

## 폴리다이메틸실록산 코팅을 통한 다결정성 UiO-66 분리막의 비선택적 결정립계 결함 캡핑

김익지, 권혁택\*

부경대학교 화학공학과  
부산시 남구 용소로 45

(2023년 2월 2일 접수; 2023년 3월 2일 수정본 접수; 2023년 3월 3일 채택)

## Capping Intercrystalline Defects of Polycrystalline UiO-66 Membranes by Polydimethylsiloxane Coating

Ik Ji Kim and Hyuk Taek Kwon\*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University  
45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan 48513, Republic of Korea

(Received for review February 2, 2023; Revision received March 2, 2023; Accepted March 3, 2023)

### 요 약

다공성 결정물질(예: 금속유기골격체(Metal-Organic Framework, MOF), 제올라이트(zeolite))로 만들어진 다결정성 분리막의 선택도는 일반적으로 크기가 1 nm 혹은 그 이상으로 알려진 비선택적 결정 간 결함, 즉 결정립계의 존재 때문에 저하된다. 본 논문에서는 다결정성 MOF 분리막 위에 폴리다이메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS)의 코팅이 결정립계를 캡핑하여 분리막의 선택도를 향상시키는데 효과적임을 증명하였다. 제안된 개념을 증명하기 위해서 *in-situ* 용매열 합성법을 통해 제조된 지르코늄 기반의 MOF의 일종인 UiO-66 분리막 위에 PDMS를 코팅한 후, 코팅 전후의 성능변화를 관찰하였다. PDMS 코팅 후 UiO-66 분리막의 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 단일 기체 분리 선택도는 6에서 14로 증가하였고, 동시에 CO<sub>2</sub> 투과도는 5700 GPU에서 33 GPU로 감소하였다. 선택도의 증가는 PDMS 코팅이 결정립계 결함을 효과적으로 메웠음을 의미하며, 동반된 투과도의 감소는 PDMS 코팅이 결함을 메우는 동시에 분리막 위에 연속적인 층을 형성하여 추가된 투과 저항에서 비롯되었다고 판단된다.

주제어 : 다결정성 분리막, 결정립계 결함 메움, 고분자 코팅, 금속유기골격체, UiO-66

**Abstract :** In general, the presence of non-selective intercrystalline (grain boundary) defects in polycrystalline metal-organic framework (MOF) or zeolite membranes, which are known to be ca. 1 nm in size, causes lower membrane performance (selectivity) than the intrinsically expected. In this study we show that applying a thin polymeric coating of polydimethylsiloxane (PDMS) on a polycrystalline MOF membrane is effective to cap the non-selective intercrystalline defects and therefore improve membrane performance. To demonstrate the concept, first, polycrystalline UiO-66, one of Zr-based MOFs, membranes were prepared by an *in-situ* solvothermal growth. By controlling membrane growth condition with respect to growth temperature, we were able to obtain polycrystalline UiO-66 membranes at 150 °C with intercrystalline defects of which the quantity is not significant, so it can be plugged by the suggested PDMS deposition. Second, their performances were compared before and after the PDMS deposition. As expected, the PDMS deposition ended up with a noticeable increase in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ideal selectivity from 6 to 14, indicating successful intercrystalline defect plugging. However, the enhancement in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity was accompanied by a significant reduction in CO<sub>2</sub> permeance from 5700 to 33 GPU because the PDMS deposition not only plugs defects but also forms a continuous coating on membrane surface, adding an additional transport resistance.

**Keywords :** Polycrystalline membrane, Intercrystalline defect plugging, Polymer coating, Metal-organic framework, UiO-66

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: htkwon@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-6430; Fax: +82-51-629-7487

doi: 10.7464/ksct.2023.29.1.71 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

파리협정으로 전 세계 모든 국가에 온실가스 감축 의무가 부여되면서 온실가스로 인한 기후 변화, 해수면 상승, 생태계 파괴 등과 같은 환경적 문제뿐만 아니라 온실가스 배출권과 같은 경제적 문제에 관한 관심이 커지고 있다[1]. 이와 함께 인위적으로 배출되는 온실가스 중 50% 이상을 차지하고 있는 CO<sub>2</sub>의 배출량을 줄이기 위해서 극저온 증류, 흡수, 흡착, 화학적 순환 연소, 분리막 등의 분리 기술들이 연구되고 있다[2-5]. 그중 분리막 기술은 상변화 없이 분리를 할 수 있어 에너지 소비가 낮고 단순한 공정 과정과 설치의 편의성 등의 추가적인 장점들이 있어 주목받고 있다[6].

