

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0105366

(43) 공개일자 2021년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/22 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)*B01D 53/26* (2006.01) *C02F 1/14* (2006.01)*E03B 3/28* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/226 (2013.01)*B01D 53/02* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-7019411

(22) 출원일자(국제) 2019년11월26일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2021년06월23일

(86) 국제출원번호 PCT/US2019/063442

(87) 국제공개번호 WO 2020/112899

국제공개일자 2020년06월04일

(30) 우선권주장

62/771,537 2018년11월26일 미국(US)

(71) 출원인

더 리첸트스 오브 더 유니버시티 오브 캘리포니아

미합중국 캘리포니아주 94607-5200 오클랜드 프랭클린 스트리트 1111

(72) 발명자

야기, 오마르 엠

미국, 캘리포니아주 94704, 스위트 510 버클리, 새텍 2150

하니켈, 니키타

미국, 캘리포니아주 94704, 스위트 510 버클리, 새텍 2150

류, 하오

미국, 캘리포니아주 94704, 스위트 510 버클리, 새텍 2150

(74) 대리인

황이남

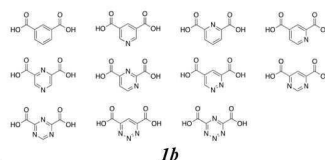
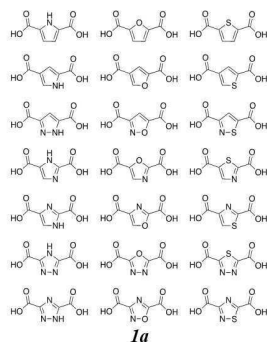
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 다변량 및 기타 금속-유기 프레임워크 및 그의 용도

(57) 요약

다변량 금속-유기 프레임워크와 기타 단일 링커 금속-유기 프레임워크를 포함하는 조성물은 기체나 유체를 함유 및 저장하거나 또는 물 수확이나 정수 분야에 사용한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 53/261 (2013.01)

C02F 1/14 (2013.01)

E03B 3/28 (2013.01)

B01D 2253/204 (2013.01)

Y02A 20/00 (2020.08)

Y02C 20/20 (2013.01)

Y02C 20/40 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

반복 코어를 포함하고,

상기 코어는 유기 리간드에 연결된 2차 결합 유닛을 포함하며;

2차 결합 유닛은 하나 이상의 금속 또는 금속 함유 착물을 포함하고;

유기 리간드는 하나 이상의 선형 다이토픽 성분, v-형 다이토픽 성분, 삼각형 트라이토픽 성분, 정사각형 또는 직사각형 테트라토픽 성분, 또는 사면체 테트라토픽 성분을 포함하고, 이들 성분은 적어도 2개의 카르복실레이트기(carboxylate groups)로 치환된 5원- 또는 6원-고리를 포함하며;

2차 결합 유닛은 유기 리간드에 있는 카르복실레이트기(carboxylate groups)의 산소 원자에 의해 유기 리간드에 연결되는, 금속-유기 프레임워크(MOF).

청구항 2

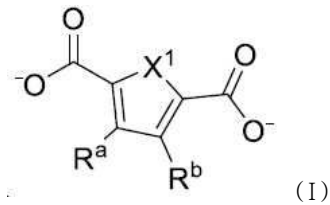
제1항에 있어서,

2차 결합 유닛은 1D 막대형 사슬 또는 별개의 다핵 금속 클러스터를 형성하는 MOF.

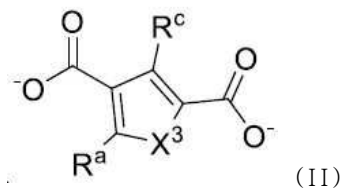
청구항 3

제1항 또는 제2항 있어서,

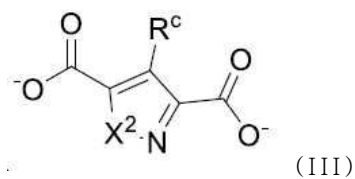
유기 리간드는 화학식 (I)-(III)의 하나 이상의 성분을 포함하는 MOF:



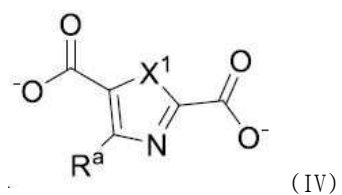
여기서 X^1 은 NH, O 또는 S이고, R^a 및 R^b 의 각각은 독립적으로 H 또는 알킬이고;



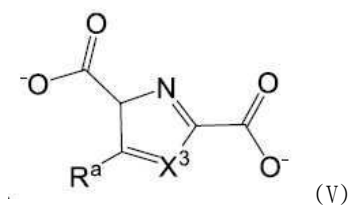
여기서 X^3 은 NH, O 또는 S이고, R^a 및 R^c 의 각각은 독립적으로 H 또는 알킬이고;



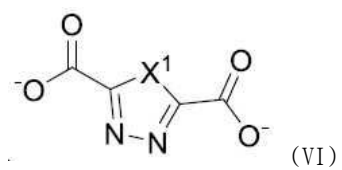
여기서 X^2 은 NH, O 또는 S이고, R^c 는 독립적으로 H 또는 알킬이고;



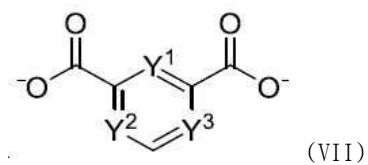
여기서 X^1 은 NH, O 또는 S이고, R^a 는 H 또는 알킬이고;



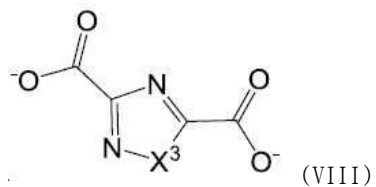
여기서 X^3 은 NH, O 또는 S이고, R^a 는 H 또는 알킬이고;



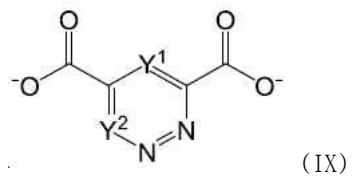
여기서 X^1 은 NH, O 또는 S이고;



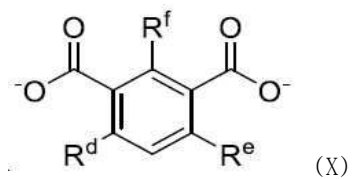
여기서 Y^1 , Y^2 및 Y^3 는 독립적으로 CH 또는 N이고;



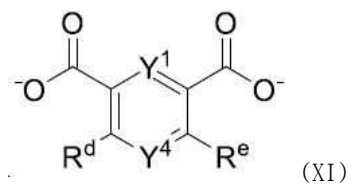
여기서 X^3 은 NH, O 또는 S이고;



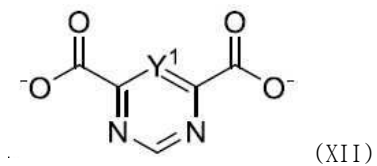
여기서 Y^1 및 Y^2 는 독립적으로 CH 또는 N이고;



여기서 R^d , R^e 및 R^f 의 각각은 독립적으로 H 또는 알킬이고;



여기서, Y¹ 및 Y⁴ 중 하나는 N이고, Y⁴ 및 Y¹ 중 나머지 하나는 CH이거나 또는 Y¹ 및 Y⁴ 모두 N이고, 또한 R^d 및 R^e의 각각은 독립적으로 H 또는 알킬이고; 또한



여기서 Y¹는 CH 또는 N이다.

청구항 4

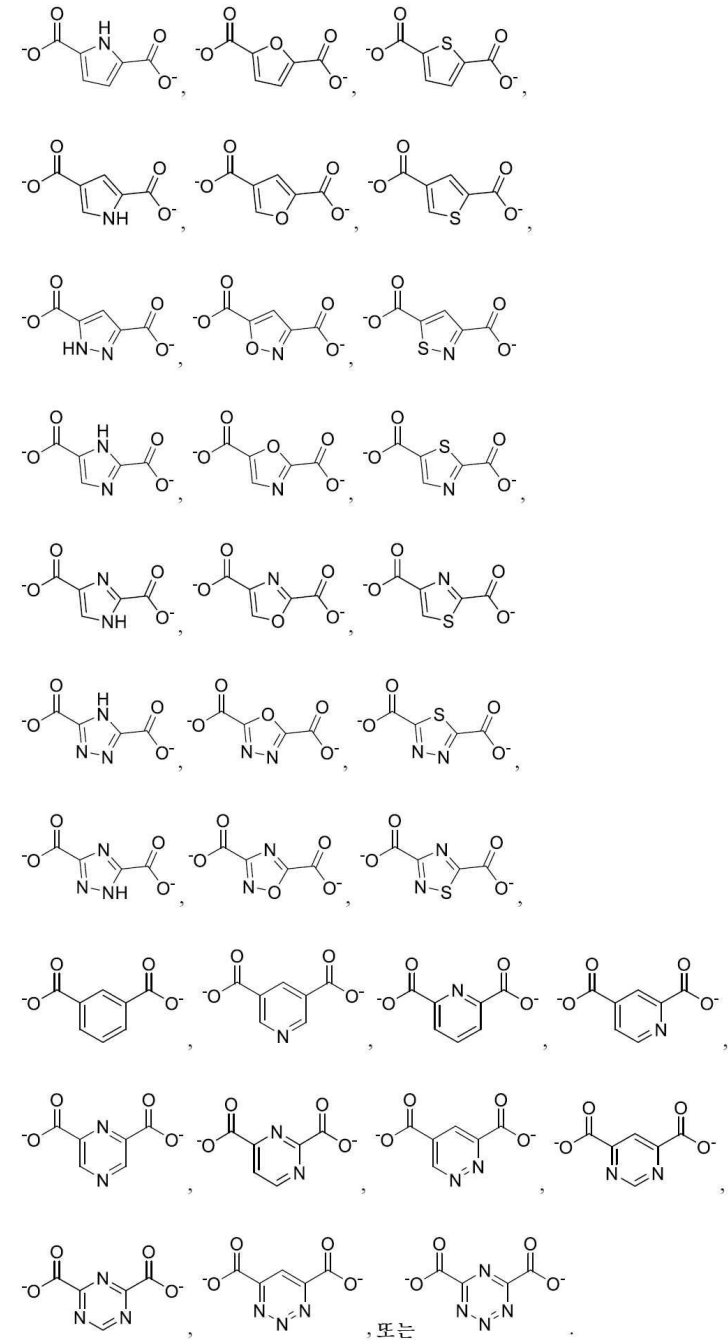
제3항에 있어서,

상기의 R^a, R^b, R^c, R^d, R^e 및 R^f는 각각 H인 MOF.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

유기 리간드는 다음 중 하나 이상의 성분을 포함하는 MOF:



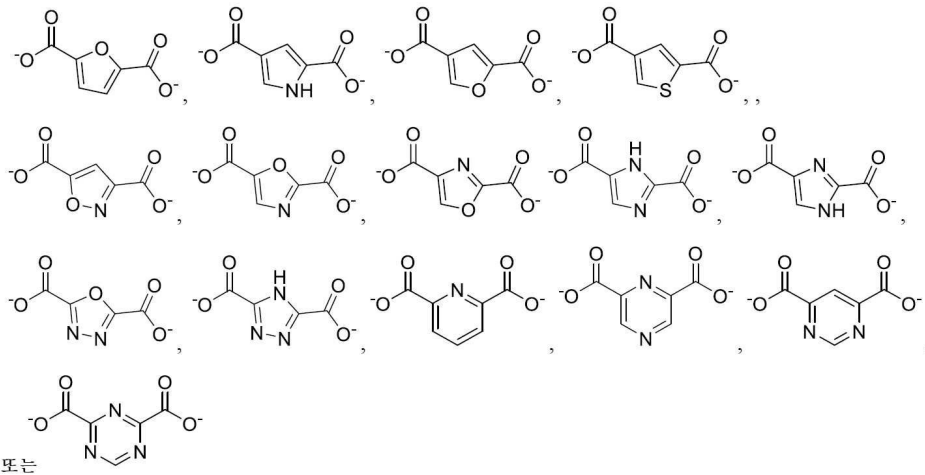
청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, MOF는 단일 링커 금속-유기 프레임워크인 MOF.

