비로 혼합된 것인 금속-ZIF(Zeoliticimidazolate framework) 입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아연염은 질산아연(zinc nitrate), 아세트산아연(zinc acetate), 염화아연(zinc chloride), 황산아연(zinc sulfate), 브롬화아연(zinc bromide), 요오드화아연(zinc iodide) 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 금속-ZIF(Zeoliticimidazolate framework) 입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속염은 금속의 질산염, 황산염, 알콕사이드, 클로라이드, 아세테이트, 카보네이트 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 금속-ZIF(Zeoliticimidazolate framework) 입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, iso-프로판올, tert-부탄올, n-부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 물 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 금속-ZIF(Zeoliticimidazolate framework) 입자의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 운반 가스는 공기, 질소, 산소, 헬륨, 아르곤 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 금속-ZIF(Zeoliticimidazolate framework) 입자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 열분해가 300~500℃의 온도에서 이루어지는 금속-ZIF(Zeoliticimidazolate framework) 입자의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속-ZnO 입자는 다결정성 구형 입자인 금속-ZIF(Zeoliticimidazolate framework) 입자의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 금속-ZnO 입자에서 아연(Zn)에 대한 아연과 상이한 금속(M)의 원자비(atomic ratio, M/Zn)는 0.025~0.1인 금속-ZIF(Zeoliticimidazolate framework) 입자의 제조방법.

청구항 10

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), 5-클로로벤지미다졸(5-chlorobenzimidazole) 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 금속-ZIF(Zeoliticimidazolate framework) 입자의 제조방법.

청구항 11

제3항에 있어서,

상기 금속은 이온 반지름이 0.5~1.5Å인 코발트를 제외한 금속이고,

상기 금속-ZIF 입자는 평균 입도가 10~100nm인 다면체형 입자인 금속-ZIF(Zeoliticimidazolate framework) 입자의 제조방법.

청구항 12

제3항에 있어서,

상기 금속은 코발트이고,

상기 금속-ZIF 입자는 평균 입도가 0.1~10㎛인 중공 쉘(hollow shell) 입자인 금속-ZIF(Zeoliticimidazolate framework) 입자의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속-ZIF 입자의 제조방법에 관한 것으로, 더 상세하게는, 분무 열분해법을 이용한 금속-ZIF 입자의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[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 또는 그 유도체로 이루어진 리간드를 포함한다. ZIFs는 높은 열량, 화학적 안정성, 및 넓은 표면적을 가지므로, 가스의 저장, 분리, 촉매, 화학 센서 등 산업 분야에 널리 적용되고 있다.

[0004] 또한, 최근에는 ZIFs와 다양한 금속, 예를 들어, 전이금속 및/또는 귀금속을 함께 열처리하여 아연을 고온에 의

해 승화시키고 유리 리간드의 질소와 탄소만을 남겨 다공성의 질소가 도핑된 카본 담지체를 제조하여 전기화학 분야에서 촉매, 전극 재료로 광범위하게 연구되고 있다.

[0005] 다만, 대부분 ZIFs는 수열합성법으로 제조되어, 대량생산이 불가능하며, 중공형, 구형, 다면체형 등 입자의 형태를 조절하기 위해 복잡한 공정을 거쳐야 하므로, 대량생산이 가능하면서 공정이 간결화된 유무기 결합 구조체에 대한 연구가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로 본 발명은 분무 열분해법을 통해 주형없이 필요한 금속을 원자 수준에서 도핑할 수 있는 금속-ZIF 입자의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 측면은 (a) 아연염 및 상기 아연염과 상이한 금속염을 제1 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 액적을 생성하고, 상기 액적을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; (c) 상기 액적을 열분해하여 제1 입자를 얻는 단계; 및 (d) 상기 제1 입자, 및 이미다졸 또는 이미다졸 유도체를 제2 용매 중에서 교반하여 반응시켜 제2 입자를 얻는 단계;를 포함하는 금속-ZIF 입자의 제조방법을 제공한다.

