

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0088908

(43) 공개일자 2025년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/32 (2006.01) *B01J 20/22* (2006.01)*B01J 20/28* (2006.01) *C09K 5/02* (2006.01)*F25B 17/08* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/32 (2013.01)*B01J 20/226* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0178258

(22) 출원일자 2023년12월11일

심사청구일자 2023년12월11일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

김덕중

경남 진주시 가호로 26

다발쿠마르 니틴찬드라 조시

경남 진주시 가좌길60번길 14-1

(74) 대리인

김종석

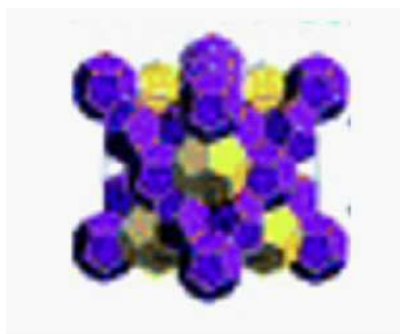
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **메탈 할라이드와 그래핀 에어로젤을 포함하는 암모니아 흡탈착 구조체 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 메탈 할라이드와 그래핀 에어로젤을 포함하는 암모니아 흡탈착 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 상기 암모니아 흡탈착 구조체는 메탈 할라이드 계열의 소재를 포함하여 암모니아 흡착 용량을 극대화하고, 그래핀 에어로젤을 포함하여 흡탈착 과정에서의 부피의 급격한 변화에 안정적으로 대응하는 암모니아 흡탈착 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/28047 (2013.01)

C09K 5/02 (2013.01)

F25B 17/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415186615
과제번호	20212050100010
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지수요관리핵심기술개발(예특)
연구과제명	전기화학적 압축기를 이용한 화학흡착식 히트펌프 시스템 개발
기 여 율	75/100
과제수행기관명	한국기계연구원
연구기간	2023.03.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711187007
과제번호	2021R1A2C2004207
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	고열전도성/고강도 테셀레이션 (Tessellation) 소재 연구
기 여 율	25/100
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

아미노기를 포함하는 MOF를 합성하는 단계;

상기 합성된 MOF를 다이메틸폼아마이드(Dimethylformamide, DMF)로 세척하고 원심분리하는 단계;

상기 원심분리된 MOF를 에탄올(Ethanol)로 용매열 반응하여 세척하는 단계;

상기 에탄올로 세척된 MOF에 NH_4Cl 를 용매열 반응하여 함침하는 단계;

상기 NH_4Cl 이 함침된 MOF 분산액에 그래핀 에어로젤을 담그고 용매열 반응하여 그래핀 에어로젤 내에 MOF를 함침하는 단계; 및

상기 MOF가 함침된 그래핀 에어로젤을 진공건조하는 단계를 포함하는, 메탈 할라이드와 그래핀 에어로젤을 포함하는 암모니아 흡탈착 구조체의 제조방법

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 MOF를 합성하는 단계에서,

상기 MOF는 마이크로파 합성법으로 합성된 MIL-101(Cr)인 것을 특징으로 하는, 암모니아 흡탈착 구조체의 제조방법

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 용매열 반응은 80 내지 160℃에서 1 내지 16시간 동안 반응하는 것을 특징으로 하는, 암모니아 흡탈착 구조체의 제조방법

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 그래핀 에어로젤은 하이드라진(N_2H_4)과 반응하여 산화그래핀이 부분적으로 환원된 것을 특징으로 하는, 암모니아 흡탈착 구조체의 제조방법

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 그래핀 에어로젤은,

산화그래핀을 하이드라진(N_2H_4)과 30 내지 50℃에서 반응하여 부분적으로 환원시킨 다음, 저온 동결 후 해동하여 제조된 것을 특징으로 하는, 암모니아 흡탈착 구조체의 제조방법

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는, 메탈 할라이드와 그래핀 에어로젤을 포함하는 암모니아 흡탈착 구조체

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 암모니아 흡탈착 구조체는,

메탈 할라이드를 포함하는 MOF 대비 암모니아의 흡착 용량은 감소하지만 구조체의 안정성 및 암모니아 흡탈착 속도는 증가하는 것을 특징으로 하는, 암모니아 흡탈착 구조체

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메탈 할라이드와 그래핀 에어로젤을 포함하는 암모니아 흡탈착 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 암모니아 흡착 용량, 흡탈착 속도 및 장기 안정성이 향상된 암모니아 흡탈착 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전 세계 건물이 지구상에서 생산되는 에너지 중 약 32%를 사용하고 있으며 그중 1/3이 냉난방에 쓰인다. 글로벌 기후연구 프로젝트인 ‘Project Drawdown’에 따르면, 건물은 기후 위기에 대비해 해결책을 찾아야 할 명백한 대상이 되며 여기서 히트펌프의 중요성이 다시 한번 부각되었다.