청구항 7

제6항에 있어서,

각 유기 리간드는



를 포함하는 MOF.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

각 2차 결합 유닛은 수산화 알루미늄을 포함하는 MOF.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

MOF는 MOF-313, MOF-314 또는 MOF-323인 MOF.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

MOF는 다변량 금속-유기 프레임워크 (MTV-MOF)인 MOF.

청구항 11

제10항에 있어서,

유기 리간드는 식(I)-(XII)의 다수의 성분을 포함하는 MOF.

청구항 12

제11항에 있어서,

유기 리간드는 식(I)-(XII)의 2개의 성분을 포함하는 MOF.

청구항 13

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

MOF는 $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_w(2,4\text{-TDC})_v$ 이고 여기서 $w + v = 1$ 이거나; 또는 $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_m(\text{IPA})_n$ 이고 여기서 $m + n = 1$ 인 MOF.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

각 2차 결합 유닛은 지르코늄, 니켈, 철, 구리, 망간, 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 아연, 인듐, 카드뮴, 하프늄, 납, 코발트 또는 크롬이거나, 또는 이의 착물을 포함하는 MOF.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,
각 2차 결합 유닛은 알루미늄 또는 알루미늄 함유 착물인 MOF.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 2차 결합 유닛은 1D 막대형 사슬을 형성하고, 유기 리간드는 하나 이상의 v-형 다이토픽 성분을 포함하는 MOF.

청구항 17

제16항에 있어서,
상기 2차 결합 유닛은 시스-엣지 공유 8면체 기하 구조 또는 트랜스-엣지 공유 8면체 기하 구조를 통해 유기 리간드 내의 카르복실레이트기(carboxylate groups)의 산소 원자에 의해 유기 리간드에 연결되는 MOF.

청구항 18

물 수확 방법으로서:
물 수확 시스템을 이용하여 대기로부터 물을 흡착하는 단계로서, 상기 물 수확 시스템은 제1항 내지 17항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 MOF를 포함하는, 단계;
상기 하나 이상의 MOF로부터 증기를 탈착하는 단계; 및
증기로부터 물을 수집하는 단계를 포함하는 물 수확 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,
물은 응축기를 이용하여 증기로부터 수집되는 방법.

청구항 20

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 MOF를 포함하는 흡착층을 포함하는 물 수확 시스템.

청구항 21

제20항에 있어서,
흡착층에 인접한 응축기를 더 포함하는 시스템.

청구항 22

제20항에 있어서,
상기 시스템은 수동 물 수확 시스템인 시스템.

청구항 23

물 수확 또는 정수 용도로 사용하는 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 MOF.

청구항 24

히트 펌프, 제습기, 흡착 냉장고, 태양열 냉각 시스템, 건조기, 유기발광 장치 또는 2차 전지 장치에 사용하기 위한 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 MOF.

청구항 25

제1항 내지 16항 중 어느 한 항에 따른 MOF를 사용하는 방법으로서, 미리 결정된 기체나 유체를 MOF에 함유, 저

장 및/또는 MOF로부터 추출하는 것을 포함하는 사용방법.

청구항 26

제24항에 있어서,

상기 기체나 유체는 CO₂, H₂O, H₂, CH₄, C₂H₄ 또는 C₂H₂, 또는 이의 조합인 사용방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2018년 11월 26일 출원된 미국 가출원 62/771,537에 대해 우선권으로 주장하며 이의 전반적인 내용은 본원에 참조로서 수록한다.

[0002] 본 발명은 개략적으로 물 수확에 관한 것이며, 더 구체적으로는 다양한 종류의 금속-유기 프레임워크(골격)를 이용하여 주변 공기로부터 물을 수확하는 장치와 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 물 부족은 최근 2018년 세계 경제 포럼에서 글로벌 위험 보고서를 통해 세계적으로 심화되는 주요 위험 중 하나로 지적되었다¹. 세계 인구의 약 2/3은 연중 적어도 한달은 물 부족에 직면해 있다². 물 공급 위기는 인구 증가와 지속적인 기후 변화로 인해 더욱 악화될 것으로 예상된다³. 따라서, 이러한 전세계적 도전에 대처하기 위하여 다양한 전략이 제안 및 실행되고 있다⁴.

[0004] 가능한 해결책의 한가지 분야는 유비쿼터스 수자원으로서 대기 습도의 사용에 기반한다⁵. 이것은 안개 수확⁶, 이슬 형성을 통한 물 수집⁷, 또는 건조제에 의한 수증기 농축을 포함한다⁸. 그러나, 이들 기술은 극도로 높은 상대 습도 발생 (RH 약 100%) 또는 사용한 흡착제의 재생을 위한 많은 에너지 투자를 필요로 한다⁹.

[0005] 최근에는 비로소 금속-유기 프레임워크(metal-organic framework, MOF)는 위에서 설명한 공기로부터의 물 수확 문제를 우회적으로 해결하는 유망한 재료 분야인 것으로 밝혀졌다⁹. 특히, MOF는 건조한 조건에서 물을 수확하는 용도에 바람직한 특성, 즉, 낮은 RH에서 다량의 대기 수분을 흡착하고 공극물 손실 없이 연속적이고 에너지 효율적인 탈착을 보여준다.

[0006] 최근 물 수확용 MOF의 실질적인 사용이 실현되었지만,¹⁰ 건조한 환경에서 물 수확에 적합한 것으로 보고된 MOF는 소수에 불과하다¹¹. 본 발명은 2개 이상의 구성 블록의 조합으로 이루어진 금속-유기 프레임워크를 사용하여 수분 흡착 속성을 세밀하게 조정하고 개선하기 위한 가이드라인을 제공하며, 이는 일반적으로 다변량(multivariate, MTV) MOF로 지칭할 수 있다¹². 이러한 접근 방식은 다양한 물 수확 시스템을 대폭 확장할 뿐만 아니라 각 응용 분야에 적합하게 물 흡착 속성을 조정할 수 있게 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 물 수확 및 기타 용도를 위한 다변량 및 기타 금속-유기 프레임워크 (MOF)를 제공한다. 일부 변형예에서, 다변량 금속-유기 프레임워크 (MTV-MOF)는 2차 결합 유닛 및/또는 혼합 유기 리간드에서 복합 금속을 가질 수 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 일부 측면에서, 반복 코어를 포함하는 MOF가 제공되며, 코어는 유기 리간드에 연결된 2차 결합 유닛(secondary building unit, SBU)를 포함한다. 일부 변형예에서, 2차 결합 유닛은 하나 이상의 금속 또는 금속 함유 착물을 포함한다. 일 변형예에서 2차 결합 유닛은 1D 막대형 사슬 또는 별개의 다핵 금속 클러스터를 형성한다. 특정 변형예에서, 유기 리간드는 하나 이상의 선형 다이토픽 성분(ditopic moieties), v-형 다이토픽 성분, 삼각형

트라이토픽 성분(tritopic moieties), 정사각형 또는 직사각형 테트라토픽 성분(tetratopic moieties), 또는 사면체 테트라토픽 성분을 포함한다. 일 변형예에서, 이러한 성분은 2개 이상의 카르복실레이트기(carboxylate groups)로 치환된 5원- 또는 6원-고리를 포함한다.

- [0009] 일 측면에서, 본 발명은 무기 금속 클러스터 (2차 결합 유닛, SBU) 및 2개 이상의 유기 단위/리간드(링커)의 조합으로 된 다변량 금속-유기 프레임워크 (MTV-MOF)를 제공한다.
- [0010] 또 다른 측면에서, 2차 결합 유닛 및 1종의 유기 리간드로 구성된 MOF가 제공된다.
- [0011] 진술한 일부의 구현예에서, 유기 리간드는 선형 다이토픽, v-형 다이토픽, 삼각형 트라이토픽, 정사각형 또는 직사각형 테트라토픽, 또는 사면체형 테트라토픽이다. 일 변형예에서, 유기 리간드 중 적어도 하나는 본원에 개시된 바와 같은 v-형상이다.
- [0012] 일부 변형예에서, 2차 결합 유닛은 금속 클러스터 또는 금속 또는 금속 함유 착물을 포함한다. 특정 변형예에서, 2차 결합 유닛은 1D 막대형 사슬 또는 별개의 다핵 금속 클러스터를 형성한다.
- [0013] 일부 구현예에서, 2차 결합 유닛의 금속은 지르코늄, 니켈, 철, 구리, 망간 및 알루미늄 중에서 선택되거나, 및/또는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 아연, 인듐, 카드뮴, 하프늄, 납, 코발트 및 크롬 중에서 선택된다.
- [0014] 일 측면에서, 본 발명은 본원에서 설명한 MOF 중 하나 이상으로 이루어진 수분 흡착부를 포함하는 물 수확기와 같은 장치를 제공한다.
- [0015] 일 측면에서, 본 발명은 CO₂, H₂O, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂ 등과 같이, 미리 결정된 기체 또는 유체를 조성물에 함유, 저장 및/또는 조성물로부터 추출하는 단계를 포함하는, 본원에서 설명한 하나 이상의 MOF를 사용하는 방법을 제공한다.
- [0016] 일 측면에서, 본 발명은 물 수확 또는 정수 분야에서 조성물을 활용하는 것을 포함하는, 본원에서 설명한 하나 이상의 MOF를 사용하는 방법을 제공한다.
- [0017] 또 다른 측면에서, 본 발명은 화학식 Al(OH)(2,5-Py1DC)의 MOF를 포함하고, 여기서 2,5-Py1DC는 2,5-피롤디카복실레이트인 수분 흡착부를 포함하는 물 수확기를 제공한다.
- [0018] 일 측면에서, 본 발명은 물 수확 또는 정수 분야에서 응용하는 것을 포함하는 물 수확기의 사용방법을 제공한다.
- [0019] 본 발명은 본원에서 언급한 구체적인 구현예들의 각 조합에 대하여 각각 일일이 열거했으나 이들 모든 조합을 포함한다.
- [0020] 본원은 첨부 도면과 더불어 하기의 상세한 설명을 통해 이해할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1a 및 1b는 본원에서 설명한 MOF에서 2차 결합 유닛에 연결된 유기 리간드를 형성하는데 사용할 수 있는 화합물들의 비포괄적인 목록을 도시한다. 이러한 연결자(링커)는 물 수확용 MOF 재료의 영역을 확장하기 위해 물 수확 시스템에 조합될 수도 있다.
- 도 2 및 3은 Al(OH)(2,5-Py1DC)의 구조적 모델을 나타낸다. 구체적으로, 도 2는 a-축 및 c-축을 따라 도시하고, 도 3은 MOF의 2차 결합 유닛을 발췌하여 도시한다. 산소 원자는 8면체의 정점에 위치하며, 8면체의 중심에 있는 알루미늄 원자와 배위한다.
- 도 4는 실험적으로 얻은 MOF Al(OH)(2,5-Py1DC)의 분말 x-선 회절(powder x-ray diffraction, PXRD) 데이터 및 이의 제시된 구조적 모델을 비교 도시한다.
- 도 5는 77 K에서 수행된 Al(OH)(2,5-Py1DC)에 대한 질소 흡착 분석의 결과를 도시한다 (BET 표면적 = 1051 m²/g).
- 도 6은 25℃에서 수행된 Al(OH)(2,5-Py1DC)의 수분 흡착 등온선을 도시한다.
- 도 7은 Al(OH)(2,4-Py1DC)의 구조적 모델을 도시한다: 구체적으로 a-축 (왼쪽) 및 c-축 (오른쪽)을 따라 도시한다. 산소 원자는 8면체의 정점에 위치하며, 8면체의 중심에 있는 알루미늄 원자와 배위한다.

도 8은 실험적으로 얻은 MOF $\text{Al}(\text{OH})(2,4\text{-PyIDC})$ 의 분말 x-선 회절(PXRD) 데이터 및 이의 제안된 구조적 모델을 도시한다.

도 9는 77 K에서 수행된 $\text{Al}(\text{OH})(2,4\text{-PyIDC})$ 에 대한 질소 흡착 분석의 결과를 도시한다 (BET 표면적 = $912 \text{ m}^2/\text{g}$).