[0008] 일 실시예에 있어서, 상기 아연염은 질산아연(zinc nitrate), 아세트산아연(zinc acetate), 염화아연(zinc chloride), 황산아연(zinc sulfate), 브롬화아연(zinc bromide), 요오드화아연(zinc iodide) 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 금속염은 금속의 질산염, 황산염, 알콕사이드, 클로라이드, 아세테이트, 카보네이트 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 및 제2 용매는 각각 메탄올, 에탄올, 프로판올, iso-프로판올, tert-부탄올, n-부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 물 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 용매는 물 및 디메틸포름아마이드가 각각 1 : 2~4의 부피비로 혼합된 것일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 운반 가스는 공기, 질소, 산소, 헬륨, 아르곤 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 열분해가 300~500℃의 온도에서 이루어질 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 입자는 다결정성 구형 입자일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 입자에서 아연(Zn)에 대한 아연과 상이한 금속(M)의 원자비(atomic ratio, M/Zn)는 0.025~0.1일 수 있다.

[0016] 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), 5-클로로벤지미다졸(5-chlorobenzimidazole) 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 금속은 이온 반지름이 0.5~1.5Å인 코발트를 제외한 금속이고, 상기 제2 입자는 평균 입도가 10~100nm인 다면체형 입자일 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 금속은 코발트이고, 상기 제2 입자는 평균 입도가 0.1~10㎛인 중공 쉘(hollow shell) 입자일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 측면에 따르면, 분무 열분해법을 통해 주형없이 필요한 금속 성분을 ZnO 입자의 격자 내로 균일하

게 도핑하여 금속-ZIF 입자를 대량으로 생산할 수 있다. 또한, 제조된 금속-ZIF 입자는 전기화학분야에서 촉매, 전극 재료 등으로 광범위하게 활용될 수 있다.

[0020] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 분무 열분해 반응 온도에 대한 Cu-ZnO의 SEM 및 XRD 패턴 분석결과를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 용매의 부피비에 대한 Cu-ZIF 입자의 SEM 및 XRD 패턴 분석결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 분무 열분해 반응 온도에 대한 Co-ZnO의 SEM 및 XRD 패턴 분석결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 용매의 부피비에 대한 Co-ZIF 입자의 SEM 및 XRD 패턴 분석결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 용매의 부피비에 대한 Co-ZIF 입자의 크기에 따른 체적밀도를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 다른 Cu-ZIF 입자의 가스 흡착 성능에 대한 실험결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 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.

[0023] 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.

[0024] 본 발명의 일 측면은 (a) 아연염 및 상기 아연염과 상이한 금속염을 제1 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 액적을 생성하고, 상기 액적을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; (c) 상기 액적을 열분해하여 제1 입자를 얻는 단계; 및 (d) 상기 제1 입자, 및 이미다졸 또는 이미다졸 유도체를 제2 용매 중에서 교반하여 반응시켜 제2 입자를 얻는 단계;를 포함하는 금속-ZIF 입자의 제조방법을 제공한다.

[0025] 상기 (a) 단계에서, 상기 아연염은 질산아연(zinc nitrate), 아세트산아연(zinc acetate), 염화아연(zinc chloride), 황산아연(zinc sulfate), 브롬화아연(zinc bromide), 요오드화아연(zinc iodide) 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 질산아연, 더 바람직하게는, 질산아연수화물(zinc nitrate hexahydrate; $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0026] 상기 금속염은 금속의 질산염, 황산염, 알콕사이드, 클로라이드, 아세테이트, 카보네이트 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 금속의 클로라이드일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 상기 (a) 단계에서, 상기 아연염과 함께 사용되는 상기 금속염의 종류, 구체적으로, 상기 금속염에 포함된 금속의 종류에 따라 최종적으로 얻어지는 제2 입자의 형태, 구조, 입도와 같은 모폴로지 특성을 조절할 수 있으므로, 용도에 따른 상기 제2 입자의 물성을 쉽게 튜닝할 수 있다.