여러 가지 다공성 분리막 소재(예: 고분자, 세라믹, 제올라이트) 중 금속유기골격체(metal-organic frameworks, MOFs)는 월등한 구조적 다양성으로 최근 주목받고 있는 분리막 소재이다[7]. 그러나 최근까지 다양한 MOF들이 개발되었음에도 이들의 낮은 화학적 그리고 열적 안정성은 여전히 응용 범위를 제한하고 있다[8]. UiO-66는 지르코늄 이온(IV)과 리간드인 1,4-benzenedicarboxylic acid간의 배위결합을 통해 만들어진 MOF로, 리간드 내 산소와 지르코늄 클러스터 사이에 강한 배위결합과 높은 배위수 때문에 보고된 다른 MOF들과 비교하여 높은 안정성을 가진다[9]. 분리 응용 관점에서 UiO-66는 비록 기공 크기(6 Å)가 CO<sub>2</sub>의 운동직경(3.3 Å)보다 커 CO<sub>2</sub> 분리에 대한 분자체 거름 효과는 기대하기 어려우나 CO<sub>2</sub>에 대한 친화도가 다른 기체들에 비해 커 선택적 CO<sub>2</sub> 분리가 가능하다[10].

기체 분리를 위한 다결정성 UiO-66 분리막은 Liu 그룹에 의해 처음으로 발표되었고[11] 이후로도 몇몇 보고가 있었으나 최근까지도 재현성 있는 고성능 다결정성 UiO-66 분리막의 제조에 관한 문헌은 드물며, 이는 다결정성 분리막에 존재하는 비선택적 확산 경로인 결정립계(grain boundary) 결합 때문이다. 결정립계 결합은 분리막의 합성 조건에 의존하는 다결정성 막의 일반적인 특징으로, 다결정성 분리막을 개발을 저해하는 큰 요인 중 하나이다.

본 연구에서는 *in-situ* 성장법을 통해 알루미늄 지지체 위에 만들어진 다결정성 UiO-66 분리막의 결정립계 결합을 대표적인 실리콘 고분자인 폴리다이메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 코팅을 통해 메워(캡핑) 분리막의 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리 성능을 향상시키는 시도를 보고한다. 캡핑 이후 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도는 약 6에서 14로 증가하였으나, PDMS 코팅층의 저항으로 인해 CO<sub>2</sub> 투과도는 5700 GPU에서 33 GPU로 감소하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 재료 및 시약

본 실험에서 사용한 재료 또는 시약들은 poly(vinyl alcohol) (PVA, 대정화금, M.W. ~22000), 증류수, 질산(HNO<sub>3</sub>, 대정화금, 60%), 알루미늄 분말(DAW-05, Denka, 중간 입도 = 5 μm), 알루미늄 분말(ALD-0103, PACE, 평균 직경 = 300 nm), zirconium(IV) chloride(ZrCl<sub>4</sub>, sigma-aldrich, 99.5%), terephthalic acid(H<sub>2</sub>BDC,

sigma-aldrich, 95%), N, N-Dimethylformamide anhydrous(DMF, 대정화금, 99.9%), methanol(대정화금, 99.5%), heptane(대정화금, 99.9%), PDMS (RTV615-100, Momentive, 99.9%, part A와 part b로 구성됨)이며, 모두 추가적인 정제 없이 사용되었다.

### 2.2. 매크로 기공 알파 알루미나 지지체 제조

실험에 사용된 지지체들은 기존에 보고된 방법을 참고하여 제조되었다[12]. 먼저 중간 입도가 5 μm인 구형 알루미나 분말 10 g을 0.5 mL의 증류수와 섞는다. 그 후 1.8 g의 분말을 지름이 21 mm인 초경 몰드에 넣고 5000 psig 압력으로 10 s 동안 가압한다. 최종적으로 몰드에서 제거된 지지체를 1350 °C에서 3 h 동안 소결한다. 언급된 열처리 시 승온 및 강온 속도는 5 °C/min 이다.