도 10은 25°C에서 수행된 $\text{Al}(\text{OH})(2,4\text{-PyIDC})$ 의 수분 흡착 등온선을 도시한다.

도 11은 $\text{Al}(\text{OH})(2,4\text{-TDC})$ 의 구조적 모델을 도시한다: 구체적으로 a-축 (왼쪽) 및 c-축 (오른쪽)을 따라 도시한다. 산소 원자는 8면체의 정점에 위치하며, 8면체의 중심에 있는 알루미늄 원자와 배위한다.

도 12는 실험적으로 얻은 MOF $\text{Al}(\text{OH})(2,4\text{-TDC})$ 의 분말 x-선 회절(PXRD) 데이터 및 이의 제안된 구조적 모델을 도시한다.

도 13은 77 K에서 수행된 $\text{Al}(\text{OH})(2,4\text{-TDC})$ 에 대한 질소 흡착 분석의 결과를 도시한다 (BET 표면적 = $1101 \text{ m}^2/\text{g}$).

도 14는 25°C에서 수행된 $\text{Al}(\text{OH})(2,4\text{-TDC})$ 의 수분 흡착 등온선을 도시한다.

도 15는 2,5-푸란디카복실산 ($\text{H}_2(2,5\text{-FDC})$) 및 2,4-티오펜디카복실산 ($\text{H}_2(2,4\text{-TDC})$)의 화학 구조를 도시한다.

도 16은 $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})$, MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0.5}(2,4\text{-TDC})_{0.5}$ 및 MOF-323에서 수행된 분말 X-선 회절 (PXRD) 분석의 비교 결과를 도시한다.

도 17은 링커 $\text{H}_2(2,5\text{-FDC})$ (상부) 및 $\text{H}_2(2,4\text{-TDC})$ (하부)에서, 및 침지된 (즉, 하기의 실시예 4에 기술한 바와 같이 처리된) MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0.5}(2,4\text{-TDC})_{0.5}$ (중양)에서 수행된 ^1H -핵자기공명 (nuclear magnetic resonance, NMR) 분석의 결과를 도시하며, 숫자들은 통합 결정된 각 정점들의 상대적 신호 강도값을 가리킨다.

도 18은 MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0.5}(2,4\text{-TDC})_{0.5}$ 의 대표적인 주사전자현미경 (scanning electron microscopy, SEM) 사진을 도시한다.

도 19a 내지 19e는 MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0.5}(2,4\text{-TDC})_{0.5}$ 의 주사전자현미경 (SEM) 사진 및 에너지 분산 X-선 분광법(EDS) 분석의 결과를 도시한다.

도 20은 25°C에서 $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})$, MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0.5}(2,4\text{-TDC})_{0.5}$, 및 MOF-323에 대한 물 흡착 분석의 결과를 도시한다 (P: 부분 증기압, P_{sat} : 25°C에서 포화 증기압).

도 21은 25°C에서 $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})$, MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0.5}(2,4\text{-TDC})_{0.5}$, 및 MOF-323에 대한 물 흡착 분석에서 저압 영역을 도시한다 (P: 부분 증기압, P_{sat} : 25°C에서 포화 증기압).

도 22는 이소프탈산(H_2IPA) 및 3,5-피리딘디카복실산 ($\text{H}_2(3,5\text{-PynDC})$)의 화학 구조를 도시한다.

도 23은 $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})$, MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_{0.56}(\text{IPA})_{0.44}$, 및 $\text{Al}(\text{OH})\text{IPA}$ 에서 수행된 분말 X-선 회절 (PXRD) 분석의 비교 결과를 도시한다.

도 24는 링커 $\text{H}_2(3,5\text{-PynDC})$ (상부) 및 H_2IPA (하부)에서, 및 침지된 (즉, 하기의 실시예 5에 기술된 바와 같이 처리된) MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_{0.56}(\text{IPA})_{0.44}$ (중양)에서 수행된 ^1H -핵자기공명 (NMR) 분석의 결과를 도시하며, 숫자들은 통합 결정된 각 정점들의 상대적 신호 강도값을 가리킨다.

도 25는 MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_{0.56}(\text{IPA})_{0.44}$ 의 대표적인 주사전자현미경 (SEM) 사진을 도시한다.

도 26a 내지 26e는 MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_{0.56}(\text{IPA})_{0.44}$ 의 대표적인 주사전자현미경 (SEM) 사진 및 에너지 분산 X-선 분광 (EDS) 분석의 결과를 도시한다.

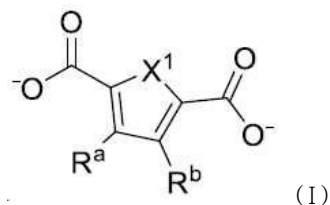
도 27은 25°C에서 $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})$, MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_{0.56}(\text{IPA})_{0.44}$ 및 $\text{Al}(\text{OH})\text{IPA}$ 에 대한 물 흡착 분

석의 결과를 도시한다 (P: 부분 증기압, P_{sat} : 25℃에서 포화 증기압).

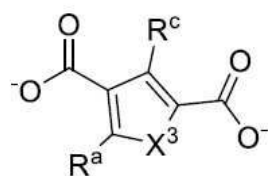
도 28은 25℃에서 $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})$, MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_{0.56}(2,4\text{-TDC})_{0.44}$ 및 $\text{Al}(\text{OH})\text{IPA}$ 에 대한 물 흡착 분석에서 저압 영역을 도시한다 (P: 부분 증기압, P_{sat} : 25℃에서 포화 증기압).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 다음의 설명은 예시적인 방법, 파라미터 등을 설명한다. 그러나, 이러한 설명은 본 발명의 범위를 제한하고자 의도한 것이 아니라 예시적인 실시예의 설명으로서 제공되는 것을 인식해야 한다.
- [0023] 금지 또는 달리 언급하지 않는 한, 이들 설명 및 본 명세서에 걸쳐서 용어 "하나(a 및 an)"는 하나 이상을 의미하고, 용어 "또는"은 및/또는을 의미한다. 본 명세서에서 설명한 실시예 및 구현에는 단지 예시를 위한 것으로서, 당업자는 이에 근거하여 다양한 수정 또는 변경을 제시할 것이며 본 출원의 사상과 범위 및 첨부된 특허청구범위의 범위 내에 포함되어야 함을 이해할 것이다.
- [0024] 일 측면에서, 특히 물 수확 응용을 위해 하나 이상의 유기 구성 블록으로 이루어진 유기-무기 복합 재료, 특히 금속-유기 프레임워크(MOF)가 본원에서 제공된다. MOF는 건조한 조건에서 물을 수확하는 데 바람직한 특성을 보이는 것으로 나타났다. 예를 들어, MOF는 낮은 상대 습도에서 다량의 대기 중 수분을 흡착하고 다공성 손실없이 연속적인 에너지 효율적인 탈착에 사용될 수 있다. 본 발명은 건조한 조건에서 수확하는 물에 특히 적합한 새로운 MOF뿐만 아니라 기존의 보고된 MOF를 동정했다. 또한, 본 발명은 다변량 (MTV) MOF를 사용하여 물 수확 특성을 조정하고 개선하는 기술을 제공한다. 이러한 금속-유기 프레임워크는 2개 이상의 유기 단위/리간드의 조합으로 이루어질 수 있다.
- [0025] 전술한 물 흡착 속성의 조정을 위한 접근 방식은 MOF-기반 물 수확 장치에 적용할 수 있다. 수확된 물은 사람이 소비하거나 작물을 관개하는 데 사용할 수 있다.
- [0026] 추가로, 본원에서 설명한 MOF를 사용하여 물 흡착 속성을 조정하는 것은 히트 펌프, 제습기, 흡착 냉장고, 태양 열 냉각 시스템, 건조기, 유기 발광장치 및 2차전지 장치 등 기타 물 흡착계열의 응용분야에서 이용할 수 있다.
- [0027] 다음의 상세한 설명은 물 흡착 응용분야, 특히 물 수확용 단일 링커 MOF 및 MTV-MOF를 포함하는 다양한 유형의 MOF를 설명한다.
- [0028] 일부 측면에서, 반복 코어를 포함하는 MOF가 제공되며, 코어는 유기 리간드에 연결된 2차 결합 유닛을 포함한다.
- [0029] 일부 구현예에서, 유기 리간드는 하나 이상의 선형 다이토픽 성분, v-형 다이토픽 성분, 삼각형 트라이토픽 성분, 정사각형 또는 직사각형 테트라토픽 성분, 또는 사면체 테트라토픽 성분을 포함한다. 일 변형예에서, 유기 리간드는 v-형 다이토픽 성분을 포함한다.
- [0030] 유기 리간드의 일부 변형예에서, 이러한 성분은 2개 이상의 카르복실레이트기(carboxylate groups)로 치환된 5원 또는 6원 고리를 포함한다. 일 변형예에서, 이러한 성분은 2개의 카르복실레이트기(carboxylate groups)로 치환된 5원 또는 6원 고리를 포함한다.
- [0031] 특정 변형예에서, 유기 리간드는 하기 화학식의 하나 이상의 성분을 포함한다.

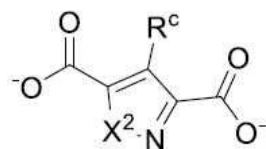


여기서 X^1 은 NH, O 또는 S이고, R^a 및 R^b 의 각각은 독립적으로 H 또는 알킬이고;



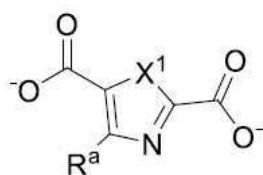
(II)

여기서 X^3 은 NH, O 또는 S이고, R^a 및 R^c 의 각각은 독립적으로 H 또는 알킬이고;



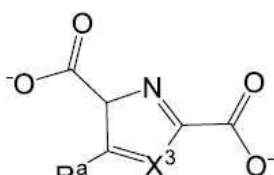
(III)

여기서 X^2 은 NH, O 또는 S이고, R^c 는 H 또는 알킬이고;



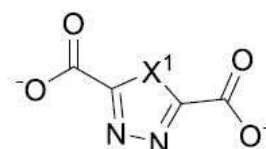
(IV)

여기서 X^1 은 NH, O 또는 S이고, R^a 는 H 또는 알킬이고;



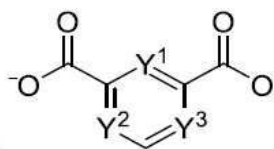
(V)

여기서 X^3 은 NH, O 또는 S이고, R^a 는 H 또는 알킬이고;



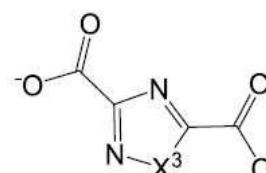
(VI)

여기서 X^1 은 NH, O 또는 S이고;



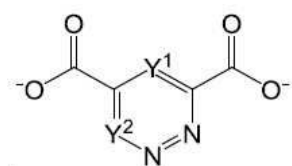
(VII)

여기서 Y^1 , Y^2 및 Y^3 는 독립적으로 CH 또는 N이고;



(VIII)

[0047] 여기서 X^3 은 NH, O 또는 S이고; 및



[0048] (IX)

[0049] 여기서 Y^1 및 Y^2 는 독립적으로 CH 또는 N이다.

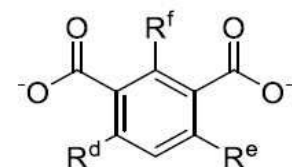
[0050] 화학식(III)의 성분(moiety)의 일 변형예에서, X^2 는 NH 또는 O이고, 및 R^c 는 H 또는 알킬이다.

[0051] 화학식(IV)의 성분의 일 변형예에서, X^1 은 NH 또는 O이고, 및 R^a 는 H 또는 알킬이다.

[0052] 화학식(V)의 성분의 일 변형예에서, X^1 은 NH 또는 O이고, 및 R^a 는 H 또는 알킬이다.

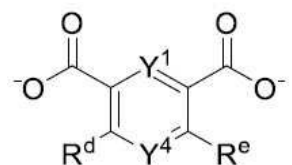
[0053] 화학식(VI)의 성분의 일 변형예에서, X^1 은 NH 또는 O이다.