[0003] 히트펌프는 높은 효율성, 짧은 상각 기간 및 친환경이라는 장점과 함께 시장의 요구를 효과적으로 충족시키며 기존의 시스템을 빠르게 대체하고 있다. 즉 히트펌프는 전통적인 화석연료 보일러에 비해 에너지 효율이 매우 높고 재생에너지 전력을 이용하는 경우 온실가스가 0에 근접하기에 온실가스 배출량을 크게 감소할 수 있다. Project Drawdown에 따르면, 2050년까지 히트펌프에 의해 최대 9.3기가톤 상당의 이산화탄소 배출량을 절감할 것으로 예상된다.

[0004] 한편, 히트펌프의 냉매로 사용되는 HCFC(수소염화불화탄소) 및 HFC(수소화불화탄소)로 인한 환경에 대한 악영향에 대한 우려가 크다. 2020년 대부분의 HCFC는 생산 및 수입이 중단되었다. 이로 인해 탄화수소, 이산화탄소, 암모니아를 기반으로 한 자연 냉매 시장이 확대되었다. 또한, 자연 냉매 시장은 2022년부터 2029년까지 CAGR 10.8% 성장률이 예측된다.

[0005] 그중에서도 암모니아를 냉매로 한 히트펌프에 대한 관심이 증가하고 있는데, 암모니아의 경우 흡수식 히트펌프의 소형화 및 공냉화에 적합한 특성을 가지고 있어 미국에서는 ORNL를 중심으로 실용화를 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일본의 경우, 가정용 가스 냉난방기의 실용화 기술 개발을 위해 일본 가스협회 등이 주관하여 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 그러나 암모니아 냉매를 기반으로 하는 히트펌프의 경우 흡착 속도가 낮고 흡착량의 한계에 도달하여 새로운 구조체에 관한 연구개발을 필요로 하는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 공개특허공보 10-2016-0033644 “흡착 냉각/가열 시스템에서 MOF의 사용”

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로 본 발명의 목적은 종래의 암모니아 흡탈착 구조체 대비 암모니아 흡착 용량, 흡탈착 속도 및 장기 안정성이 향상된 메탈 할라이드와 그래핀 에어로젤을 포함하는 암모니아 흡탈착 구조체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 메탈 할라이드와 그래핀 에어로젤을 포함하는 암모니아 흡탈착 구조체의 제조방법을 제공하는 것을 과제의 해결 수단으로 한다.

[0009] 본 발명의 실시예에 있어서 상기 제조방법은 아미노기를 포함하는 MOF를 합성하는 단계; 상기 합성된 MOF를 다 이메틸폼아마이드(Dimethylformamide, DMF)로 세척하고 원심분리하는 단계; 상기 원심분리된 MOF를 에탄올

(Ethanol)로 용매열 반응하여 세척하는 단계; 상기 에탄올로 세척된 MOF에 NH_4Cl 를 용매열 반응하여 함침하는 단계; 상기 NH_4Cl 이 함침된 MOF 분산액에 그래핀 에어로젤을 담그고 용매열 반응하여 그래핀 에어로젤 내에 MOF를 함침하는 단계; 및 상기 MOF가 함침된 그래핀 에어로젤을 진공건조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명의 실시예에 있어서 상기 MOF를 합성하는 단계에서, 상기 MOF는 MIL-101(Cr)일 수 있다.

[0011] 본 발명의 실시예에 있어서 상기 용매열 반응은 80 내지 160℃에서 1 내지 16시간 동안 반응하는 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 실시예에 있어서 상기 그래핀 에어로젤은 산화그래핀을 하이드라진(N_2H_4)과 30 내지 50℃에서 반응하여 부분적으로 환원시킨 다음, 저온 동결 후 해동하여 제조된 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 실시예에 있어서 암모니아 흡탈착 구조체는, 상기 메탈 할라이드를 포함하는 MOF 대비 암모니아의 흡착 용량은 감소하지만 구조체의 안정성 및 암모니아 흡탈착 속도는 증가한 것일 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 메탈 할라이드와 그래핀 에어로젤을 포함하는 암모니아 흡탈착 구조체 및 이의 제조방법을 개발함으로써 이를 통해 암모니아를 냉매로 사용하는 흡착식 히트펌프, 암모니아 흡착열의 저장 및 방출, 그리고 흡착에 기반한 암모니아 저장에 사용될 수 있다.