### 2.3. 알파 알루미나 서스펜션의 제조 및 코팅

입자의 평균 지름이 300 nm인 알파 알루미나 분말 1 g과 0.2 mL의 1M HNO<sub>3</sub>, 용액을 10 mL의 PVA 수용액에 넣고 15 min 동안 초음파 분산시킨다. 그 후 분산된 알파 알루미나 서스펜션을 실험대 위에서 5 min 동안 침전시킨다. 침전 후 상층액을 분리하여 코팅용액으로 사용한다. PVA 수용액은 1.17 g의 PVA를 80 °C의 200 mL 증류수에 3 h 동안 녹여 제조한다. 코팅을 위해 먼저 매크로 기공 지지체를 증류수에 1 h 동안 담가 지지체 내 기공을 증류수로 채운다. 그 후 증류수로부터 지지체를 제거하는 동시에 지지체 표면의 증류수를 공기압축기를 이용해서 제거한다. 표면의 증류수가 제거된 지지체를 유리판에 놓은 후 0.3 mL의 알파 알루미나 서스펜션을 피펫을 사용하여 지지체 표면에 고르게 도포한다. 도포 후 지지체는 24 h 동안 자연 건조되며, 최종적으로 450 °C에서 3 h 동안 이어서 1100 °C에서 6 h 동안 소결된다. 열처리 시 승온 및 강온 속도는 5 °C/min이다. 결합을 최소화하기 위해 전체 코팅과 열처리 과정을 총 2회 반복하여 최종적으로 분리막 합성에 사용할 지지체를 완성한다. 지지체는 분리막 합성 전에 분리막 합성용액인 DMF를 이용하여 세척 후 분리막 합성에 사용되었다.

### 2.4. 다결정성 UiO-66 분리막의 합성

UiO-66 분리막은 *in-situ* 용매열 합성법으로 제조되었다[11]. 먼저 0.27 g의 H<sub>2</sub>BDC를 30 mL의 DMF와 28 μL의 증류수 혼합 용액에 녹인다. 이후 0.361 g의 ZrCl<sub>4</sub>를 30 mL의 DMF에 녹인다. 다음으로 두 용액을 섞어 만든 혼합 용액에 알루미늄 지지체를 담지 후 120, 150, 또는 180 °C에서 12 h 동안 용매열 합성을 진행한다. 완성된 분리막들은 DMF로 충분히 세척 후 UiO-66 기공 내 DMF를 제거하기 위해 메탄올에서 24 h 동안 용매 교환한다. 용매 교환 시 12 h마다 용매를 교환해준다. 용매 교환이 끝난 분리막은 사용 전 상온에서 24 h 동안 건조한다.

### 2.5. PDMS 코팅

0.334 g의 PDMS part A와 0.0334 g의 PDMS part B를 3.3 g의 Heptane에 각각 녹인 후 섞어 3 h 동안 교반한다. 이어 UiO-66

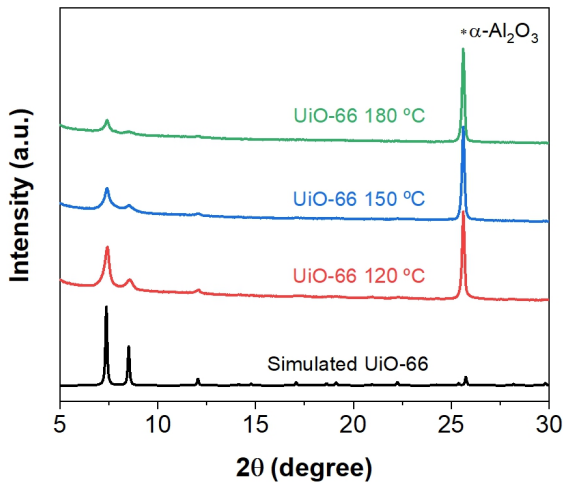


Figure 1. XRD patterns of UiO-66 membranes.

분리막의 지지체 면에 진공을 가하면서 막 표면에 1 mL의 PDMS 혼합 용액을 도포한 후 10 s 동안 진공을 유지한다. 페이퍼타울을 이용하여 분리막 상단에 과잉의 PDMS를 흡수하고, 진공을 제거한 후 상온에서 10 min 동안 건조한다. 최종적으로 가교를 위해 80 °C 진공 오븐에서 12 h 동안 처리한다.

2.6. 특성 분석

합성된 지지체 및 UiO-66 분리막의 주사전자현미경 사진은 TESCAN사의 MIRA3를 그리고 X선 회절 패턴은 Rigaku사의 Ultima IV를 이용하여 획득하였다. 기체투과도는 Time lag 장비를 이용하여 측정하였다[13]. 측정 시 온도는 상온 그리고 feed부 압력은 2 bar로 유지되었다.