[0054] 특정 변형예에서, 유기 리간드는 화학식(X), (XI) 또는 (XII)의 하나 이상의 성분을 포함한다.



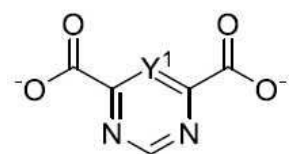
[0055] (X)

[0056] 여기서 R^d , R^e 및 R^f 의 각각은 독립적으로 H 또는 알킬이고;



[0057] (XI)

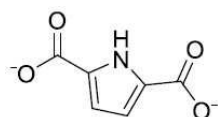
[0058] 여기서, Y^1 및 Y^4 중 하나는 N이고, Y^4 및 Y^1 중 나머지 하나는 CH이거나 또는 Y^1 및 Y^4 모두 N이고, 또한 R^d 및 R^e 의 각각은 독립적으로 H 또는 알킬이고;

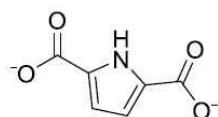


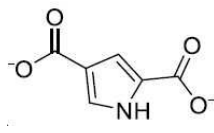
[0059] (XII)

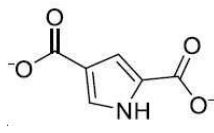
[0060] 여기서 Y^1 는 CH 또는 N 이다.

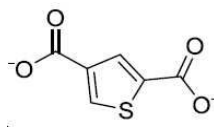
[0061] 전술한 화학식들의 일부 변형예에서, R^a , R^b , R^c , R^d , R^e 및 R^f 는 각각 H이다.

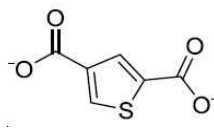


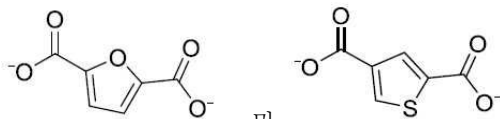
[0062] 일부 변형예에서, 각 유기 리간드는 를 포함한다. 전술한 화학식들의 또 다른 변형예에서, 각 2차 결합 유닛은 수산화 알루미늄을 포함한다. 예를 들어, 일 변형예에서, MOF는 MOF-313이다.

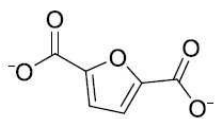
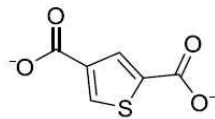


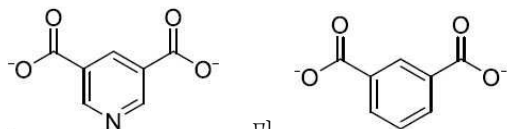
[0063] 일부 변형예에서, 각 유기 리간드는 를 포함한다. 전술한 화학식들의 또 다른 변형예에서, 각 2차 결합 유닛은 수산화 알루미늄을 포함한다. 예를 들어, 일 변형예에서, MOF는 MO-314이다.

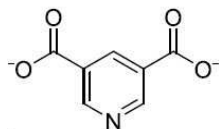
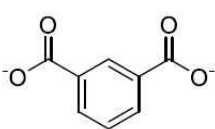


[0064] 일부 변형예에서, 각 유기 리간드는 를 포함한다. 전술한 화학식들의 또 다른 변형예에서, 각 2차 결합 유닛은 수산화 알루미늄을 포함한다. 예를 들어, 일 변형예에서, MOF는 MO-323이다.



[0065] 일부 변형예에서, 유기 리간드는  및 를 포함한다. 전술한 화학식들의 또 다른 변형예에서, 각 2차 결합 유닛은 수산화 알루미늄을 포함한다. 예를 들어 일 변형예에서, MTV-MOF는 $Al(OH)(2,5-FDC)_w(2,4-TDC)_v$ 이다. 어떤 변형예에서, MTV-MOF는 $Al(OH)(2,5-FDC)_w(2,4-TDC)_v$ 이고, 여기서 $w + v = 1$ 이다. 어떤 변형예에서, MTV-MOF는 $Al(OH)(2,5-FDC)_{0.5}(2,4-TDC)_{0.5}$ 이다.



[0066] 일부 변형예에서, 유기 리간드는  및 를 포함한다. 전술한 화학식들의 또 다른 변형예에서, 각 2차 결합 유닛은 수산화 알루미늄을 포함한다. 예를 들어 일 변형예에서, MTV-MOF는 $Al(OH)(3,5-PynDC)_m(IPA)_n$ 이다. 어떤 변형예에서, MTV-MOF는 $Al(OH)(3,5-PynDC)_m(IPA)_n$ 이고, 여기서 $m + n = 1$ 이다. 어떤 변형예에서, MTV-MOF는 $Al(OH)(3,5-PynDC)_{0.56}(IPA)_{0.44}$ 이다.

[0067] 도 1a 및 1b는 본원에서 설명한 MOF에서 2차 결합 유닛에 연결된 유기 리간드를 형성하는데 사용할 수 있는 화합물들의 비포괄적 목록을 제공한다. 이러한 링커는 물 수확용 시스템에 결합되어 물 수확용 MOF 재료의 영역을 크게 확장할 수 있다.

[0068] 다른 구현예에서, 2차 결합 유닛은 하나 이상의 금속 또는 금속 함유 착물을 포함한다. 일부 변형예에서, 2차 결합 유닛은 1D 막대형 사슬 또는 별개의 다핵 금속 클러스터를 형성한다. 일 변형예에서, 각 2차 결합 유닛은 하나의 금속 또는 금속 함유 착물을 포함한다.

[0069] 어떤 변형예에서, 각 2차 결합 유닛은 지르코늄, 니켈, 철, 구리, 망간, 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 아연, 인듐, 카드뮴, 하프늄, 납, 코발트 또는 크롬, 또는 이들의 착물을 포함한다. 일 변형예에서, 각 2차 결합 유닛은 알루미늄 또는 알루미늄 함유 착물을 포함한다.

[0070] MOF 내에서 물 흡착반응의 공조 특성의 결과로서⁹, MTV-MOF를 포함하여 본원에서 설명한 MOF는 수증기 흡착 등온선에서 급경사 단계가 관찰되는 P/P₀ 값의 변위를 가능하게 할 수 있다. 또한, 부피가 큰 리간드를 가진 MOF의 총 물 흡착량은 MTV 시스템의 기공 부피의 증가로 인해 부피가 덜 큰 리간드로 "도핑"함으로써 개선될 수 있다. 또한 MOF를 형성하지 않는 링커는 MTV-MOF에 포함될 수 있으므로, 물 수확 재료의 영역을 대폭 확장할 수 있다.

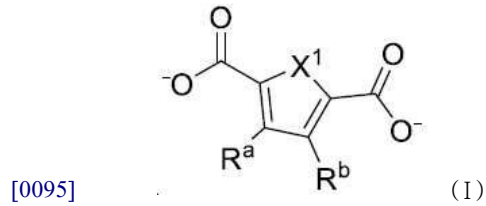
[0071] 이러한 접근법은 원하는 물 흡착 응용분야를 위한 최적의 특성을 달성할 수 있는 방식으로 시스템의 미세 조정에 사용할 수 있다. 따라서, 본원에서 설명한 발명은 요구에 따라 물 수확 재료의 합성을 가능하게 한다.

[0072] 일부 변형예에서, 본원은 V-형 분자로 이루어진 1D 막대형 SBU를 나타내는 Al-MOF를 제공한다. 이러한 MTV 접근 방식은 다른 금속 양이온 및 다른 형상의 링커로 이루어진 다른 MOF-기반 물 수확 시스템에도 사용할 수 있다.

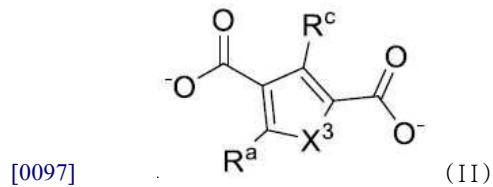
[0073] 어떤 변형예에서, 2차 결합 유닛은 시스-엠티 공유 8면체 기하 구조 또는 트랜스-엠티 공유 8면체 기하 구조를 통해 유기 리간드에서 카르복실레이트기(carboxylate groups)의 산소 원자에 의해 유기 리간드에 연결된다.

- [0074] 다른 측면에서, 본원에서 설명한 MOF를 제조하는 방법이 제공된다. 일부 구현예에서, 상기 방법은 승온에서 염기성 조건하에 도 1a 및 도 1b에 도시된 화합물 중 하나 이상을 금속 용액과 조합하는 것을 포함한다. 일부 변형예에서, 금속 용액은 MOF에 대해 본원에서 설명한 임의의 금속을 포함한다. 다른 변형예에서, 도 1a 및 1b에 있는 화합물 및 금속 용액은 수산화나트륨 등의 염기성 용액과 조합된다. 반응 혼합물로부터 고체를 수득 및 분리한다. 이 분리된 산물은 적절한 방법 또는 공지의 기술, 예컨대, x-선 회절 (가령, 분말 x-선 회절)을 이용하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0075] 또 다른 측면에서, 본원에서 설명한 하나 이상의 MOF를 사용하여 물을 수확하는 방법과 시스템을 제공한다. 일 측면에서, 본원에서 제공하는 물 수확 방법은: 물 수확 시스템을 이용하여 대기로부터 물을 흡착하는 단계로서, 상기 물 수확 시스템은 본원에서 설명한 하나 이상의 MOF를 포함하는, 단계; 상기 하나 이상의 MOF로부터 증기를 탈착하는 단계; 및 증기로부터 물을 수집하는 단계를 포함한다. 또 다른 측면에서, 본원에서 제공하는 물 수확 시스템은: 본원에서 설명한 하나 이상의 MOF로 이루어진 흡착층을 포함한다. 전술한 물 수확 방법 및 시스템에 관한 일부 변형예에서, 본원에서 사용한 MOF는 MTV-MOF이다.
- [0076] 전술한 내용의 일부 변형예에서 물 수확 시스템은, 태양광에 의한 물의 탈착반응이 폐쇄 환경에서 포화를 야기하며, 결과적으로 물 축합반응을 유도하는 수동 장치이다. 다른 변형예에서, 물 수확 시스템은 물을 수집하기 위해 응축기가 필요한 능동 장치이다. 응축기는, 예를 들어, 물 수확 시스템 내의 흡착층에 인접할 수 있다.
- [0077] 구현예
- [0078] 다음에 열거하는 구현예는 본 발명의 일부 측면을 대표한다.
- [0079] 1. 무기 금속 클러스터 (2차 결합 유닛, SBU)의 다변량 금속-유기 프레임워크 (MTV-MOF) 및 2가지 이상의 상이한 유기 단위체(링커)의 조합을 포함하는 조성물.
- [0080] 2. 구현예 1에 있어서, 링커는 v-형, 삼각형 또는 트라이토픽 링커; 또는 정사각형/직사각형 형상의 테트라토픽 링커; 또는 사면체 테트라토픽 링커 중에서 선택되는 조성물.
- [0081] 3. 구현예 1에 있어서, 링커 중 적어도 하나는 본원에 개시된 v-형 링커인 조성물.
- [0082] 4. 구현예 1에 있어서, 금속 클러스터는 무한 1D 막대형 사슬 또는 별개의 다핵 금속 클러스터인 조성물.
- [0083] 5. 구현예 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, MOF 금속은 지르코늄, 니켈, 철, 구리, 망간 및 알루미늄 중에서 선택되거나, 및/또는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 아연, 인듐, 카드뮴, 하프늄, 납, 코발트 및 크롬 중에서 선택되는 조성물.
- [0084] 6. 구현예 1 내지 5 중 어느 하나에 따른 조성물로 이루어진 수분 흡착부를 포함하는 물 수확기 등의 장치.
- [0085] 7. CO₂, H₂O, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂ 같은 미리 결정된 기체 또는 유체를 조성물에 함유, 저장 및/또는 조성물로부터 추출하는 단계를 포함하는, 구현예 1 내지 6 중 어느 하나의 조성물을 사용하는 방법.
- [0086] 8. 물 수확 또는 정수 응용분야에서 조성물을 이용하는 것을 포함하는, 구현예 1 내지 6 중 어느 하나의 조성물을 사용하는 방법.
- [0087] 9. 식 Al(OH)(2,5-PyIDC)의 MOF로 이루어진 수분 흡착부를 포함하고, 여기서 2,5-PyIDC는 2,5-피롤디카복실레이트인 물 수확기.
- [0088] 10. 물 수확 또는 정수 응용분야에서 구현예 9의 수확기를 사용하는 방법.
- [0089] 11. 반복 코어를 포함하고, 이 코어는 유기 리간드에 연결된 2차 결합 유닛을 포함하며;
- [0090] 2차 결합 유닛은 하나 이상의 금속 또는 금속 함유 착물을 포함하고;
- [0091] 유기 리간드는 하나 이상의 선형 다이토픽 성분, v-형 다이토픽 성분, 삼각형 트라이토픽 성분, 정사각형 또는 직사각형 테트라토픽 성분, 또는 사면체 테트라토픽 성분을 포함하고, 이 성분들은 적어도 2개의 카르복실레이트기(carboxylate groups)로 치환된 5원- 또는 6원-고리를 포함하며;
- [0092] 2차 결합 유닛은 유기 리간드에 있는 카르복실레이트기(carboxylate groups)의 산소 원자에 의해 유기 리간드에 연결되는, 금속-유기 프레임워크 (MOF).
- [0093] 12. 구현예 11에 있어서, 2차 결합 유닛은 1D 막대형 사슬 또는 별개의 다핵 금속 클러스터를 형성하는 MOF.

