(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0173390
(43) 공개일자 2023년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 3/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 3/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0074086
(22) 출원일자 2022년06월17일
심사청구일자 2022년06월17일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김주영
경남 진주시 진주역로73번길 33
이재덕
경남 진주시 진주대로404번길 5-1
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종석

전체 청구항 수 : 총 10 항

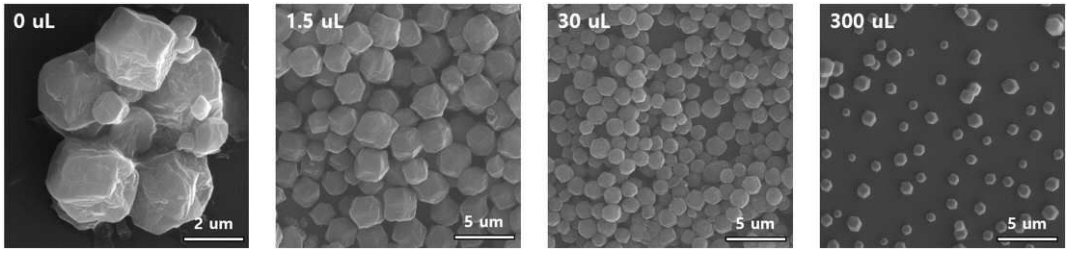
(54) 발명의 명칭 **금속-유기 골격체의 크기 제어 방법**

(57) 요 약

본 발명은 금속-유기 골격체의 크기 제어 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 수성 용매 및 휘발성 유기 화합물을 혼합하여 유화액을 제조하는 단계; 유기 리간드 전구체가 포함된 수계 용액에 금속 전구체 및 상기 제조된 유화액을 주입하고 교반하여 현탁액을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 현탁액을 원심분리하여 상층액을 제거하고 유기 용매에 분산시켜 크기가 제어된 금속-유기 골격체를 수득하는 단계;를 포함하는 금속-유기 골격체의 크기 제어 방법 및 이에 따라 크기가 제어된 금속-유기 골격체를 제공한다.

본 발명에 따른 금속-유기 골격체의 크기 제어 방법에 따라, 종래의 크기 조절 방법에 따른 문제점을 해소하고, 쉽고 간단한 공정을 통해 금속-유기 골격체의 크기를 다양하게 조절할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

박수현

경남 진주시 신안들말길 17

우서정

경남 창원시 의창구 봉곡로93번길 43

남상용

경남 사천시 정동면 반룡1로 52

배정원

경남 진주시 진주대로500번길 6

김예람

경남 창원시 의창구 북면 동전로224번길 3

김정언

경남 진주시 가좌길40번길 12

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345346370
과제번호	2019R1A6C1010042
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국기초과학지원연구원
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	핵심연구지원센터조성지원과제(광화학나노소재전문핵심연구지원센터)
기 여 율	20/100
과제수행기관명	경상국립대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415180555
과제번호	20212050100010
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지수요관리핵심기술개발(에특)
연구과제명	전기화학적 압축기를 이용한 화학흡착식 히트펌프 시스템 개발
기 여 율	20/100
과제수행기관명	한국기계연구원
연구기간	2022.05.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711166206
과제번호	2020R1C1C1007568
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	배위결합 기반의 무기소재 자기조립체 개발과 응용
기 여 율	40/100
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415177480
과제번호	P0017310
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술진흥원
연구사업명	산업혁신인재성장지원(R&D)
연구과제명	동남권 첨단소재산업 발전을 위한 글로벌 E4인력 육성사업
기 여 율	20/100
과제수행기관명	경상국립대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

수성 용매 및 휘발성 유기 화합물을 혼합하여 유화액을 제조하는 단계;

유기 리간드 전구체가 포함된 수계 용액에 금속 전구체 및 상기 제조된 유화액을 주입하고 교반하여 현탁액을 제조하는 단계; 및

상기 제조된 현탁액을 원심분리하여 상층액을 제거하고 유기 용매에 분산시켜 금속-유기 골격체를 수득하는 단계;를 포함하는, 금속-유기 골격체의 크기 제어 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 휘발성 유기 화합물은,

벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 스타이렌(styrene), 자일렌(xylene), 다이에틸벤젠(diethylbenzene), 에틸벤젠(ethylbenzene), 프로필벤젠(propylbenzene), 부틸벤젠(butylbenzene), 및 메시틸렌(mesitylene)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 크기 제어 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 유화액은,

상기 수성 용매 전체 100 부피부에 대하여, 상기 휘발성 유기 화합물이 0.001 내지 1 부피부 혼합되어 제조되는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 크기 제어 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 유기 리간드 전구체는,

2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 에탄디오산(ethanedioic acid), 프로판디오산(propanedioic acid), 부탄디오산(butanedioic acid), 펜탄디오산(pentanedioic acid), o-프탈산(o-phthalic acid), m-프탈산(m-phthalic acid), p-프탈산(p-phthalic acid), 벤젠-1,4-디카르복실산(benzene-1,4-dicarboxylic acid), 벤젠-1,3,5-트리카르복실산(benzene-1,3,5-tricarboxylic acid), 2-히드록시-1,2,3-프로판트리카르복실산(2-hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylic acid), 1H-1,2,3-트리아졸(1H-1,2,3-triazole), 1H-1,2,4-트리아졸(1H-1,2,4-triazole) 및 3,4-디히드록시-3-사이클로부텐-1,2-디온(3,4-dihydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 크기 제어 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 금속 전구체는,