3. 결과 및 고찰

합성 온도와 압력은 다결정성 분리막의 결정립계 결합에 영향을 주는 주요 인자들이기 때문에 분리막 합성의 최적화를 위해 온도를 변화시키며 분리막을 합성하였다. 합성된 분리막들을 X선 회절기와 주사전자현미경을 이용하여 분석하였다. Figure 1은 UiO-66 분리막들의 X선 회절 분석 결과이다. 모두 보고된 UiO-66의 X선 회절 패턴과 일치하였으나[14] 픽들의 강도는 합성 온도가 높아질수록 감소하였다. 이는 합성 온도가 높아질수록 균일 핵 생성이 불균일 핵 생성보다 우세하여 상대적으로 적은 양의 UiO-66가 지지체 표면과 내부에 생겨났음을 의미한다. Figure 2는 UiO-66 분리막들의 표면과 단면 전자현미경 사진들이다. 알루미늄 지지체의 표면 사진(Figure 2(a))과 비교하였을 때, 120 °C와 150 °C에서 합성된 분리막들의 경우, 결정 간 상호성장된 정육면체 형태의 UiO-66 결정들이(Figure 2(b) vs 2(d)) 각각 ~500 nm와 ~300 nm 두께로 지지체 표면을 치밀하게 덮었음을 확인할 수 있었다(Figure 2(c) vs 2(e)). 하지만 180 °C에서 합성된 분리막의 경우, 결정이 상호성장하지 않아 치밀한 분리막이 형성되지 못하였으며(Figure 2(f) vs 2(g)) 이는 X선 회절 분석 결과와 일치한다.

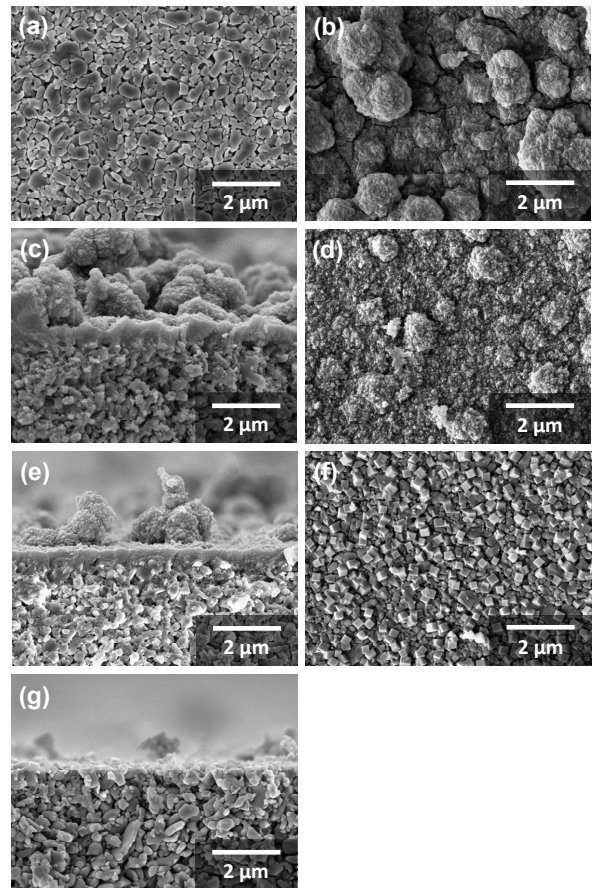
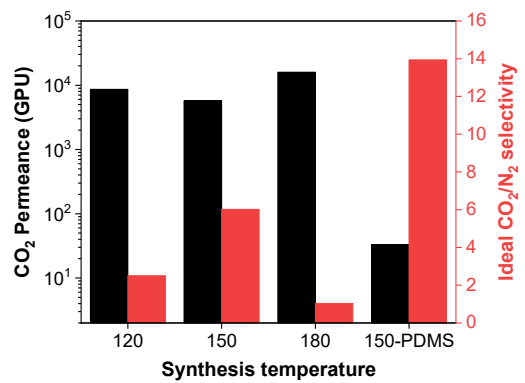