[0015] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0016] [도 1] 은 NH_4Cl 이 함침된 MOF를 나타낸 것이다.

[도 2] 는 MOF가 함침된 그래핀 에어로젤의 일부를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0018] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0019] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.

[0020] 이하, 메탈 할라이드와 그래핀 에어로젤을 포함하는 암모니아 흡탈착 구조체의 제조방법에 대하여 설명한다.

[0021] 본 발명의 일실시예에 따른 메탈 할라이드와 그래핀 에어로젤을 포함하는 암모니아 흡탈착 구조체의 제조방법은 아미노기를 포함하는 MOF를 합성하는 단계; 상기 합성된 MOF를 다이메틸폼아마이드(Dimethylformamide, DMF)로 세척하고 원심분리하는 단계; 상기 원심분리된 MOF를 에탄올(Ethanol)로 용매열 반응하여 세척하는 단계; 상기 에탄올로 세척된 MOF에 NH_4Cl 를 용매열 반응하여 함침하는 단계; 상기 NH_4Cl 이 함침된 MOF 분산액에 그래핀 에어로젤을 담그고 용매열 반응하여 그래핀 에어로젤 내에 MOF를 함침하는 단계; 및 상기 MOF가 함침된 그래핀 에어로젤을 진공건조하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0022] 상기 MOF를 합성하는 단계에서, 상기 MOF는 MIL-101(Cr)일 수 있다. 상기 MIL-101(Cr)은 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (Chromic nitrate), 아미노테레프탈산(aminoterephthalic acid) 및 NaOH를 혼합하여 합성하는 것일 수 있다. 상기 혼합은 용매로 물을 사용하여 10 내지 30분간 교반하는 것일 수 있다. 본 명세서에서, 상기 아미노기가 결합된 MIL-101(Cr) 구조를 MIL-101(Cr)- NH_2 으로 표현할 수 있다. 상기 MIL-101(Cr)- NH_2 은 결정질의 녹색 분말을 형성하는 것일 수 있다. 상기 합성된 MOF는 마이크로파 합성법으로 합성되는 것일 수 있다. 상기 마이크로파는 150 내지 230℃에서 1 내지 6시간 동안 조사하는 것일 수 있다.
- [0023] 상기 DMF로 세척하고 원심분리하는 단계를 통해, 미반응한 반응물, 산을 제거할 수 있다.
- [0024] 상기 에탄올로 세척하는 단계를 통해, DMF 및 기타 불순물을 제거할 수 있다.
- [0025] 상기 용매열 반응은 80 내지 160℃에서 1 내지 16시간 동안 반응하는 것일 수 있다. 상기 용매열 반응을 통해 MOF에 NH_4Cl , NaBr을 함침하는 것일 수 있다. 가장 바람직하게는, NH_4Cl 을 함침하는 것일 수 있다. 본 명세서에서, 상기 NH_4Cl 이 함침된 MOF를 $\text{NH}_4\text{Cl}@\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ 으로 표현할 수 있다. 상기 NH_4Cl 은 단독으로 사용될 때, 0.955g/g의 높은 흡착 용량을 가질 수 있다. 따라서 상기 $\text{NH}_4\text{Cl}@\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ 은 흡착 용량과 안정성이 증가된 것일 수 있다.
- [0026] 마찬가지로, 본 명세서에서, 상기 MOF가 함침된 그래핀 에어로젤을 $\text{rGO}@\text{NH}_4\text{Cl}@\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ 으로 표현할 수 있다. 상기 그래핀 에어로젤은 아미노기($-\text{NH}_2$)와 반응하는 것일 수 있다. 상기 그래핀 에어로젤은 산화그래핀을 하이드라진(N_2H_4)과 30 내지 50℃에서 반응하여 부분적으로 환원시킨 다음, 저온 동결 후 해동하여 제조된 것일 수 있다. 상기 그래핀 에어로젤은 물과의 수소 결합이 약화된 것일 수 있다.
- [0027] 이하, 메탈 할라이드와 그래핀 에어로젤을 포함하는 암모니아 흡탈착 구조체에 대하여 설명한다.