[0028] 상기 금속은 그 이온의 반지름이 상기 아연염에 포함된 아연 이온(Zn^{2+})과 유사한 것이면 특별한 제한없이 선택될 수 있고, 바람직하게는, 이온 반지름이 0.5~1.5Å인 것들 중 하나가 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 금속은 코발트를 제외한 전이금속, 마그네슘, 주석, 철, 니켈, 또는 망간일 수 있고, 바람직하게는, 구리일 수 있으

나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0029] 상기 전이금속이 구리인 경우, 즉, 상기 금속염이 구리의 염, 예를 들어, 염화구리인 경우, 상기 제2 입자는 평균 입도가 10~100nm, 바람직하게는, 20~80nm, 더 바람직하게는, 40~60nm인 다면체형 입자일 수 있다. 상기 제2 입자의 평균 입도가 10nm 미만이면 반응 간 발열을 제어하기 어렵고, 100nm 초과이면 표면적이 감소하여 전기화학적 활성이 저하될 수 있다.

[0030] 상기 금속이 코발트인 경우, 즉, 상기 금속염이 코발트의 염, 예를 들어, 염화코발트인 경우, 상기 제2 입자는 평균 입도가 0.1~10㎛, 바람직하게는, 0.5~5㎛인 중공 쉘(hollow shell) 입자일 수 있다. 상기 제2 입자의 평균 입도가 0.1㎛ 미만이면 반응 간 발열을 제어하기 어렵고, 10㎛ 초과이면 표면적이 감소하여 전기화학적 활성이 저하될 수 있다.

[0031] 상기 제1 및 제2 용매는 각각 메탄올, 에탄올, 프로판올, iso-프로판올, tert-부탄올, n-부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 물 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0032] 상기 제1 용매는 증류수일 수 있으며, 상기 제1 용매가 증류수면, 상기 전구체 용액 내 불순물을 최소화할 수 있다.

[0033] 상기 (b) 내지 (c) 단계에서, 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 액적을 생성하고, 상기 액적을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무한 다음, 상기 액적을 열분해하여 제1 입자를 제조할 수 있다.

[0034] 상기 전구체 용액의 분무에 사용되는 상기 운반 가스는 공기, 질소, 산소, 헬륨, 아르곤 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 질소일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 운반 가스의 유속에 따라 반응물의 반응기 내 체류 시간이 결정되므로, 생산성을 고려하여 상기 체류 시간이 약 2초가 되도록 상기 운반 가스의 유속을 조절할 수 있다.

[0035] 상기 운반 가스의 유속은 6.5 내지 9.5 L/min일 수 있다. 상기 운반 가스의 유속이 6.5L/min 미만이면 생산성이 저하될 수 있고, 9.5L/min 초과이면 반응 시간 또는 체류 시간이 짧아 상기 제1 입자(금속-ZnO 입자)의 결정성 및 입도 분포의 균일성이 현저히 저하될 수 있다.

[0036] 일반적으로, 중공형 및/또는 다공질 입자를 제조하는 경우, 폴리스티렌과 같은 주형 물질(template)을 이용하고, 이를 공정 후단에서 제거하는 과정을 거치는 반면에, 상기 제1 입자를 상기 (a) 내지 (c) 단계를 통해, 즉, 분무 열분해법을 통해 제조하여 상기 제2 입자를 제조하기 위한 중간 물질로 사용하는 경우, 주형 물질 없이 중공형 입자를 제조할 수 있다.

[0037] 상기 (c) 단계에서, 상기 열분해는 300~500℃의 온도에서 이루어질 수 있다. 상기 금속이 코발트인 경우, 상기 열분해는 400~500℃에서 이루어질 수 있으며, 상기 금속이 이온 반지름이 0.5~1.5Å인 코발트를 제외한 금속, 예를 들어, 구리인 경우, 상기 열분해는 약 400℃에서 이루어질 수 있다. 상기 온도에서 열분해를 수행하는 경우, 상기 제1 입자의 ZnO격자 내로 필요한 양의 금속 성분을 도핑할 수 있고, 최종 생성물인 제2 입자에서 도핑된 금속이 원자 (수준의) 크기로 존재하도록 하여 전기화학적 활성을 향상시킬 수 있다.

[0038] 상기 제1 입자는 다결정성 구형 입자일 수 있고, 상기 제1 입자에서 아연(Zn)에 대한 아연과 상이한 금속(M)의 원자비(atomic ratio, M/Zn)는 0.025~0.1, 바람직하게는, 0.05~0.1일 수 있다. 상기 원자비(M/Zn)가 0.025미만이면 금속 이온이 충분하지 않고, 0.1초과이면 상기 제1 입자의 형태와 크기가 불균일해질 수 있다.