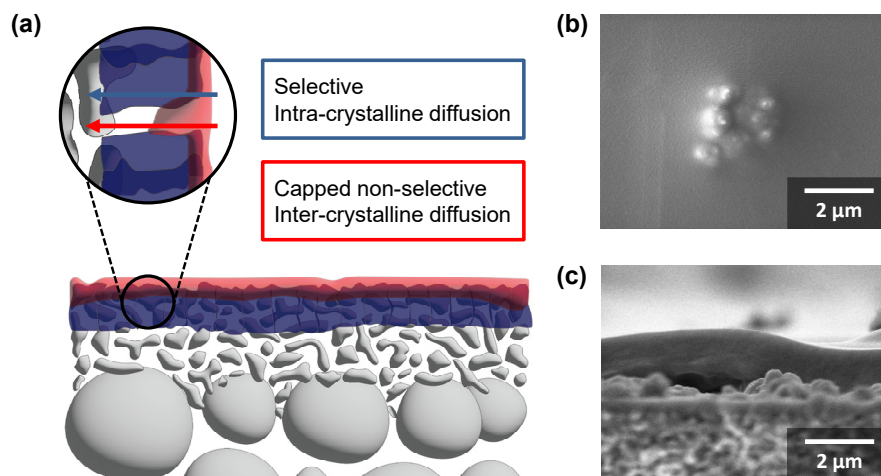
Figure 2. Electron micrographs of an  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support (a), UiO-66 membranes grown at 120 °C (b, c), 150 °C (d, e), and 180 °C (f, g).



Synthesis Temperature (°C)	GPU		Ideal selectivity
	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	
120	3450	8658	2.5
150	949	5719	6.02
180	15323	15935	1.03

Figure 3. Room temperature (25 °C) single gas permeances of CO<sub>2</sub> and ideal selectivities of UiO-66 membranes synthesized at various temperature. 150-PDMS implies the UiO-66 membrane synthesized at 150 °C after PDMS deposition.

합성된 UiO-66 분리막의 결정립계 결합의 정도를 단일 기체 투과도 실험을 통해 확인하였다. Figure 3과 Table 1은 상온에서



**Figure 4.** A scheme illustration of a UiO-66 membrane coated with a PDMS layer (a) and electron micrographs of a UiO-66 membrane grown at 150 °C after PDMS deposition (b, c).

측정된 UiO-66 분리막들의 CO<sub>2</sub>의 투과도와 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 이상 선택도이다. 이미 보고된 UiO-66 분리막의 성능(CO<sub>2</sub> 투과도: 2836 GPU, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도: 29.7)[11]과 비교해 합성된 분리막들은 높은 CO<sub>2</sub> 투과도와 낮은 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도를 보였다. 150 °C에서 합성된 분리막은 ~5700 GPU의 CO<sub>2</sub> 투과도와 ~6의 선택도로 합성된 분리막 중 최고의 분리 성능을 보였고, 120(CO<sub>2</sub> 투과도: ~8650 GPU, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도: 2.5) 그리고 180 °C에서 합성된 분리막 순으로 선택도가 더욱 낮아지는 경향을 보였다. 앞서 전자현미경 사진에서 결정의 상호성장이 제대로 이루어지지 않았던 180 °C에서 합성된 분리막은 선택도 1로 기체 분리가 되지 않았다. 보고된 합성 조건(합성온도: 120 °C, 전구체 종류와 농도는 본 논문과 동일)[11]에서 최적화가 이뤄지지 않는 것은 지지체의 형태, 표면 거칠기, 기공 크기 등의 시스템 변화에 따라서 새로운 최적화가 필요함을 의미하며, 이것이 보고된 UiO-66 분리막들의 제법이 각각각색인 이유라 판단된다[10].

폴리머 코팅을 이용한 결정립계 결합 완화 가설을 증명하기 위해 150 °C에서 합성된 UiO-66 분리막 위에 PDMS를 코팅하여 Figure 4에 나타낸 것과 같은 분리막을 제조하였다. 코팅 후 분리막 표면은 약 1.7 μm 두께의 PDMS로 덮여 UiO-66의 결정 형상이 보이지 않았으며, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도는 6.02에서 13.94로 향상되었으나 CO<sub>2</sub>의 투과도가 33.19 GPU로 약 170배 감소하였음을 확인하였다(Figure 3). 보고된 PDMS 분리막의 선택도가 ~10인 것을 고려할 때, PDMS 코팅이 다결정성 분리막의 결정립계 결합을 매우는데 효과적임을 결론 내릴 수 있으며, 선택도 향상에 동반된 투과도의 감소는 분리막 상단에 코팅된 PDMS 층으로부터 유래하는 투과 저항 때문이라 판단된다.