[0094] 13. 구현예 11 또는 12에 있어서, 유기 리간드는 화학식 (I)-(XII)의 하나 이상의 성분을 포함하는 MOF:



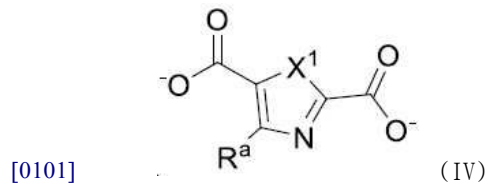
[0096] 여기서 X¹은 NH, O 또는 S이고, R^a 및 R^b의 각각은 독립적으로 H 또는 알킬이고;



[0098] 여기서 X³은 NH, O 또는 S이고, R^a 및 R^c의 각각은 독립적으로 H 또는 알킬이고;



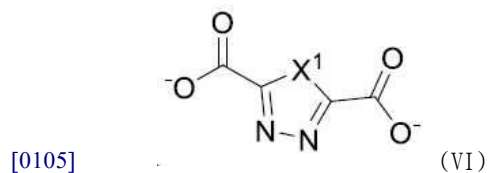
[0100] 여기서 X²은 NH, O 또는 S이고, R^c는 독립적으로 H 또는 알킬이고;



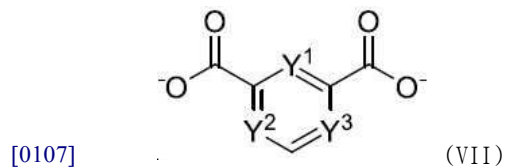
[0102] 여기서 X¹은 NH, O 또는 S이고, R^a는 독립적으로 H 또는 알킬이고;



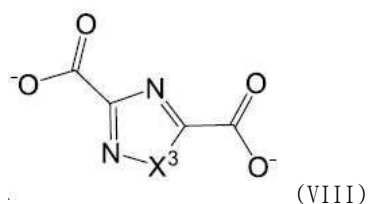
[0104] 여기서 X³은 NH, O 또는 S이고, R^a는 독립적으로 H 또는 알킬이고;



[0106] 여기서 X¹은 NH, O 또는 S이고;

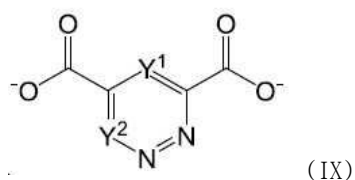


[0108] 여기서 Y^1 , Y^2 및 Y^3 는 독립적으로 CH 또는 N이고;



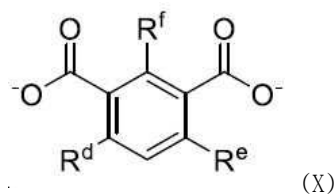
[0109]

[0110] 여기서 X^3 은 NH, O 또는 S이고;



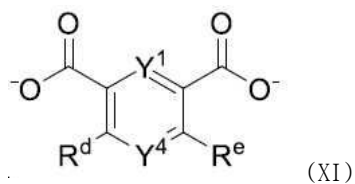
[0111]

[0112] 여기서 Y^1 및 Y^2 는 독립적으로 CH 또는 N이고;



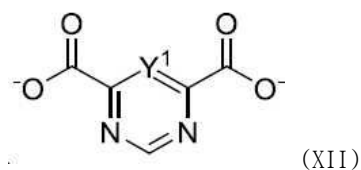
[0113]

[0114] 여기서 R^d , R^e 및 R^f 의 각각은 독립적으로 H 또는 알킬이고;



[0115]

[0116] 여기서, Y^1 및 Y^4 중 하나는 N이고, Y^4 및 Y^1 중 나머지 하나는 CH이거나 또는 Y^1 및 Y^4 모두 N이고, 또한 R^d 및 R^e 의 각각은 독립적으로 H 또는 알킬이고; 또한



[0117]

[0118] 여기서 Y^1 는 CH 또는 N 이다.

[0118]

[0119] 14. 구현예 13에 있어서, 유기 리간드는 화학식(I)-(VII)의 하나 이상의 성분을 포함하는 MOF.

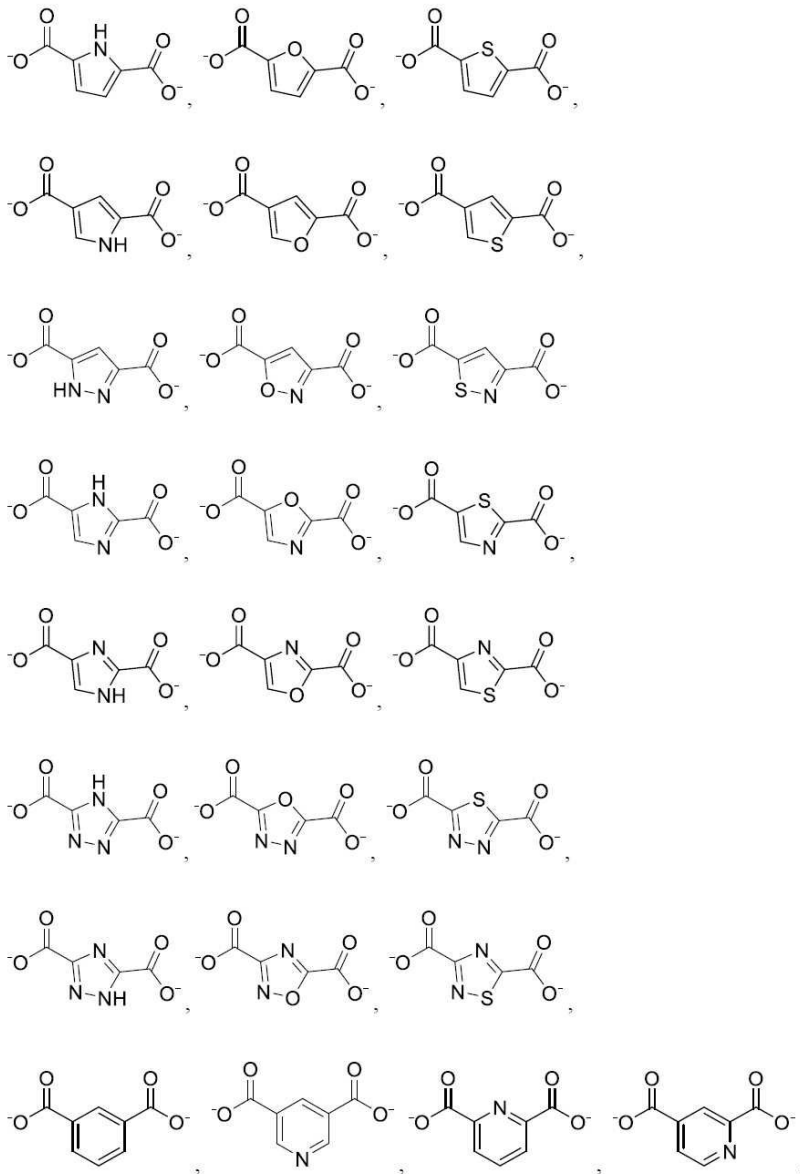
[0120] 15. 구현예 13에 있어서, 유기 리간드는 화학식 (VIII) 또는 (IX)의 하나 이상의 성분을 포함하는 MOF.

[0121] 16. 구현예 13에 있어서, 유기 리간드는 화학식 (X), (XI) 또는 (XII)의 하나 이상의 성분을 포함하는 MOF.

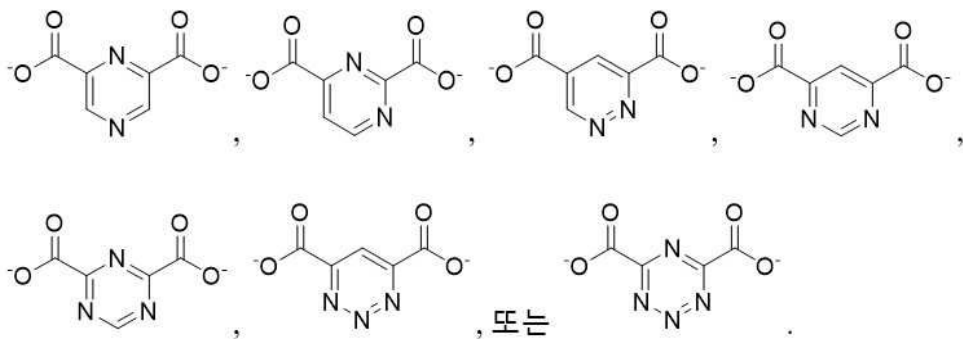
[0122] 17. 구현예 13 내지 16 중 어느 하나에 있어서, R^a , R^b , R^c , R^d , R^e 및 R^f 는 각각 H인 MOF.

[0123]

18. 구현예 11 또는 12에 있어서, 유기 리간드는 다음 중 하나 이상의 성분을 포함하는 MOF:

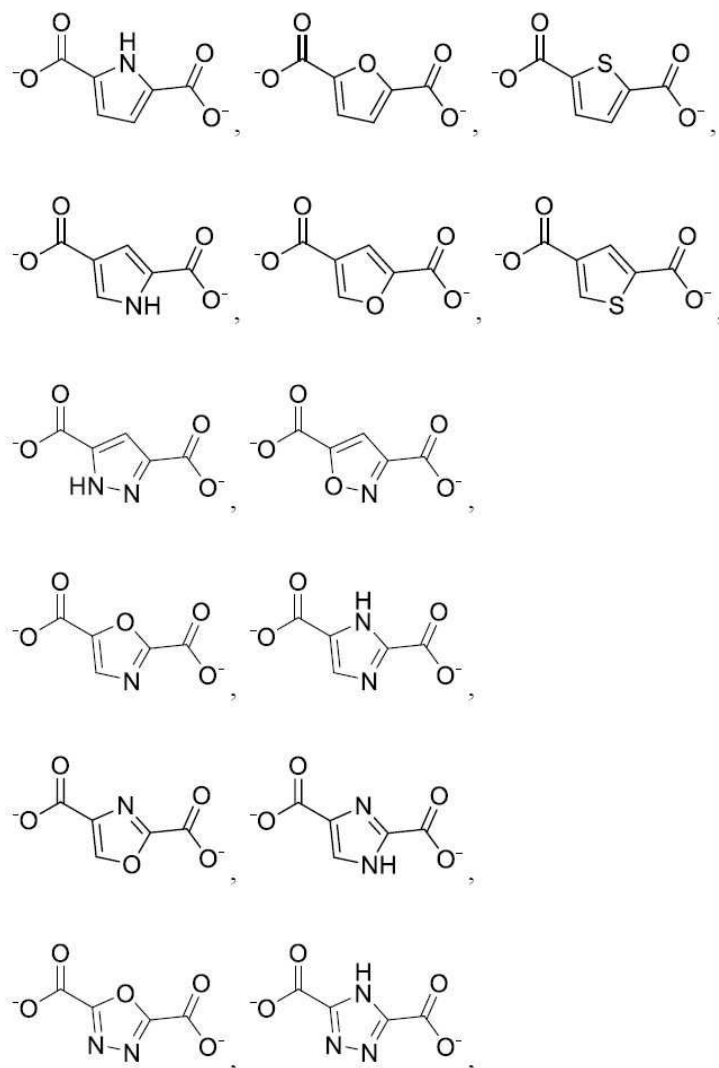


[0124]