- [0028] 상기 암모니아 흡탈착 구조체는, 상기 메탈 할라이드를 포함하는 MOF 대비 암모니아의 흡착 용량은 감소하지만 구조체의 안정성은 증가한 것일 수 있다. 또한, 암모니아 흡탈착 속도가 증가한 것일 수 있다.
- [0029] 이하, 본 발명에 따른 메탈 할라이드와 그래핀 에어로젤을 포함하는 암모니아 흡탈착 구조체 및 이의 제조방법을 하기의 실시 예를 통해 구체적으로 설명하면 다음과 같으며, 본 발명은 하기의 실시 예에 의해서만 반드시 한정되는 것이 아니다.
- [0030] **(실시예 1)**
- [0031] $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ 2mmol, 아미노테레프탈산(aminoterephthalic acid) 2mmol 및 NaOH 5mmol 을 혼합하여 물 20ml에 용해시켰다. 20분간 교반한 후, 220℃에서 5시간 동안 마이크로파를 조사하여 결정질의 녹색 분말(MIL-101(Cr)- NH_2)을 제조하였다. DMF로 5회 반복하여 세척하였고, 원심분리하여 상등액을 회수하였다. 상기 상등액을 100℃ 에탄올 20mL로 12시간 용매열 반응하여 세척하였다. 이후, 20mL의 에탄올 용액을 사용하여 100℃ 12시간 용매열 반응하여 NH_4Cl 을 함침하였다. ($\text{NH}_4\text{Cl}@\text{MIL-101(Cr)-NH}_2$)
- [0032] 다음으로, 1 wt.%의 산화그래핀 용액을 20ml 제조하였다. 40℃ 조건에서 N_2H_4 를 0.5mL 혼합한 다음, 저온 동결 후 해동하였다. 이를 통해 제조된 그래핀 에어로젤을 상기 $\text{NH}_4\text{Cl}@\text{MIL-101(Cr)-NH}_2$ 분산액과 100℃ 12시간 용매열 반응하였고, 진공 건조하여 최종 암모니아 흡탈착 구조체를 제조하였다. ($\text{rGO}@\text{NH}_4\text{Cl}@\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$)
- [0033] **(비교예 1)**
- [0034] $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ 2mmol, 아미노테레프탈산(aminoterephthalic acid) 2mmol 및 NaOH 5mmol 을 혼합하여 물 20ml에 용해시켰다. 20분간 교반한 후, 220℃에서 5시간 동안 마이크로파를 조사하여 결정질의 녹색 분말(MIL-101(Cr)- NH_2)을 제조하였다. DMF로 5회 반복하여 세척하였고, 원심분리하여 상등액을 회수하였다. 상기 상등액을 100℃ 에탄올 20mL로 12시간 용매열 반응하여 세척하였다. 이후, 20mL의 에탄올 용액을 사용하여 100℃ 12시간 용매열 반응하여 NH_4Cl 을 함침하였다. ($\text{NH}_4\text{Cl}@\text{MIL-101(Cr)-NH}_2$)
- [0035] **(실험예 1) 흡착제의 성능 평가**
- [0036] 암모니아 흡착제의 성능을 평가하기 위해 저압, 중간 압력 및 고압 구간으로 구분하여 각각의 압력 구간에서 흡

착되는 암모니아의 기체의 양을 계산하였다. 그 결과, 실시예 1의 경우 비교예 1 대비하여 흡착량이 다소 감소하였으나, 흡착 시험 장치를 사용하여 일련의 흡착-탈착 재순환 과정을 반복적으로 수행한 경우에는 실시예 1의 흡착용량이 10회의 흡착-탈착 재순환 후에도 큰 변화없이 유지된 것을 확인할 수 있었다. 즉, 실시예 1이 비교예 1 대비 안정성이 향상된 것을 확인할 수 있었다.

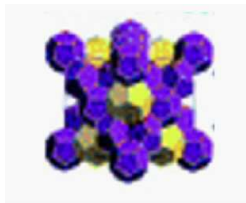
[0037] (실험예 2) XRD 분석

[0038] X선 회절시험기(X-ray diffractometer, XRD)를 사용하여 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따른 $\text{rGO@NH}_4\text{Cl@NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ 및 $\text{NH}_4\text{Cl@NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ 로 표시되는 조성물의 구조를 분석하였다.

[0039] 그 결과, XRD 패턴은 MIL-101(Cr) 골격의 내부 공극에 각 물질이 함침되어 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

도면

도면1



도면2