#### 4. 결 론

합성된 다결정성 분리막의 결정립계 결합을 줄이기 위한 후처리 전략으로 고분자 캡핑법의 유효성을 검증하였다. 검증에 사용된 MOF의 일종인 UiO-66 다결정성 분리막은 *in-situ* 용매 열 합성법을 이용하여 다양한 온도에서 합성하였고, 분리막이

높은 온도에서 합성될수록 균일 핵 생성이 비균일 핵 생성보다 지배적이며 분리막의 두께가 약 0.5 μm에서 0.3 μm로 얇아졌다. 합성된 UiO-66 분리막들은 상대적으로 많은 결정립계 결합의 존재로 기존에 보고된 동일 분리막과 비교하여 CO<sub>2</sub> 투과도는 높고 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도는 낮았다. 합성된 분리막 중 제일 높은 성능을 보이는 UiO-66 분리막(합성 온도: 150 °C)의 상단에 PDMS를 박막코팅 하였을 때, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도는 6.02에서 13.94로 향상되었으며 CO<sub>2</sub> 투과도는 5719 GPU에서 33 GPU로 약 170배 감소하였다. 이는 PDMS가 분리막의 결정립계 결합을 매워 비선택적 확산을 감소시킨 결과로 그리고 선택도 향상에 동반된 투과도의 감소는 분리막 상단에 코팅된 PDMS 층으로부터 유래하는 투과 저항 때문이라 판단된다. 본 실험실에서는 투과도 감소를 최소화하기 위한 고분자 코팅층의 두께 최소화를 목표로, PDMS 외 다른 고분자를 기반으로 한 계면중합을 통하여 결정립계 결합만을 매우는 선택적 캡핑법이 시도되고 있으며, 추후 보고할 예정이다.

#### 감 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구(2021년)에 의하여 연구되었음.

#### References

1. D'Alessandro D. M., Smit B. and Long J. R., "Carbon dioxide capture: Prospects for new materials," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**(35), 6058-6082 (2010).
2. Rodhe H., "A comparison of the contribution of various gases to the greenhouse effect," *Science*, **248**(4960), 1217-1219 (1990).
3. Yu C., Huang C. and Tan C., "A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption," *Aerosol Air Qual. Res.*, **12**(5), 745-769 (2012).
4. Yeo Z. Y., Chew T. L., Zhu P. W., Mohamed A. R. and

- Chai S., "Conventional processes and membrane technology for carbon dioxide removal from natural gas: A review," *J. Nat. Gas Chem.*, **21**(3), 282-298 (2012).
5. Hossain M. M. and de Lasa H. I., "Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO<sub>2</sub> separations—a review," *Chem. Eng. Sci.*, **63**(18), 4433-4451 (2008).
  6. Bernardo P., Drioli E. and Golemme G., "Membrane gas separation: A review/state of the art," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**(10), 4638-4663 (2009).
  7. Rezakazemi M., Amooghin A. E., Montazer-Rahmati M. M., Ismail A. F. and Matsuura T., "State-of-the-art membrane based CO<sub>2</sub> separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions," *Prog. Polym. Sci.*, **39**(5), 817-861 (2014).
  8. Ding M., Cai X. and Jiang H., "Improving MOF stability: Approaches and applications," *Chem. Sci.*, **10**(44), 10209-10230 (2019).
  9. Cavka J. H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S. and Lillerud K. P., "A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(42), 13850-13851 (2008).
  10. Liu X., "Metal-organic framework UiO-66 membranes," *Front. Chem. Sci. Eng.*, **14**(2), 216-232 (2020).
  11. Liu X., Demir N. K., Wu Z. and Li K., "Highly water-stable zirconium metal-organic framework UiO-66 membranes supported on alumina hollow fibers for desalination," *J. Am. Chem. Soc.*, **137**(22), 6999-7002 (2015).
  12. Kwon H. T. and Kim J., "Deposition of an intermediate layer on an ultrapermeable ceramic support by evaporation-driven self-assembly," *Membrane Journal*, **31**(1), 80-85 (2021).
  13. Kim S. J., Jeon H., Kim D. J. and Kim J. H., "High-performance polymer membranes with multi-functional amphiphilic micelles for CO<sub>2</sub> capture," *ChemSusChem*, **8**(22), 3783-3792 (2015).
  14. Shan B., James J. B., Armstrong M. R., Close E. C., Letham P. A., Nikkiah K., Lin Y. S. and Mu B., "Influences of deprotonation and modulation on nucleation and growth of UiO-66: Intergrowth and orientation," *J. Phys. Chem. C.*, **122**(4), 2200-2206 (2018).