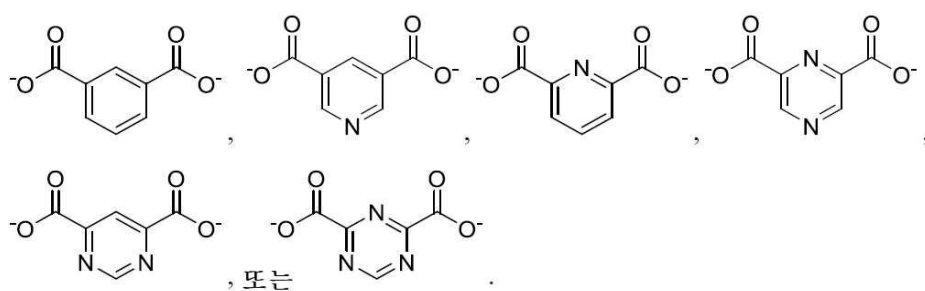


[0125]

[0126] 19. 구현예 11 또는 12에 있어서, 유기 리간드는 다음 중 하나 이상의 성분을 포함하는 MOF:

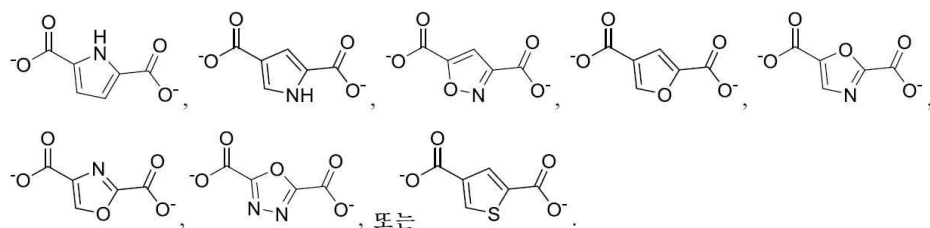


[0127]



[0128]

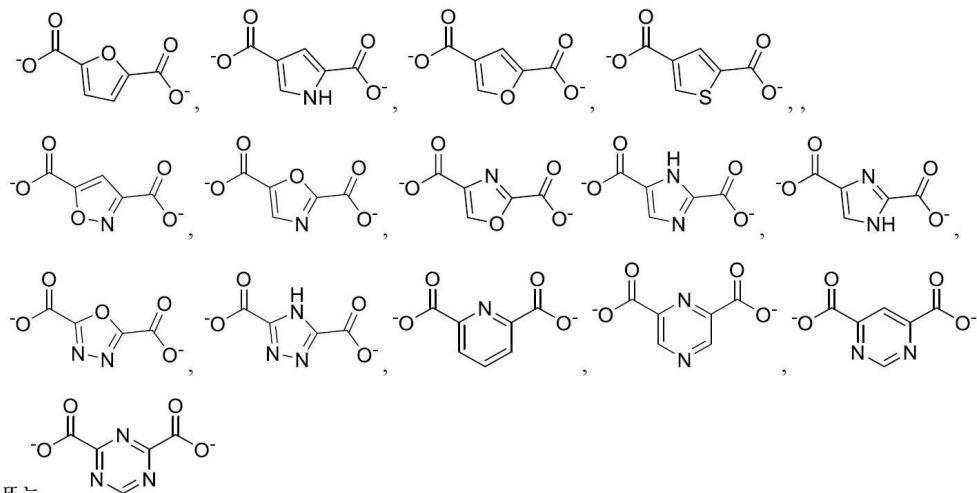
[0129] 20. 구현예 11 또는 12에 있어서, 유기 리간드는 다음 중 하나 이상의 성분을 포함하는 MOF:



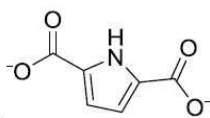
[0130]

[0131] 21. 구현예 18 내지 20 중 어느 하나에 있어서, 유기 리간드는 하나의 성분을 포함하는 MOF.

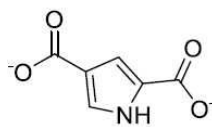
- [0132] 22. 구현예 18 내지 20 중 어느 하나에 있어서, 유기 리간드는 2개의 성분을 포함하는 MOF.
- [0133] 23. 구현예 18 내지 20 중 어느 하나에 있어서, 유기 리간드는 다수의 성분을 포함하는 MOF.
- [0134] 24. 구현예 11 내지 17 중 어느 하나에 있어서, 각 유기 리간드는 식(I)-(XII)의 하나의 성분을 포함하고, MOF는 단일 링커 금속-유기 프레임워크인 MOF.
- [0135] 25. 구현예 24에 있어서, 각 유기 리간드는 식(I)-(VII)의 하나의 성분을 포함하고, MOF는 단일 링커 금속-유기 프레임워크인 MOF.
- [0136] 26. 구현예 24에 있어서, 각 유기 리간드는:



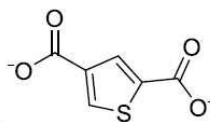
- [0137] 인 MOF.
- [0138]



- [0139] 27. 구현예 24에 있어서, 각 유기 리간드는 를 포함하는 MOF.
- [0140] 28. 구현예 27에 있어서, 각 2차 결합 유닛은 수산화 알루미늄을 포함하는 MOF.
- [0141] 29. 구현예 28에 있어서, MOF는 MO-313인 MOF.



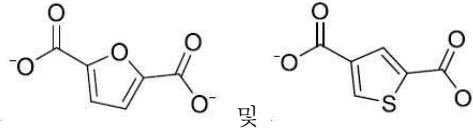
- [0142] 30. 구현예 24에 있어서, 각 유기 리간드는 를 포함하는 MOF.
- [0143] 31. 구현예 30에 있어서, 각 2차 결합 유닛은 수산화 알루미늄을 포함하는 MOF.
- [0144] 32. 구현예 31에 있어서, MOF는 MOF-314인 MOF.



- [0145] 33. 구현예 24에 있어서, 각 유기 리간드는 를 포함하는 MOF.
- [0146] 34. 구현예 33에 있어서, 각 2차 결합 유닛은 수산화 알루미늄을 포함하는 MOF.
- [0147] 35. 구현예 34에 있어서, MOF는 MOF-323인 MOF.
- [0148] 36. 구현예 11 내지 20 중 어느 하나에 있어서, MOF는 다변량 금속-유기 프레임워크 (MTV-MOF)인 MOF.
- [0149] 37. 구현예 36에 있어서, 유기 리간드는 식(I)-(VII)의 다수의 성분을 포함하는 MOF.
- [0150] 38. 구현예 36에 있어서, 유기 리간드는 식(I)-(VII)의 2개의 성분을 포함하는 MOF.

[0151] 39. 구현예 36에 있어서, 유기 리간드는 식(I)-(XII)의 다수의 성분을 포함하는 MOF.

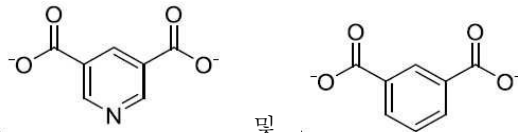
[0152] 40. 구현예 36에 있어서, 유기 리간드는 식(I)-(XII)의 2개의 성분을 포함하는 MOF.



[0153] 41. 구현예 36에 있어서, 유기 리간드는 [Chemical structure of furan-2,5-dicarboxylate] 및 [Chemical structure of thiophene-2,5-dicarboxylate] 를 포함하는 MOF.

[0154] 42. 구현예 41에 있어서, 각 2차 결합 유닛은 수산화 알루미늄을 포함하는 MOF.

[0155] 43. 구현예 42에 있어서, MOF는 $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})(2,4\text{-TDC})$; 또는 $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_w(2,4\text{-TDC})_v$ 이고, 여기서 $w + v = 1$ 이거나; 또는 $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0.5}(2,4\text{-TDC})_{0.5}$ 인 MOF.



[0156] 44. 구현예 36에 있어서, 유기 리간드는 [Chemical structure of 3,5-pyridinedicarboxylate] 및 [Chemical structure of 1,3-benzenedicarboxylate] 를 포함하는 MOF.

[0157] 45. 구현예 44에 있어서, 각 2차 결합 유닛은 수산화 알루미늄인 MOF.

[0158] 46. 구현예 45에 있어서, MOF는 $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})(\text{IPA})$; 또는 선택적으로 $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_m(\text{IPA})_n$ 이고, 여기서 $m + n = 1$ 이거나; 또는 $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_{0.56}(\text{IPA})_{0.44}$ 인 MOF.

[0159] 47. 구현예 1 내지 46 중 어느 하나에 있어서, 각 2차 결합 유닛은 지르코늄, 니켈, 철, 구리, 망간, 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 아연, 인듐, 카드뮴, 하프늄, 납, 코발트 또는 크롬이거나, 또는 이의 착물을 포함하는 MOF.

[0160] 48. 구현예 11 내지 47 중 어느 하나에 있어서, 각 2차 결합 유닛은 알루미늄 또는 알루미늄 함유 착물인 MOF.

[0161] 49. 구현예 11 내지 48 중 어느 하나에 있어서, 2차 결합 유닛은 1D 막대형 사슬을 형성하고, 유기 리간드는 하나 이상의 v-형 다이토픽 성분을 포함하는 MOF.

[0162] 50. 구현예 49에 있어서, 2차 결합 유닛은 시스-엣지 공유 8면체 기하 구조 또는 트랜스-엣지 공유 8면체 기하 구조를 통해 유기 리간드 내의 카르복실레이트기(carboxylate groups)의 산소 원자에 의해 유기 리간드에 연결되는 MOF.

[0163] 51. 물 수확 방법으로서,

[0164] 물 수확 시스템을 이용하여 대기로부터 물을 흡착하는 단계로서, 상기 물 수확 시스템은 구현예 11 내지 50 중 어느 하나에 따른 하나 이상의 MOF를 포함하는, 단계;

[0165] 상기 하나 이상의 MOF로부터 증기를 탈착하는 단계; 및

[0166] 증기로부터 물을 수집하는 단계를 포함하는 방법.

[0167] 52. 구현예 51에 있어서, 물은 응축기를 이용하여 증기로부터 수집되는 방법.

[0168] 53. 구현예 11 내지 50 중 어느 하나에 따른 하나 이상의 MOF를 포함하는 흡착층을 포함하는 물 수확 시스템.

[0169] 54. 구현예 53에 있어서, 흡착층에 인접한 응축기를 더 포함하는 시스템.

[0170] 55. 구현예 53에 있어서, 이 시스템은 수동 물 수확 시스템인 시스템.

[0171] 56. 물 수확 또는 정수 용도로 사용하는 구현예 11 내지 50 중 어느 하나의 MOF.

[0172] 57. 히트 펌프, 체습기, 흡착 냉장고, 태양열 냉각 시스템, 건조기, 유기발광 장치 또는 2차 전지 장치에 사용하기 위한 구현예 11 내지 50 중 어느 하나의 MOF.

[0173] 58. 구현예 11 내지 50 중 어느 하나에 따른 MOF를 사용하는 방법으로서, 미리 결정된 기체나 유체를 MOF에 함유, 저장 및/또는 MOF로부터 추출하는 것을 포함하는 사용방법.