아연나이트레이트·6수화물 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 아연아세테이트·2수화물 ($Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$) 및 아연설페이트·6수화물 ($ZnSO_4 \cdot 6H_2O$)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 아연 전구체인 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 크기 제어 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 현탁액을 제조하는 단계는,

상기 수계 용액에 상기 금속 전구체 및 상기 제조된 유화액을 1 : (0.1 내지 1)의 부피비로 주입하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 크기 제어 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체를 수득하는 단계는,

상기 제조된 현탁액을 5000 내지 10000 rpm으로 5 내지 30분 동안 원심분리 후 상층액을 제거함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 크기 제어 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 방법은,

상기 금속-유기 골격체의 평균 직경이 100 내지 3000 ㎚ 범위로 조절되는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 크기 제어 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따라 크기가 제어된 금속-유기 골격체.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체는,

평균 직경이 100 내지 3000 ㎚ 범위로 조절된 것을 특징으로 하는, 크기가 제어된 금속-유기 골격체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속-유기 골격체의 크기 제어 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 소량의 유화액을 첨가함으로써 금속-유기 골격체의 크기를 다양하게 조절하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF)는 금속 이온이나 금속을 포함한 클러스터가 유기 리간드로 연결된 다공성 물질로, 배위 고분자의 일종이다. MOF가 3차원 구조를 형성하여 다공성을 가지면서도 강한 결합을 유지한다는 점은 가스 저장, 촉매, 약물 전달, 화학 센서 등 다양한 기능을 할 수 있다는 특성을 갖게 한다.

[0004] MOF는 형성된 중심 금속-유기 리간드의 틀이나 성분을 바꿀 수 있을 뿐 아니라, 기공의 크기(부피)를 조절할 수 있는 특징을 가진다. 이러한 점은 촉매나 가스 저장체로 사용될 경우 활성자리(active site)가 많아 효율의 극대화를 가져 올 수 있다는 장점이 있다. 따라서 MOF는 기체저장 및 촉매응용 분야에서 매우 중요시 되고 있으며 특히, 이산화탄소, 수소, 메탄 등의 가스 저장에서 뛰어난 촉매 특성을 보인다고 보고되고 있다.

[0005] 종래의 MOF의 크기 조절 방법에는 계면활성제를 첨가하는 방법, 유기용매에서 합성하는 방법 또는 양이온 전구체를 변화시키는 방법 등이 있다. 상기 계면활성제를 첨가하는 방법은 MOF의 수성상 합성 과정에서 CTAB (cetyltrimethyl ammonium bromide)와 같은 계면활성제를 첨가하여 MOF의 크기를 조절할 수 있으나, CTAB는 상온에서 고체 물질이기에 크기가 조절된 MOF를 활용하기 위해서는 이를 깔끔하게 제거하는 추가 세척 과정이 필요할 수 있다는 단점이 있으며, 회수 및 재사용이 어려운 문제가 있다.

[0006] 또한, 상기 유기용매에서 합성하는 방법은 MOF를 유기용매, 대표적으로 메탄올에서 합성하여 크기를 조절하는 것으로, 이 방법은 추가적인 첨가제 없이 작은 크기의 MOF를 합성할 수 있지만, 크기를 제어하기 어렵고 기본적으로 환경에 유해한 유기물질을 다량 사용하기에 친환경적이지 않은 문제가 있다.

[0007] 이에, 종래의 문제점을 해소하고, 금속-유기 골격체의 크기를 쉽고 간편하며, 친환경적으로 조절할 수 있는 새로운 방법이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2015-0126487호 (2015년11월12일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 쉽고 간편하게 다양한 크기로 금속-유기 골격체의 크기를 조절하는 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 수성 용매 및 휘발성 유기 화합물을 혼합하여 유화액을 제조하는 단계; 유기 리간드 전구체가 포함된 수계 용액에 금속 전구체 및 상기 제조된 유화액을 주입하고 교반하여 현탁액을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 현탁액을 원심분리하여 상층액을 제거하고 유기 용매에 분산시켜 크기가 제어된 금속-유기 골격체를 수득하는 단계;를 포함하는, 금속-유기 골격체의 크기 제어 방법을 제공한다.

[0013] 상기 휘발성 유기 화합물은, 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 스타이렌(styrene), 자일렌(xylene), 다이에틸벤젠(diethylbenzene), 에틸벤젠(ethylbenzene), 프로필벤젠(propylbenzene), 부틸벤젠(butylbenzene), 및 메시틸렌(mesitylene)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0014] 상기 유화액은, 상기 수성 용매 전체 100 부피부에 대하여, 상기 휘발성 유기 화합물이 0.001 내지 1 부피부 혼합되어 제조될 수 있다.

[0015] 상기 유기 리간드 전구체는, 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 에탄디오산(ethanedioic acid), 프로판디오산(propanedioic acid), 부탄디오산(butanedioic acid), 펜탄디오산(pentanedioic acid), o-프탈산(o-phthalic acid), m-프탈산(m-phthalic acid), p-프탈산(p-phthalic acid), 벤젠-1,4-디카르복실산(benzene-1,4-dicarboxylic acid), 벤젠-1,3,5-트리카르복실산(benzene-1,3,5-tricarboxylic acid), 2-히드록시-1,2,3-프로

판트리카르복실산(2-hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylic acid), 1H-1,2,3-트리아졸(1H-1,2,3-triazole), 1H-1,2,4-트리아졸(1H-1,2,4-triazole) 및 3,4-디히드록시-3-사이클로부텐-1,2-디온(3,4-dihydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0016] 상기 금속 전구체는, 아연나이트레이트·6수화물 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 아연아세테이트·2수화물 ($Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$) 및 아연설페이트·6수화물 ($ZnSO_4 \cdot 6H_2O$)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 아연 전구체일 수 있다.