[0039] 상기 (d) 단계에서, 상기 제1 입자, 및 이미다졸 또는 이미다졸 유도체를 제2 용매 중에서 교반하여 반응시켜 제2 입자를 얻을 수 있다.

[0040] 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), 5-클로로벤지미다졸(5-chlorobenzimidazole) 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 메틸이미다졸일 수 있고, 더 바람직하게는, 2-메틸이미다졸일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 상기 제2 용매는 물 및 디메틸포름아마이드가 각각 1 : 2~4, 바람직하게는, 1 : 3의 부피비로 혼합된 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 제2 용매의 부피비가 상기 범위를 벗어나면 상기 제1 입자의 반응성이 낮아질 수 있고, 상기 제2 입자의 모폴로지 특성을 용이하게 제어하기 어렵다.

[0042] 상기 (d) 단계에서, 상기 교반은 상온(15~40℃)에서 약 10~40시간 동안 이루어질 수 있다. 상기 교반 시 상기 다결정성 제1 입자가 단위 결정으로 깨짐과 동시에, 상기 제1 입자 중 적어도 일부 및/또는 상기 단위 결정과 이미다졸 또는 이미다졸 유도체가 화학적으로 결합하여 제2 입자, 즉, 금속-ZIF 입자가 생성되므로, 종래에 비해 온화한 조건, 즉, 별도의 열을 가하지 않은 상태에서 단시간 내에 필요한 모폴로지 및 전기화학적 활성을 가지는 금속-ZIF 입자를 대량으로 생산할 수 있다.

[0044] 이하 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0045] 제조예 1

[0046] 염화구리(Copper(II) chloride, $CuCl_2$)와 질산아연수화물(zinc nitrate hexahydrate, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98%, Sigma-Aldrich)을 증류수에 용해시켜 전구체 용액을 제조하였다. 상기 제조된 전구체 용액을 온도400℃, 유속 9.1L/min 으로 반응기 내부로 분무하면서 열분해하여 구리가 도핑된 산화아연(Cu-ZnO) 입자를 수득하였다.

[0047] 제조예 2

[0048] 상기 제조예 1과 동일한 전구체 용액을 사용하되, 온도 300℃로 조절한 것을 제외하면, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 Cu-ZnO 입자를 수득하였다.

[0049] 제조예 3

[0050] 염화코발트(Cobalt(II) chloride, $CoCl_2$)와 질산아연수화물(zinc nitrate hexahydrate, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98%, Sigma-Aldrich)을 증류수에 용해시켜 전구체 용액을 제조하였다. 상기 제조된 전구체 용액을 온도300℃, 유속 6.6L/min 으로 반응기 내부로 분무하면서 열분해하여 코발트가 도핑된 산화아연(Co-ZnO) 입자를 수득하였다.

[0051] 제조예 4

[0052] 상기 제조예 3과 동일한 전구체 용액을 사용하되, 온도 400℃로 조절한 것을 제외하면, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 Co-ZnO 입자를 수득하였다.

[0053] 제조예 5

[0054] 상기 제조예 3과 동일한 전구체 용액을 사용하되, 온도 500℃로 조절한 것을 제외하면, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 Co-ZnO 입자를 수득하였다.

[0055] 실시예 1

[0056] 상기 제조예 1에 의해 제조된 Cu-ZnO 입자와 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole, 2-MeIM, 98%, Sigma-Aldrich)을 디메틸포름아마이드(N,N-Dimethylmethanamide, C_3H_7NO) 및 증류수가 3:1의 부피비로 이루어진 용매에 자석교반기를 이용하여 상온에서 24시간동안 혼합하여 Cu-ZIF 입자를 수득하였다.

[0057] 실시예 2

[0058] 상기 제조예 4에 의해 제조된 Co-ZnO 입자와 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole, 2-MeIM, 98%, Sigma-Aldrich)을 디메틸포름아마이드(N,N-Dimethylmethanamide, C_3H_7NO) 및 증류수가 3:1의 부피비로 이루어진 용매에 자석교반기를 이용하여 상온에서 24시간동안 혼합하여 Co-ZIF 입자를 수득하였다.