- [0174] 59. 구현예 58에 있어서, 상기 기체나 유체는 CO₂, H₂O, H₂, CH₄, C₂H₄ 또는 C₂H₂, 또는 이의 조합인 사용방법.
- [0175] 실시예
- [0176] 다음의 실시예는 예시를 위한 것일 뿐 어느 방식으로든 본 개시 내용의 임의의 측면을 제한하는 것은 아니다.
- [0177] 실시예 1
- [0178] MOF-313의 합성 및 특성화
- [0179] 1D 막대형 SBU 기반 MOF를 합성하는 예시적인 방법을 설명하기 위해, 물 흡착 응용분야에 적합한 MOF인 Al(OH)(2,5-PyIDC)(2,5-PyIDC = 2,5-피롤디카복실레이트)의 합성 및 특성화를 설명한다. 이 화합물은 MOF-313이라고도 칭한다.
- [0180] 합성:
- [0181] 77.5 mg의 2,5-피롤디카복실산 (0.5 mmol)을 가열하에 4.5 mL의 NaOH 수용액 (0.139 M)에 용해시켰다. 다음에, 500 μ L의 AlCl₃ 수용액 (1 M)을 첨가했다. 생성된 침전물을 가열하에 용해하고 이 용액을 100℃로 예열된 오븐에 넣었다. 2시간 후 침전물을 여과했다. 고체를 1일간 물로 5회 및 다시 1일간 메탄올로 5회 세척했다. 감압하에 용매를 제거하여 15 mg의 Al(OH)(2,5-PyIDC)를 수득했다.
- [0182] PXRD 특성화:
- [0183] 합성된 MOF의 구조 (도 2 및 3)를 분말 X-선 회절(PXRD) 분석에 기반하여 확인했다 (도 4). 이 구조는 2,5-피롤디카복실레이트 링커 리간드에 의해 연결된 1D 막대형 SBU로 이루어지는 것으로 나타났다.
- [0184] 다공성 및 표면적:
- [0185] 금속-유기 프레임워크의 다공성 및 표면적을 분석하기 위해, 77K에서의 질소 등온선을 수집했다 (도 5). BET 모델에 기반해서, 표면적은 1051 m²/g 로 추정되었다.
- [0186] 물 수착(흡착) 속성:
- [0187] 물 흡착 등온선은 P/P₀ = 0.12에서 급경사 단계를 나타냈다 (도 6). 수증기 흡수량은 P/P₀ = 0.15에서 수평을 유지하기 시작했고 재료의 완전포화 상태에서 약 480 cm³/g (STP)에 도달했다. 최소한 또는 최적의 경우 이력현상(hysteresis)이 관찰되지 않은 것이 중요한 점이다.
- [0188] 실시예 2
- [0189] MOF-314의 합성 및 특성화:
- [0190] 1D 막대형 SBU 기반 MOF를 합성하는 예시적인 방법을 설명하기 위해 물 흡착 응용분야에 적합한 MOF인 Al(OH)(2,4-PyIDC)(2,4-PyIDC = 2,4-피롤디카복실레이트)의 합성 및 특성화를 설명한다. 이 화합물은 MOF-314라고도 칭한다.
- [0191] 합성:
- [0192] 2,4-피롤디카복실산 [H₂(2,4-PyIDC); 75.0 mg]을 NaOH 수용액 (0.43 M, 14.517 mL)에 완전히 용해시켰다. 다음에, AlCl₃ 수용액 (1M, 0.483 mL)을 첨가하여 백색 침전을 생성했다. 생성된 현탁액을 예열된 오븐에서 100℃로 가열하였으며 몇분 후 이 용액은 투명해졌다. 이 반응은 6시간 후에 중단시켰다. 생성된 회백색 고체를 여과하고, 각각 1일간 H₂O로 3회 및 메탄올로 3회 세척했다. 진공하에 ($\sim 10^{-3}$ mbar) 120℃로 6시간 동안 가열한 후, MOF-314 [Al(OH)(2,4-PyIDC); 35 mg]을 수득했다.
- [0193] PXRD 특성화:
- [0194] 합성된 MOF의 구조 (도 7)는 분말 X-선 회절 (PXRD) 분석으로 확인했다 (도 8). 이 구조는 2,4-피롤디카복실레이트 링커 리간드에 의해 연결된 1D 막대형 SBU로 이루어지는 것으로 나타났다.
- [0195] 다공성 및 표면적:
- [0196] 금속-유기 프레임워크의 다공성과 표면적을 분석하기 위해 77K에서의 질소 등온선을 수집했다 (도 9). BET 모

텔에 기반해서, 표면적은 $912 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 추정되었다.

[0197] 물 흡착 속성:

[0198] 물 흡착 등온선은 $P/P_0 = 0.1$ 에서 급경사 단계를 나타냈다 (도 10). 수증기 흡수량은 $P/P_0 = 0.2$ 에서 수평을 유지하기 시작했고 재료의 완전포화 상태에서 약 $535 \text{ cm}^3/\text{g}$ (STP)에 도달했다. 최소한 또는 최적의 경우 이력현상이 관찰되지 않은 것이 중요한 점이다.

[0199] 실시예 3

[0200] MOF-323의 합성 및 특성화

[0201] 1D 막대형 SBU 기반 MOF를 합성하는 예시적인 방법을 설명하기 위해, 물 흡착 응용분야에 적합한 MOF인 $\text{Al}(\text{OH})(2,4\text{-TDC})(2,4\text{-TDC} = 2,4\text{-티오펜디카복실레이트})$ 의 합성 및 특성화에 대해 설명한다. 이 화합물은 MOF-323이라고도 칭한다.

[0202] 합성:

[0203] 2,4-티오펜디카복실산 ($\text{H}_2(2,4\text{-TDC})$; 98.9 mg)을 KOH 수용액 (0.139 M, 6.187 mL) 및 에탄올 (3.239 mL)에 용해시켰다. 다음에, AlCl_3 수용액 (1M, 0.574 mL)을 첨가했다. 생성된 투명한 용액을 예열된 오븐에서 100°C 로 가열했다. 24 시간 후, 생성된 백색 침전물을 여과하고 각각 1일간 H_2O 로 3회 및 메탄올로 3회 세척했다. 진공 ($\sim 10^{-3}$ mbar)하에 60°C 로 6시간 동안 가열한 후 활성화된 MOF-323 ($\text{Al}(\text{OH})(2,4\text{-TDC})$; 60 mg)을 수득했다.

[0204] PXRD 특성화:

[0205] 합성된 MOF의 구조 (도 11)는 분말 X-선 회절 (PXRD) 분석을 통해 확인했다 (도 12). 이 구조는 2,4-티오펜디카복실레이트 링커 리간드에 의해 연결된 1D 막대형 SBU로 이루어지는 것으로 나타났다.

[0206] 다공성 및 표면적:

[0207] 금속-유기 프레임워크의 다공성과 표면적을 분석하기 위해 77K에서의 질소 등온선을 수집했다 (도 13). BET 모델에 기반해서, 표면적은 $1101 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 추정되었다.

[0208] 물 흡착 속성:

[0209] 물 흡착 등온선은 $P/P_0 = 0.16$ 에서 급경사 단계를 나타냈다 (도 14). 수증기 흡수량은 $P/P_0 = 0.21$ 에서 수평을 유지하기 시작했고 재료의 완전포화 상태에서 약 $470 \text{ cm}^3/\text{g}$ (STP)에 도달했다. 최소한 또는 최적의 경우 이력현상이 관찰되지 않은 것이 중요한 점이다.

[0210] 실시예 4

[0211] MTV-MOF의 합성 및 특성화

[0212] 예시적인 MTV-MOF 시스템을 합성하는 예시적인 방법을 설명하기 위해, 물 흡착 응용분야에 적합한 MTV-MOF인 $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0.5}(2,4\text{-TDC})_{0.5}$ ($2,5\text{-FDC} = 2,5\text{-푸란디카복실레이트}$; $2,4\text{-TDC} = 2,4\text{-티오펜디카복실레이트}$; 도 15)의 합성 및 특성화에 대해 설명한다.

[0213] MTV-MOF의 합성:

[0214] 2,5-푸란디카복실산 ($\text{H}_2(2,5\text{-FDC})$; 44.9 mg) 및 2,4-티오펜디카복실산 ($\text{H}_2(2,4\text{-TDC})$; 49.5 mg)을 KOH 수용액 (0.139 M, 6.187 mL) 및 에탄올 (3.239 mL)에 용해시켰다 (도 15). 다음에, AlCl_3 수용액 (1M, 0.574 mL)을 첨가했다. 생성된 용액을 예열된 오븐에서 100°C 로 가열했다. 24 시간 후, 생성된 백색 침전물을 여과하고 각각 1일간 H_2O 로 3회 및 메탄올로 3회 세척했다. 진공 ($\sim 10^{-3}$ mbar)하에 120°C 로 6시간 동안 가열한 후 활성화된 MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0.5}(2,4\text{-TDC})_{0.5}$ (35 mg)을 수득했다.

[0215] 비교를 위해 이용한 단일 링커 MOF의 합성:

- [0216] KOH 수용액 (0.079 M, 9.5 mL)에 $H_2(2,5-FDC)$ (78.0 mg)을 용해하고 여기에 $AlCl_3$ 수용액 (1 M, 0.5 mL)을 첨가하여 $Al(OH)(2,5-FDC)$ (MIL-160이라고도 공지됨)을 합성했다. 생성된 용액을 하룻밤 동안 100℃로 가열했다. 생성된 백색 침전물을 여과하고 각각 1일간 H_2O 로 3회 및 메탄올로 3회 세척했다. 진공 ($\sim 10^{-3}$ mbar)하에 120℃로 6시간 동안 가열한 후 활성화된 $Al(OH)(2,5-FDC)$ (40 mg)을 수득했다. $Al(OH)(2,4-TDC)(MOF-323)$ 은 전술한 바와 같이 합성했다.
- [0217] *PXRD* 특성화:
- [0218] 합성된 MTV-MOF를 분말 X-선 회절 (PXRD) 분석을 통해 확인하고, 이를 $Al(OH)(2,5-FDC)$ 및 MOF-323과 비교했다 (도 16).
- [0219] *NMR* 분석:
- [0220] 세척 및 활성화된 시료를 NaOD 용액 (D_2O 내의 5% 용액)에 용해한 후 핵자기공명 (NMR) 분석했다. 이들 조건하에, 알루미늄 MTV-MOF가 용해되어 성분 형태로 되고, 용액-기반의 1H -NMR 분석을 통해 링커 분자의 조성을 분석했다 (도 17).
- [0221] 주사전자현미경 (SEM) 사진:
- [0222] $Al(OH)(2,5-FDC)_{0.5}(2,4-TDC)_{0.5}$ 의 SEM 현미경 사진에서 전체 결정 형상 및 형태는 상-순도(phase-purity)를 나타냈다 (도 18).
- [0223] 주사전자현미경 (SEM) 사진 및 에너지 분산형 X-선 분광법 (EDS) 분석:
- [0224] MTV-MOF $Al(OH)(2,5-FDC)_{0.5}(2,4-TDC)_{0.5}$ 의 SEM 현미경 사진 및 EDS 분석 (도 19a-19e)은 모든 결정에서 탄소(C), 산소(O), 알루미늄(Al) 및 황(S) 원소들의 균일한 분포를 나타냈다. NMR 데이터와 함께, 상기의 결과는 두 링커가 존재하고 이들이 모든 결정에 고르게 분포되어 있음을 나타낸다.
- [0225] 물 흡착 속성:
- [0226] 25℃에서 $Al(OH)(2,5-FDC)$, MTV-MOF $Al(OH)(2,5-FDC)_{0.5}(2,4-TDC)_{0.5}$, 및 MOF-323에 대한 물 흡착 분석의 결과 (도 20 및 도 21), MTV 시스템을 MOF의 물 흡착 속성을 조정하는데 사용할 수 있음을 나타냈다.
- [0227] 실시예 5
- [0228] MTV-MOF의 합성 및 특성화
- [0229] 예시적인 MTV-MOF 시스템을 합성하는 예시적인 방법을 설명하기 위해, 물 흡착 응용분야에 적합한 MTV-MOF인 $Al(OH)(3,5-PynDC)_{0.56}(IPA)_{0.44}$ ($3,5-PynDC$ = 3,5-피리딘디카복실레이트; IPA = 이소프탈레이트; 도 22)의 합성 및 특성화에 대해 설명한다.
- [0230] MTV-MOF의 합성:
- [0231] 이소프탈산 (H_2IPA ; 41.5 mg) 및 3,5-피리딘디카복실산 ($H_2(3,5-PynDC)$; 41.8 mg)을 H_2O (4 mL) 및 에탄올 (5 mL)에 용해시켰다 (도 22). 다음에, $AlCl_3$ 수용액 (1M, 0.5 mL) 및 요소 수용액 (2 M, 0.5 mL)을 첨가했다. 생성된 용액을 예열된 오븐에서 100℃로 가열했다. 24시간 후, 생성된 백색 침전물을 여과하고 각각 1일간 H_2O 로 3회 및 메탄올로 3회 세척했다. 진공 ($\sim 10^{-3}$ mbar)하에 120℃로 6시간 동안 가열한 후 활성화된 MTV-MOF $Al(OH)(3,5-PynDC)_{0.56}(IPA)_{0.44}$ (70 mg)을 수득했다.
- [0232] 비교를 위해 이용한 단일 링커 MOF의 합성:
- [0233] H_2O (4 mL) 및 에탄올 (5 mL)에 3,5-피리딘디카복실산 ($H_2(3,5-PynDC)$; 83.5 mg)을 용해하여 $Al(OH)(3,5-PynDC)$ (CAU-10-피리딘이라고도 공지됨)을 합성했다. 다음에, $AlCl_3$ 수용액 (1 M, 0.5 mL) 및 요소 수용액 (2 M, 0.5 mL)을 첨가했다. 생성된 용액을 예열된 오븐에서 100℃로 가열했다. 24시간 후에, 생성된 백색 침전물을 여과하고 각각 1일간 H_2O 로 3회 및 메탄올로 3회 세척했다. 진공 ($\sim 10^{-3}$ mbar)하에 120℃로 6시간 동안 가열한 후

Al(OH)(3,5-PynDC)(70 mg)을 수득했다. Al(OH)IPA (CAU-10이라고도 공지됨)는 전술한 절차에 따라 합성했다.
16.