[0017] 상기 현탁액을 제조하는 단계는, 상기 수계 용액에 상기 금속 전구체 및 상기 제조된 유화액을 1 : (0.1 내지 1)의 부피비로 주입하여 수행될 수 있다.

[0018] 상기 금속-유기 골격체를 수득하는 단계는, 상기 제조된 현탁액을 5000 내지 10000 rpm으로 5 내지 30분 동안 원심분리 후 상층액을 제거함으로써 수행될 수 있다.

[0019] 상기 방법은, 상기 금속-유기 골격체의 평균 직경이 100 내지 3000 nm 범위로 조절될 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기의 방법에 따라 크기 제어된 금속-유기 골격체를 제공한다.

[0021] 상기 금속-유기 골격체는, 평균 직경이 100 내지 3000 nm 범위로 조절될 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 금속-유기 골격체의 크기 제어 방법에 따라, 쉽고 간단한 공정을 통해 금속-유기 골격체의 크기를 다양하게 조절할 수 있다.

[0024] 본 발명에 따른 방법을 이용함으로써, 종래의 크기 조절 방법에 따른 문제점을 해소할 수 있으며, 휘발성 유기 화합물을 미량 첨가함으로써 환경에 끼치는 유해한 영향도 줄일 수 있다.

[0025] 또한, 상기 방법을 이용하여 금속-유기 골격체가 적용되는 분야에 맞는 크기로 적절히 조절함으로써 효율을 높여 다양한 분야에 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 ZIF-8 (Zeolitic imidazolate framework-8) 분산액의 o-자일렌(o-Xylene) 첨가 부피에 따른 흡수 스펙트럼이다.

도 2는 도 1의 ZIF-8의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따라 합성된 ZIF-8 분산액의 디알킬기 유무 및 길이에 따른 흡수 스펙트럼이다.

도 4는 도 3의 ZIF-8의 SEM 이미지이다.

도 5는 ZIF-8 분산액의 단일 사슬 알킬기 길이에 따른 흡수 스펙트럼이다.

도 6은 도 5의 ZIF-8의 SEM 이미지이다.

도 7은 ZIF-8 분산액의 알킬기 개수에 따른 흡수 스펙트럼이다.

도 8은 메시틸렌(mesitylene) 첨가한 유화액으로 제조한 ZIF-8의 SEM 이미지이다.

도 9는 기존의 ZIF-8 합성방법 및 본 발명에 따른 합성방법을 비교하여 개략적으로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

[0030] 본 발명에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을

선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0031] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0033] 본 발명은 금속-유기 골격체의 크기 제어 방법을 제공한다.

[0034] 보다 상세하게는, 상기 방법은 수성 용매 및 휘발성 유기 화합물을 혼합하여 유화액을 제조하는 단계; 유기 리간드 전구체가 포함된 수계 용액에 금속 전구체 및 상기 제조된 유화액을 주입하고 교반하여 현탁액을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 현탁액을 원심분리하여 상층액을 제거하고 유기 용매에 분산시켜 크기가 제어된 금속-유기 골격체를 수득하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0036] 본 발명에 있어서, 상기 유화액을 제조하는 단계는 수성 용매 및 휘발성 유기 화합물을 혼합함으로써 수행될 수 있다.

[0037] 상기 수성 용매는 물을 포함하는 용매로, 바람직하게는 물속의 무기질, 미립자, 박테리아, 미생물 등을 제거한 고도의 정제수인 초순수(pure water) 또는 탈이온수(de-ionized water) 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 상기 휘발성 유기 화합물은 비점(끓는점)이 낮아서 대기 중으로 쉽게 증발되는 액체 또는 기체상 유기 화합물의 총칭으로, 끓는점이 낮은 액체연료, 파라핀, 올레핀, 방향족화합물 등의 탄화수소류가 거의 해당되며, 바람직하게는 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 스타이렌(styrene), 자일렌(xylene) [오소(ortho-), 메타(meta-), 파라(para-)], 다이에틸벤젠(diethylbenzene), 에틸벤젠(ethylbenzene), 프로필벤젠(propylbenzene), 부틸벤젠(butylbenzene), 및 메시틸렌(mesitylene)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 상기 유화액은 상기 수성 용매 전체 100 부피부에 대하여, 상기 휘발성 유기 화합물이 0.001 내지 1 부피부 혼합됨으로써 제조될 수 있고, 바람직하게는 상기 휘발성 유기 화합물이 0.001 내지 0.5 부피부 혼합되어 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 유화액은 휘발성 유기 화합물을 미량 포함하여 제조됨으로써 환경에 끼치는 유해한 영향도 줄일 수 있다.

[0041] 본 발명에 있어서, 상기 현탁액을 제조하는 단계는, 유기 리간드 전구체가 포함된 수계 용액에 금속 전구체 및 상기 제조된 유화액을 주입하고 교반함으로써 수행될 수 있다.