[0059] 실시예 3

[0060] 상기 제조예 5에 의해 제조된 Co-ZnO 입자와 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole, 2-MeIM, 98%, Sigma-Aldrich)을 디메틸포름아마이드(N,N-Dimethylmethanamide, C_3H_7NO) 및 증류수가 3:1의 부피비로 이루어진 용매에 자석교반기를 이용하여 상온에서 24시간동안 혼합하여 Co-ZIF 입자를 수득하였다.

[0061] 비교예 1

[0062] 상기 디메틸포름아마이드 및 증류수가 1:3의 비로 이루어진 용매를 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 Cu-ZIF 입자를 수득하였다.

[0063] 비교예 2

[0064] 상기 디메틸포름아마이드 용매를 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 Cu-ZIF 입자를 수득

하였다.

[0065] 비교예 3

[0066] 상기 제조예 3에 의해 제조된 Co-ZnO 입자와 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole, 2-MelM, 98%, Sigma-Aldrich)을 디메틸포름아마이드(N,N-Dimethylmethanamide, C_3H_7NO) 및 증류수가 3:1의 부피비로 이루어진 용매에 자석교반기를 이용하여 상온에서 24시간동안 혼합하여 Co-ZIF 입자를 수득하였다.

[0068] 실험예 1: 전구체 용액의 열분해 온도에 따른 Cu-ZnO의 크기와 형태

[0069] 상기 제조예 1, 2에 따라 제조된 Cu-ZnO의 크기와 형태를 측정, 관찰하여 그 결과를 각각 도 1(a) 및 도 1(c)에 나타내었다. 도 1(b) 및 도 1(c)를 참조하면, 전구체 용액의 열분해 온도가 300℃인 제조예 2가 열분해 온도가 400℃인 제조예 1에 비해 입도가 작은 것으로 나타났으며, 도 1(a)를 참조하면, 제조예 1이 별도의 금속 도핑되지 않은 ZnO의 패턴과 가장 유사한 것을 알 수 있다.

[0071] 실험예 2: (c) 단계 용매의 부피비에 따른 Cu-ZIF 입자의 크기와 형태

[0072] 상기 실시예 1, 및 비교예 1, 2에 따라 제조된 Cu-ZIF 입자의 크기와 형태를 측정, 관찰하여 그 결과를 각각 도 2(a) 내지 도 2(g)에 나타내었다. 도 2(b) 내지 도 2(g)를 참조하면, 모두 구형으로 구조가 유사하였으나, 상기 용매인 DMF 및 물의 부피비가 3:1인 실시예 1의 Cu-ZIF 입자의 크기가 작은 크기로 수득할 수 있고, ZIF-8 패턴과 가장 유사한 것을 알 수 있다.

[0074] 실험예 3: 전구체 용액의 열분해 온도에 따른 Co-ZnO 입자의 크기와 형태

[0075] 상기 제조예 3 내지 5에 따라 제조된 Co-ZnO 입자의 크기와 형태를 측정, 관찰하여 그 결과를 각각 도 3(a) 내지 도 3(g)에 나타내었다. 도 3(a)를 참조하면, 제조예 4, 5의 피크가 유사하게 나타났으며, 도 3(b) 내지 도 3(g)를 참조하면, 도 3(d), 도 3(e)인 제조예 4 및 도 3(b), 도 3(c)인 제조예 5의 경우 구형에 유사했으며, 제조예 5의 경우 가장 우수하게 구형을 나타났다.