[0042] 상기 유기 리간드 전구체는 금속-유기 골격체의 유기 리간드를 형성하는 물질로, 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 에탄디오산(ethanedioic acid), 프로판디오산(propanedioic acid), 부탄디오산(butanedioic acid), 펜탄디오산(pentanedioic acid), o-프탈산(o-phthalic acid), m-프탈산(m-phthalic acid), p-프탈산(p-phthalic acid), 벤젠-1,4-디카르복실산(benzene-1,4-dicarboxylic acid), 벤젠-1,3,5-트리카르복실산(benzene-1,3,5-tricarboxylic acid), 2-히드록시-1,2,3-프로판트리카르복실산(2-hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylic acid), 1H-1,2,3-트리아졸(1H-1,2,3-triazole), 1H-1,2,4-트리아졸(1H-1,2,4-triazole) 및 3,4-디히드록시-3-사이클로부텐-1,2-디온(3,4-dihydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 2-메틸이미다졸일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 상기 금속 전구체는 아연을 포함하는 질산염(nitrate), 암모늄염(ammonium salt), 황산염(sulfate), 할로젠화물(halide), 옥살레이트염(oxalate), 아세테이트염(acetate) 및 아세틸아세토네이트(acetylacetonate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 아연 전구체일 수 있고, 바람직하게는 아연나이트레이트·6수화물 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 아연아세테이트·2수화물 ($Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$) 및 아연설페이트·6수화물 ($ZnSO_4 \cdot 6H_2O$)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 보다 바람직하게는 아연나이트레이트·6수화물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 상기 유기 리간드 전구체는 수계 용매에 용해된 것일 수 있고, 상기 수계 용매는 용매가 물이거나 또는 용매의 총량을 기준으로 40 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상의 물을 포함하는 혼합물이 존재함을 의미한다.

[0045] 상기 유기 리간드 전구체가 포함된 수계 용액은 0.5 내지 2 M 농도일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 상기 금속 전구체는 금속 전구체 수화물이거나 수계 용매에 용해된 것일 수 있고, 이는 10 내지 30 mM 농도일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 상기 유기 리간드 전구체 및 상기 금속 전구체는 (50 내지 60) : 1의 몰 비율로 포함되어 금속-유기 골격체를 형성할 수 있다.

[0048] 상기 유기 리간드 전구체가 포함된 수계 용액에 상기 금속 전구체 및 상기 제조된 유화액을 1 : (0.1 내지 1)의 부피비로 주입하고 교반함으로써 현탁액을 제조할 수 있고, 바람직하게는 상기 수계 용액, 상기 금속 전구체 및 상기 제조된 유화액이 1 : 1 : 1 의 부피비로 혼합하여 교반함으로써 현탁액을 제조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 상기 금속 전구체 및 상기 제조된 유화액은 상기 수계 용액에 순차적으로 주입될 수 있고, 또는 동시에 주입될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 상기 교반하여 제조된 현탁액은 상온에서 1시간 이상 방치될 수 있고, 바람직하게는 3시간 이상 방치될 수 있으며, 상기 현탁액에는 크기가 다르게 형성될 수 있는 금속-유기 골격체가 포함될 수 있다.

[0052] 본 발명에 있어서, 상기 크기가 제어된 금속-유기 골격체를 수득하는 단계는 상기 제조된 현탁액을 원심분리하여 상층액을 제거하고 유기 용매에 분산시킴으로써 수행될 수 있다.

[0053] 상기 제조된 현탁액은 5000 내지 10000 rpm 으로 5 내지 30분 동안 원심분리하여 상층액을 제거하고, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등의 유기 용매에 분산시켜 금속-유기 골격체를 수득할 수 있다.

[0054] 상기 수득된 금속-유기 골격체는 100 내지 3000 nm 범위의 평균 직경을 가질 수 있고, 이는 상기 제조된 유화액 종류에 따라 조절될 수 있다.

[0056] 또한, 본 발명은 상기의 방법에 따라 크기가 제어된 금속-유기 골격체를 제공한다.

[0057] 상기 금속-유기 골격체는 100 내지 3000 nm 범위의 평균 직경을 가질 수 있고, 상기 제조된 유화액의 종류에 따라 평균 직경이 조절될 수 있다.

[0058] 보다 상세한 것은 하기 실험예에 의해 후술될 것이다.

[0060] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다

[0062] **<준비예 1> 시약**

[0063] 사용한 시약은 하기와 같으며, 모든 시약은 구입 후 정제없이 사용하였다:

[0064] 2-메틸 이미다졸(2-methyl imidazole, 99%, Sigma-Aldrich), 질산 아연 6수화물(zinc nitrate hexahydrate, 98%, Sigma-Aldrich), o-자일렌(o-xylene, 98%, Samchun), 벤젠(benzene, 99.8%, Sigma-Aldrich), 메탄올(methanol, 99.5%, Daejung), 질산 코발트(cobalt nitrate, 99.999%, Alfa Aesar), 메시틸렌(mesitylene, 98%, Sigma-Aldrich), 1,2-다이에틸벤젠(1,2-diethylbenzene, 99.0%, Sigma-Aldrich), 톨루엔(toluene, 99.7%, Daejung), 에틸벤젠(ethylbenzene, 99%, Sigma-Aldrich), 프로필벤젠(propylbenzene, 98%, Sigma-Aldrich), 부틸벤젠(butylbenzene, 99%, Sigma-Aldrich).

[0066] **<실시예 1> 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 (Zeolitic imidazolate framework-8, ZIF-8) 의 합성**

[0067] 20 mL 바이알에 1.32 M의 2-메틸 이미다졸 0.5 mL을 주입한 후, 500 rpm으로 교반하면서 24 mM $Zn(NO_3)_2$ 0.5 mL을 주입하고 5분간 교반한 뒤 상온에서 3시간 방치하였다. 이후 현탁액을 6000 rpm으로 10분 동안 원심분리하고 상층액을 제거한 후, 메탄올에 분산시켰다. 분산액을 6000 rpm으로 10분 동안 원심분리하고 상층액을 제거한 후, 메탄올에 분산하여 보관하였다.

[0069] **<실시예 2> 유화액 첨가를 통한 ZIF-8 합성: o-자일렌 첨가 부피 효과 확인**

[0070] 20 mL 바이알에 1.32 M의 2-메틸 이미다졸 0.5 mL을 주입한 후, 500 rpm으로 교반하였다. o-자일렌을 탈이온수 100 mL에 각 부피별 (0, 1.5, 30, 300 μL)로 주입하고 손으로 빠르게 5번 흔들어 유화액을 제조하였다. 교반 중인 2-메틸 이미다졸 용액에 24 mM $Zn(NO_3)_2$ 0.5 mL을 주입하고 10초 뒤, 제조한 유화액을 5번 더 흔들어 0.5 mL을 빠르게 주입하였다. 혼합된 용액을 5분간 교반한 뒤 상온에서 3시간 방치하였다. 이후 현탁액을 6000 rpm으로 10분 동안 원심분리하고 상층액을 제거한 후, 메탄올에 분산시켰다. 분산액을 6000 rpm으로 10분 동안 원심분리하고 상층액을 제거한 후, 메탄올에 분산하여 보관하였다.

[0072] 수득한 ZIF-8 입자 용액을 10배 희석한 후, 1 × 1 cm 석영 큐벳셀 2 mL 주입하여 흡수 스펙트럼을 측정한 결과, 도 1에 나타난 바와 같이, 유화액 제조에 들어가는 o-자일렌의 부피가 증가할수록 최대 흡수 파장은 점차적으로 단파장으로 이동함을 확인할 수 있다. 이는 o-자일렌의 첨가량에 의하여 ZIF-8 입자의 크기가 제어됨을 의미한다.

[0074] 수득한 ZIF-8 입자 용액 10 μL을 실리콘 웨이퍼 위에 올린 후 상온에서 건조하여 준비한 시편을 주사전자현미경으로 측정하였다. 전도도 향상을 위하여 백금 코팅 후 분석하였다.

[0075] 주사전자현미경을 통해 o-자일렌의 부피에 따른 유화액 물성 변화가 ZIF-8 입자 크기에 미치는 영향을 확인한 결과, 도 2에 나타난 바와 같이, 유화액 첨가없이 제조된 ZIF-8 입자는 표면이 균일하지 않은 사방 십이면체 (rhombic dodecahedron) 형태로 형성되었고, 입자 크기는 약 3340 nm로 확인되었다.

[0076] o-자일렌이 1.5 μL 들어간 유화액 첨가 시 제조된 ZIF-8 입자 크기는 약 2890 nm로 감소하였고, o-자일렌 부피가 30 μL까지 증가된 유화액 첨가 시 제조된 ZIF-8 입자 크기는 약 1510 nm로 감소하였다. 특히, o-자일렌이 300 μL 들어간 유화액 첨가 시 제조된 ZIF-8 입자의 크기는 약 190 nm로 현저히 감소하였다.

[0077] 이를 통해 o-자일렌의 첨가 부피에 따른 유화액 물성 제어로 ZIF-8 입자 크기 조절이 가능함을 증명할 수 있다.

[0079] **<실시예 3> 유화액 첨가를 통한 ZIF-8 합성: 다른 용매 첨가 효과 확인**

[0080] 20 mL 바이알에 1.32 M의 2-메틸 이미다졸 0.5 mL을 주입한 후, 500 rpm으로 교반하였다. 다른 용매 (벤젠, 다이에틸벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 부틸벤젠, 메시틸렌)를 탈이온수 100 mL에 각 용매별 300 μL을 주입하고 손으로 빠르게 5번 흔들어 유화액을 제조하였다. 교반 중인 2-메틸 이미다졸 용액에 24 mM $Zn(NO_3)_2$ 0.5 mL을 주입하고 10초 뒤, 제조한 유화액을 5번 더 흔들어 0.5 mL을 빠르게 주입하였다. 혼합된 용액을 5분간 교반한 뒤 상온에서 3시간 방치하였다. 이후 현탁액을 6000 rpm으로 10분 동안 원심분리하고 상층액을 제거한 후, 메탄올에 분산시켰다. 분산액을 6000 rpm으로 10분 동안 원심분리하고 상층액을 제거한 후, 메탄올에 분산하여 보관하였다.

[0082] 먼저, 벤젠(benzene) 구조를 기본으로 두 개의 알킬기를 갖는 분자에서 알킬기의 길이와 ZIF-8 입자 크기의 상관관계를 파악하였다.

[0083] 수득한 ZIF-8 입자 용액을 10배 희석한 후, 1 × 1 cm 석영 큐벳셀 2 mL 주입하여 흡수 스펙트럼을 측정한 결과, 도 3에 나타난 바와 같이, 흡수 스펙트럼을 통하여 벤젠을 첨가한 유화액 사용 시 o-자일렌 또는 다이에틸벤젠을 첨가한 유화액과는 달리 ZIF-8 분산액에 의한 산란이 크게 발생함을 확인할 수 있다. 벤젠을 사용한

경우 최대 흡광도는 약 650 nm 부근에서 확인되어 마이크로미터 크기의 ZIF-8 입자가 형성된 것을 유추할 수 있고, 다이에틸벤젠을 사용한 경우 최대 흡광도는 약 300 nm 부근에서 확인되어 수백 나노미터 크기의 ZIF-8 입자가 형성되었을 것으로 유추할 수 있다.