[0077] 실험예 4: 전구체 용액의 열분해 온도에 따른 Co-ZIF 입자의 크기와 형태

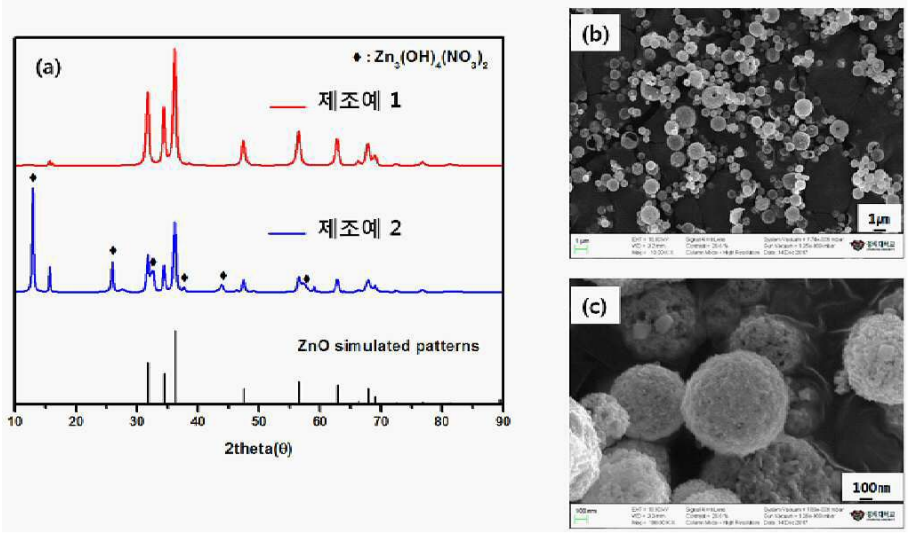
[0078] 상기 실시예 2, 및 비교예 3, 4에 따라 제조된 Co-ZIF 입자의 크기와 형태를 측정, 관찰하여 그 결과를 각각 도 4(a) 내지 도 4(g), 및 도 5에 나타내었다. 도 4(a)를 참조하면, 실시예 2, 3이 유사한 피크를 나타내고 있으며, 도 4(b) 내지 도 4(g)을 참조하면, 실시예 2, 3이 비교예 3에 비해 구형을 나타내고 있으며, 실시예 3이 가장 구형으로 합성되는 것을 확인하였다. 또한, 도 5를 참조하면, 비교예 3, 및 실시예 2, 3이 유사한 형태로 나타나고, 특히, 실시예 3의 경우, Co-ZIF 입자의 분포가 실시예 2, 비교예 3에 비해 작은 것을 확인하였다.

[0080] 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.

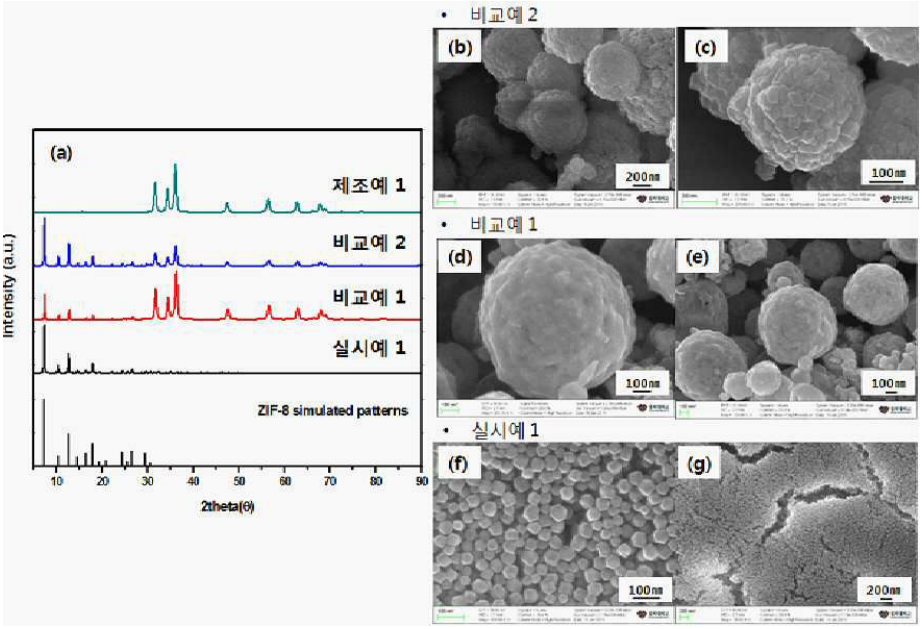
[0081] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

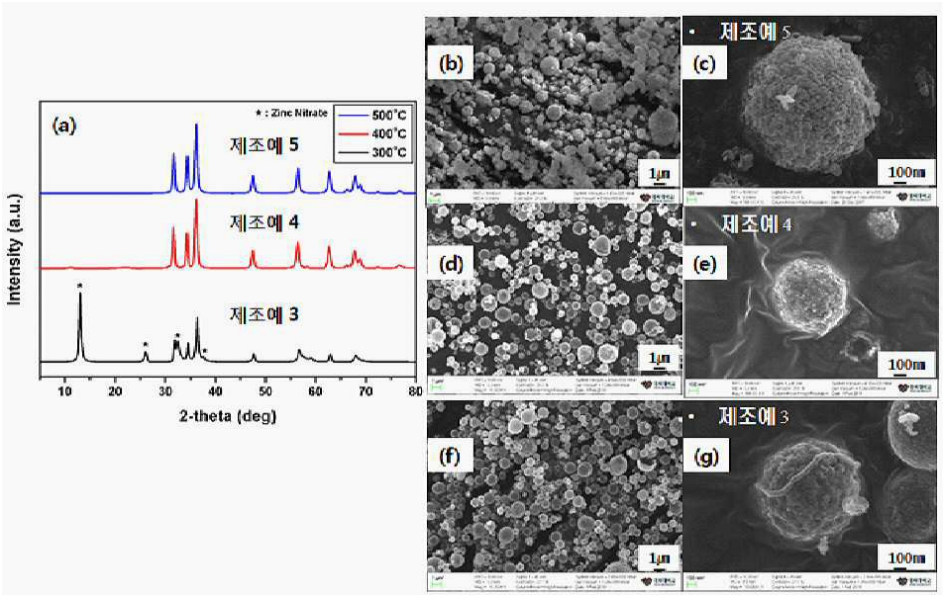
도면1


(a)
♦ : $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$
제조예 1
제조예 2
ZnO simulated patterns
10 20 30 40 50 60 70 80 90
2theta(θ)
(b)
1μm
(c)
100nm

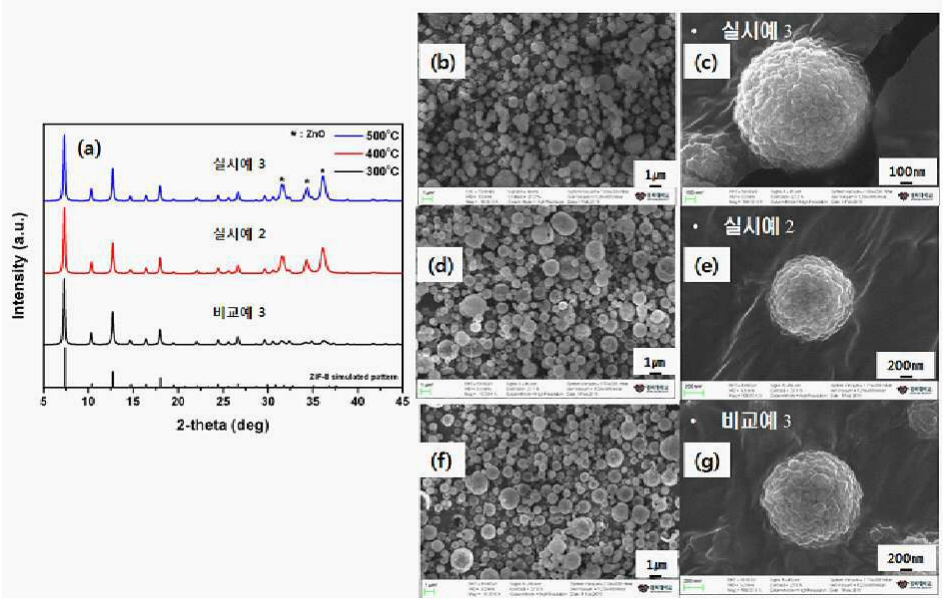
도면2


(a)
제조예 1
비교예 2
비교예 1
실시예 1
ZIF-8 simulated patterns
Intensity (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80 90
2theta(θ)
• 비교예 2
(b)
200nm
(c)
100nm
• 비교예 1
(d)
100nm
(e)
100nm
• 실시예 1
(f)
100nm
(g)
200nm