[0084] 수득한 ZIF-8 입자 용액 10 μL을 실리콘 웨이퍼 위에 올린 후 상온에서 건조하여 시편을 준비하였고, 전도도 향상을 위하여 백금 코팅 후 주사전자현미경으로 분석한 결과, 도 4에 나타난 바와 같이, 벤젠을 사용하여 제조된 ZIF-8 입자의 크기는 약 2280 nm로 확인되며, 도 2의 유화액을 첨가하지 않았던 조건의 ZIF-8과 비교하여 상당히 균일한 표면의 사방 십이면체 형태의 입자가 형성됨을 확인할 수 있다. 다이에틸벤젠을 사용하여 제조된 ZIF-8 입자의 크기는 약 350 nm로 벤젠 첨가 시와 비교해 대폭 감소하는 것을 확인하였다. o-자일렌에서도 유사하게 ZIF-8 입자 크기가 감소하는 현상 (도 2)을 확인하였기에 벤젠 구조에 디알킬기 유무가 유화액에 의한 ZIF-8 크기 조절에 효과가 있다는 것으로 결론지을 수 있다.

[0086] 다음, 벤젠 구조를 기본으로 단일 사슬 알킬기 첨가 및 사슬 길이 증가와 ZIF-8 입자 크기의 상관관계를 파악하였다.

[0087] 그 결과, 도 5에 나타난 바와 같이, 벤젠을 제외한 톨루엔, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 또는 부틸벤젠을 첨가한 유화액 사용 시 수득한 ZIF-8은 300 nm 에서 최대 흡광도를 보여주었으며, 이를 통해 작은 입자의 ZIF-8이 형성되었음을 유추할 수 있다.

[0088] 더불어, 도 6을 참조하면, 톨루엔을 사용하여 제조한 ZIF-8 입자의 크기는 약 310 nm로, 벤젠을 사용하여 수득한 ZIF-8 입자 (도 4)와 비교하여 크기가 확연히 감소한 것을 확인할 수 있다. 알킬기 사슬 길이가 증가한 에틸벤젠을 사용하여 수득한 ZIF-8 입자의 크기는 약 190 nm, 사슬 길이가 더 증가한 프로필벤젠은 약 250 nm, 부틸벤젠은 약 540 nm로 확인되었다.

[0089] 이를 통해, 벤젠 구조에서 단일 사슬 알킬기 길이 증가에 따라 유화액의 물성 변화가 발생하며, 수백 나노미터 단위에서 ZIF-8 입자 크기를 제어할 수 있는 방법을 제시할 수 있다.

[0091] 마지막으로, 벤젠 구조를 기본으로 알킬기 개수와 ZIF-8 입자 크기의 상관관계를 확인하였다.

[0092] 그 결과, 도 7에 나타난 바와 같이, 알킬기가 3개 있는 메시틸렌을 첨가한 유화액 사용 시 톨루엔을 첨가하여 수득한 ZIF-8과 유사한 흡수 스펙트럼을 나타냄을 확인할 수 있다.

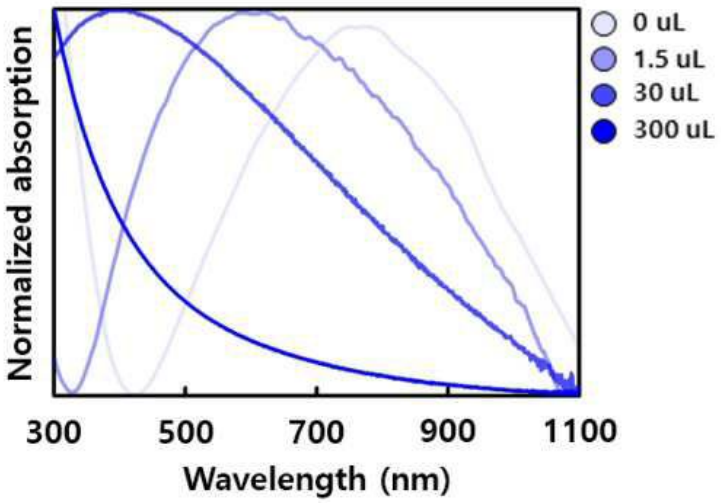
[0093] 또한, 도 8을 참조하면, 메시틸렌을 사용하여 제조한 ZIF-8 입자의 크기는 약 320 nm로, 이는 톨루엔을 사용하여 제조한 ZIF-8 입자의 크기 (도 6)와 유사하며, o-자일렌을 사용하여 제조한 ZIF-8 입자의 크기 (도 2) 보다는 크다는 것을 확인할 수 있다.