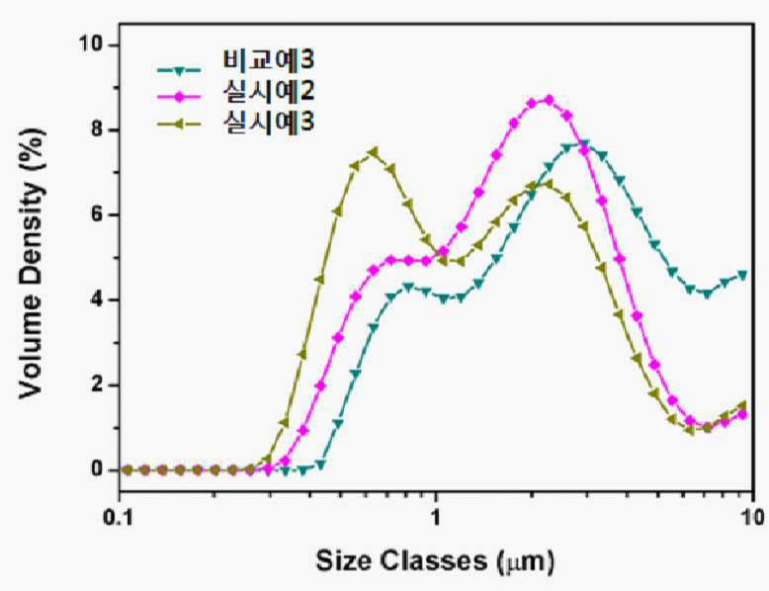
도면3


(a)
* : Zinc Nitrate
500°C
400°C
300°C
제조예 5
제조예 4
제조예 3
Intensity (a.u.)
2-theta (deg)
(b)
(c)
제조예 5
(d)
(e)
제조예 4
(f)
(g)
제조예 3
1μm
100nm

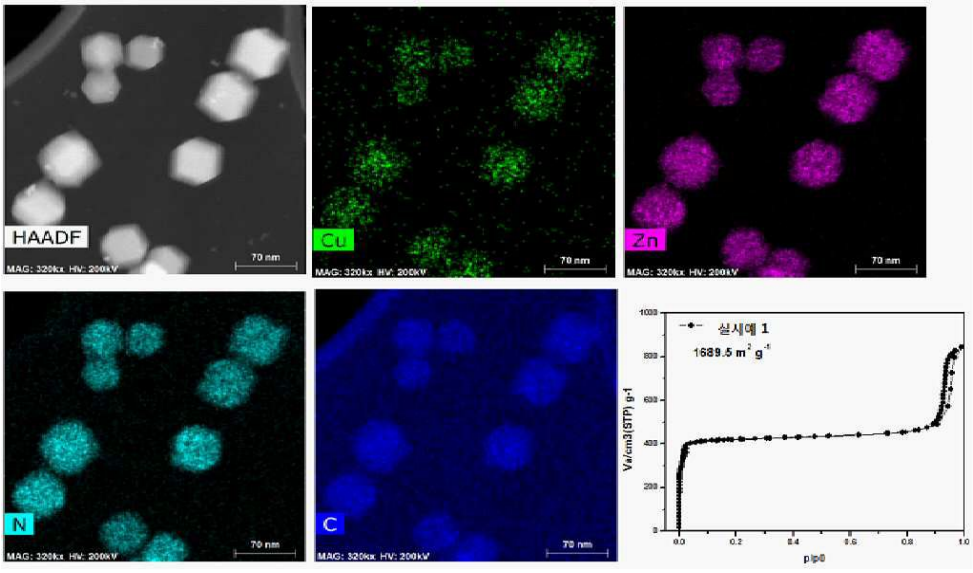
도면4


(a)
* : ZnO
500°C
400°C
300°C
실시예 3
실시예 2
비교예 3
ZIF-8 simulated pattern
Intensity (a.u.)
2-theta (deg)
(b)
(c)
실시예 3
(d)
(e)
실시예 2
(f)
(g)
비교예 3
1μm
100nm
200nm

도면5


비교예3
실시예2
실시예3
Volume Density (%)
Size Classes (μm)
0
2
4
6
8
10
0.1
1
10

도면6


HAADF
Cu
Zn
N
C
실시예 1
1689.5 m² g⁻¹
Va/cm3(STP) g-1
p/p0