[0094] 이를 통해, 벤젠 구조에 알킬기가 2개 있는 o-자일렌이 알킬기가 1개 있는 톨루엔 및 3개 있는 메시틸렌 보다 더 작은 크기의 ZIF-8 입자 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

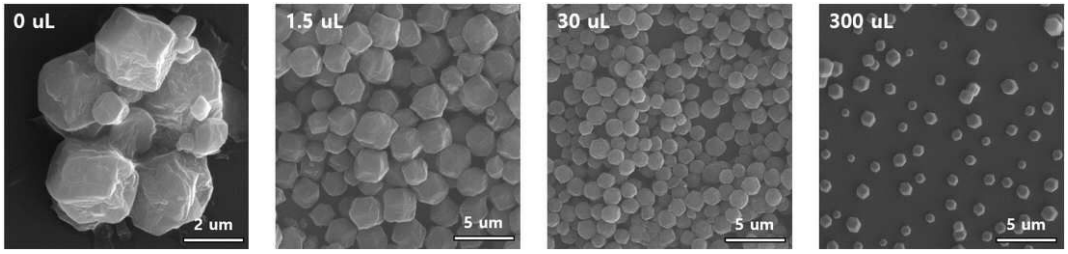
[0096] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며,이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다. 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발 명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

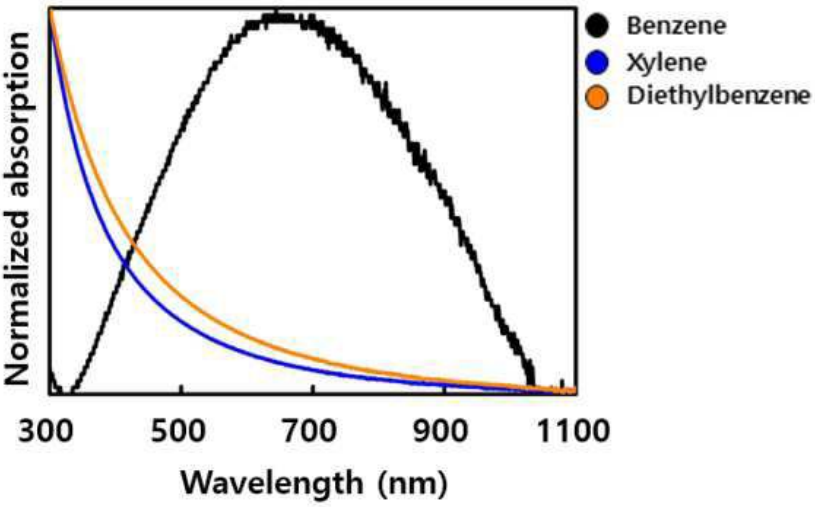
도면1



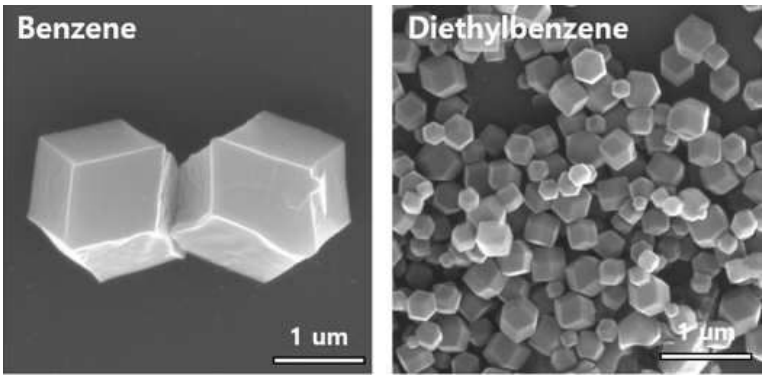
도면2



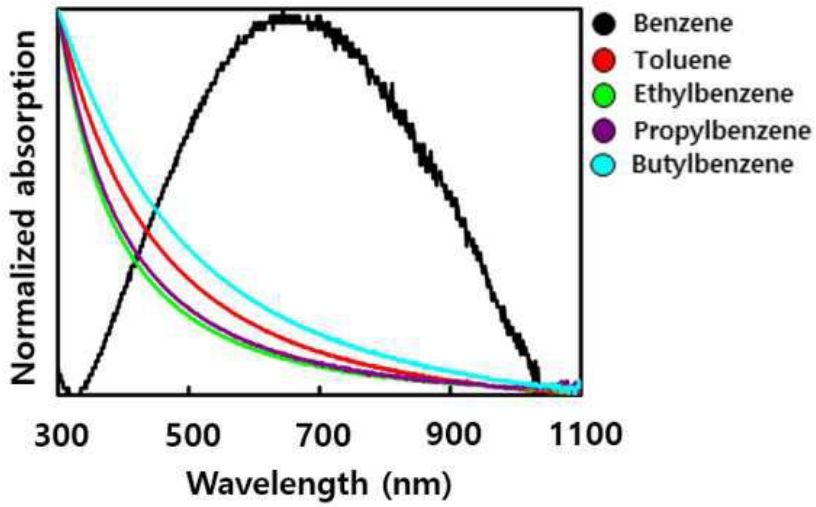
도면3



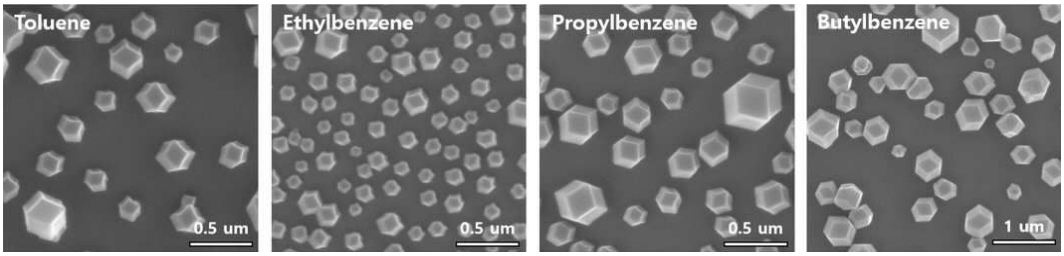
도면4


Benzene
1 um
Diethylbenzene
1 um

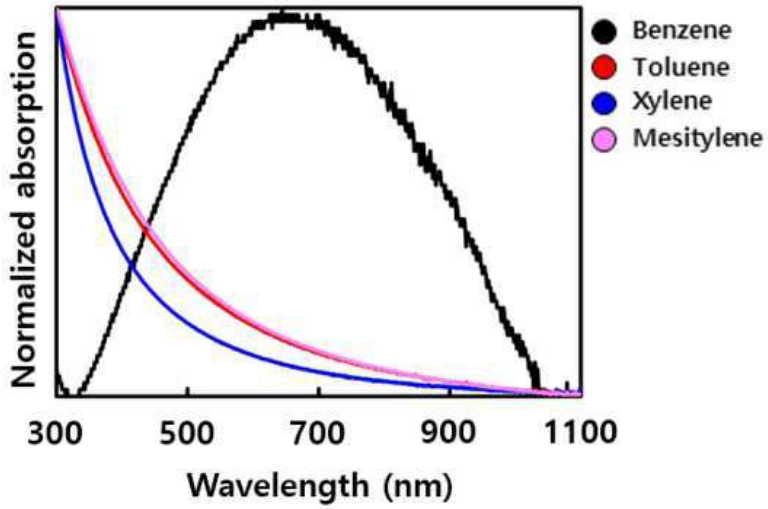
도면5


Normalized absorption
300
500
700
900
1100
Wavelength (nm)
Benzene
Toluene
Ethylbenzene
Propylbenzene
Butylbenzene

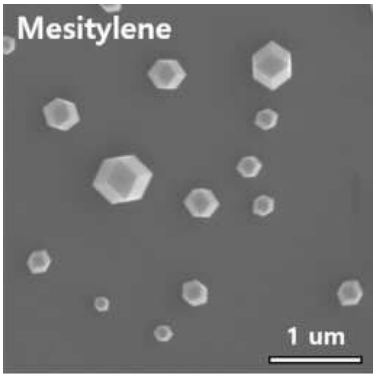
도면6


Toluene
0.5 um
Ethylbenzene
0.5 um
Propylbenzene
0.5 um
Butylbenzene
1 um

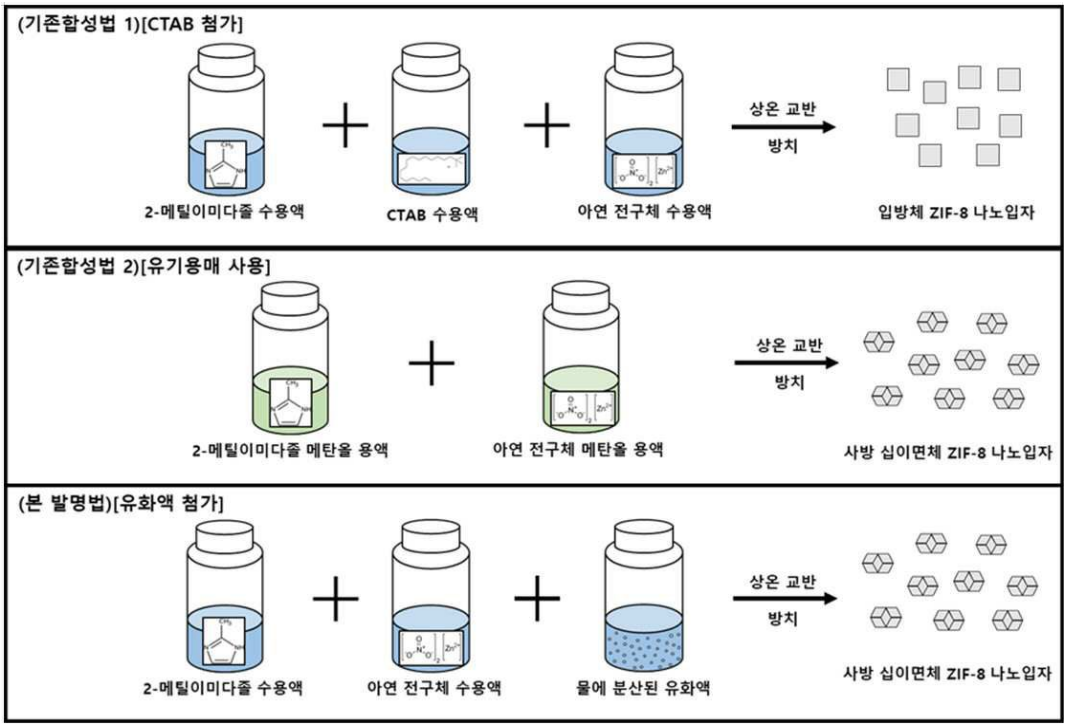
도면7


Normalized absorption
300
500
700
900
1100
Wavelength (nm)
Benzene
Toluene
Xylene
Mesitylene

도면8


Mesitylene
1 um

도면9


(기존합성법 1)[CTAB 첨가]
2-메틸이미다졸 수용액
CTAB 수용액
아연 전구체 수용액
상온 교반
방치
입방체 ZIF-8 나노입자
(기존합성법 2)[유기용매 사용]
2-메틸이미다졸 메탄올 용액
아연 전구체 메탄올 용액
상온 교반
방치
사방 십이면체 ZIF-8 나노입자
(본 발명법)[유화액 첨가]
2-메틸이미다졸 수용액
아연 전구체 수용액
물에 분산된 유화액
상온 교반
방치
사방 십이면체 ZIF-8 나노입자