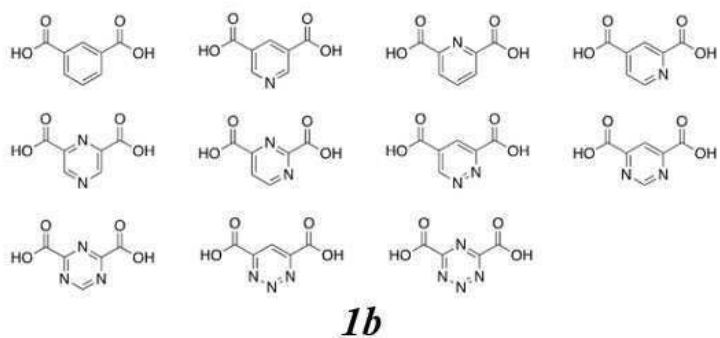
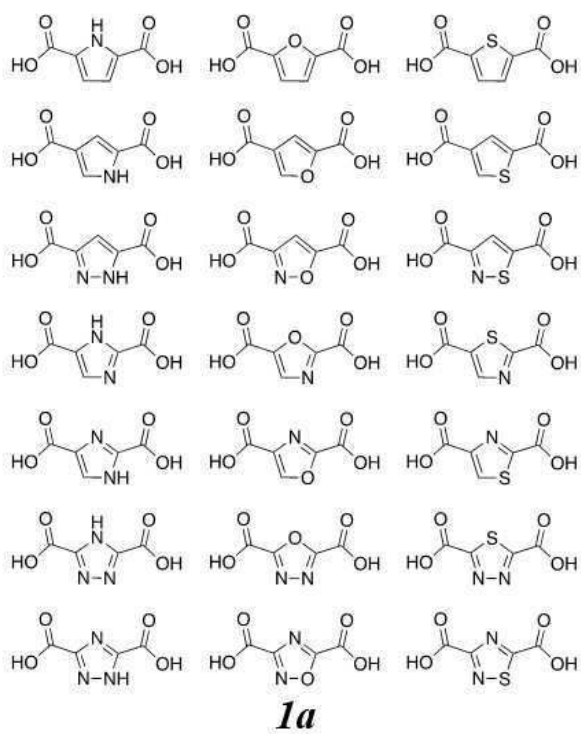
- [0234] PXRD 특성화:
- [0235] 합성된 MTV-MOF를 분말 X-선 회절 (PXRD) 분석을 통해 확인하고, 이를 Al(OH)(3,5-PynDC) 및 Al(OH)IPA와 비교했다 (도 23).
- [0236] NMR 분석:
- [0237] 세척 및 활성화된 시료를 NaOD 용액 (D₂O 내의 5% 용액)에 용해한 후 핵자기공명 (NMR) 분석했다. 이 조건하에, 알루미늄 MTV-MOF가 용해되어 성분 형태로 되고, 용액-기반의 ¹H-NMR 분석을 통해 링커 분자의 조성을 분석했다 (도 24).
- [0238] 주사전자현미경 (SEM) 사진 및 에너지 분산형 X-선 분광법 (EDS) 분석:
- [0239] MTV-MOF Al(OH)(3,5-PynDC)_{0.56}(IPA)_{0.44}의 SEM 현미경 사진 및 EDS 분석 (도 25 및 도 26a-26e)은 모든 결정에서 탄소(C), 산소(O), 알루미늄(Al) 및 황(S) 원소들의 균일한 분포를 나타냈다. NMR 데이터와 함께, 상기의 결과는 두 링커가 존재하고 이들이 모든 결정에 고르게 분포되어 있음을 나타낸다.
- [0240] 물 흡착 속성:
- [0241] 25°C에서 Al(OH)(3,5-PynDC), MTV-MOF Al(OH)(3,5-PynDC)_{0.56}(IPA)_{0.44}, 및 Al(OH)IPA에 대한 물 흡착 분석 결과 (도 27 및 도 28), MTV 시스템을 MOF의 물 흡착 속성을 조정하는데 사용할 수 있음을 나타냈다.
- [0242] 참고문헌
- [0243] (1) World Economic Forum. *The Global Risks Report 2018, 13th Edition*; 2018.
- [0244] (2) Mekonnen, M. M.; Hoekstra, A. Y. Four Billion People Facing Severe Water Scarcity. *Sci. Adv.* **2016**, 2 (2), e1500323-e1500323.
- [0245] (3) Vorosmarty, C. J. Global Water Resources: Vulnerability from Climate Change and Population Growth. *Science* (80-.). **2000**, 289 (5477), 284-288.
- [0246] (4) Wada, Y.; Gleeson, T.; Esnault, L. Wedge Approach to Water Stress. *Nat. Geosci.* **2014**, 7 (9), 615-617.
- [0247] (5) Wahlgren, R. V. Atmospheric Water Vapour Processor Designs for Potable Water Production: A Review. *Water Res.* **2001**, 35 (1), 1-22.
- [0248] (6) Klemm, O.; Schemenauer, R. S.; Lummerich, A.; Cereceda, P.; Marzol, V.; Corell, D.; Van Heerden, J.; Reinhard, D.; Gherezghiher, T.; Olivier, J.; et al. Fog as a Fresh-Water Resource: Overview and Perspectives. *Ambio* **2012**, 41 (3), 221-234.
- [0249] (7) Tomaszewicz, M.; Abou Najm, M.; Beysens, D.; Alameddine, I.; El-Fadel, M. Dew as a Sustainable Non-Conventional Water Resource: A Critical Review. *Environ. Rev.* **2015**, 23 (4), 425-442.
- [0250] (8) Cells, B. S.; Johansson, M. B.; Johansson, E. Accepted Article. No. Iv.
- [0251] (9) Furukawa, H.; Gándara, F.; Zhang, Y.-B.; Jiang, J.; Queen, W. L.; Hudson, M. R.; Yaghi, O. M. Water Adsorption in Porous Metal-Organic Frameworks and Related Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (11), 4369-4381.
- [0252] (10) Fathieh, F.; Kalmutzki, M. J.; Kapustin, E. A.; Waller, P. J.; Yang, J.; Yaghi, O. M. Practical Water Production from Desert Air. *Sci. Adv.* **2018**, 4 (6), eaat3198.
- [0253] (11) Kalmutzki, M. J.; Diercks, C. S.; Yaghi, O. M. Metal-Organic Frameworks for Water Harvesting from Air. *Adv. Mater.* **2018**, 1704304, 1704304.
- [0254] (12) Deng, H.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Ferreira, R. B.; Towne, J.; Knobler, C. B.; Wang, B.;

Yaghi, O. M. Multiple Functional Groups of Varying Ratios in Metal-Organic Frameworks. *Science* (80-.). **2010**, *327* (5967), 846-850.

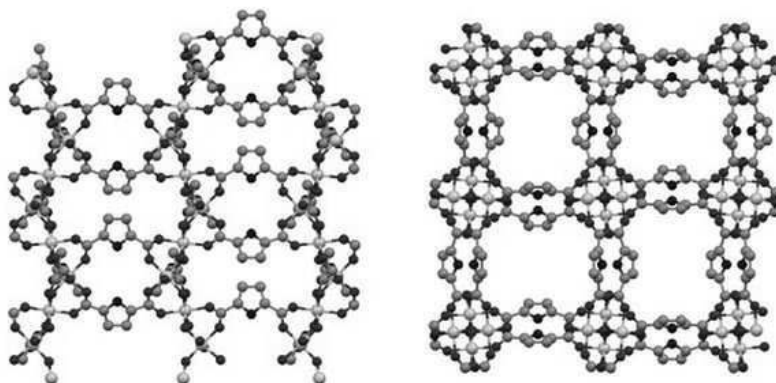
- [0255] (13) Reinsch, H.; Van Der Veen, M. A.; Gil, B.; Marszalek, B.; Verbiest, T.; De Vos, D.; Stock, N. Structures, Sorption Characteristics, and Nonlinear Optical Properties of a New Series of Highly Stable Aluminum MOFs. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (1), 17-26.
- [0256] (14) Cadiau, A.; Lee, J. S.; Damasceno Borges, D.; Fabry, P.; Devic, T.; Wharmby, M. T.; Martineau, C.; Foucher, D.; Taulelle, F.; Jun, C. H.; et al. Design of Hydrophilic Metal Organic Framework Water Adsorbents for Heat Reallocation. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (32), 4775-4780.
- [0257] (15) Tschense, C. B. L.; Reimer, N.; Hsu, C. W.; Reinsch, H.; Siegel, R.; Chen, W. J.; Lin, C. H.; Cadiau, A.; Serre, C.; Senker, J.; et al. New Group 13 MIL-53 Derivates Based on 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid. *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie* **2017**, *643* (21), 1600-1608.
- [0258] (16) Lenzen, D.; Bendix, P.; Reinsch, H.; Fröhlich, D.; Kummer, H.; Möllers, M.; Hügenell, P. C.; Gläser, R.; Henninger, S.; Stock, N.; Scalable Green Synthesis and Full-Scale Test of the Metal-Organic Framework CAU-10-H for Use in Adsorption-Driven Chillers. *Adv. Mater.* **30**, 1705869 (2018).

도면

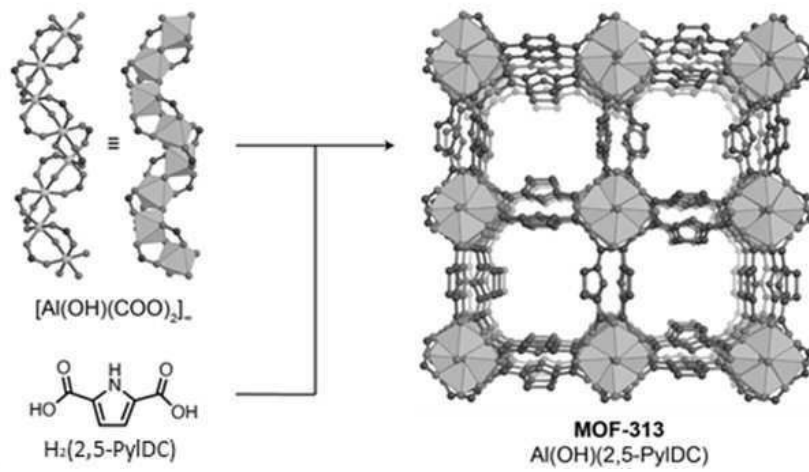
도면1



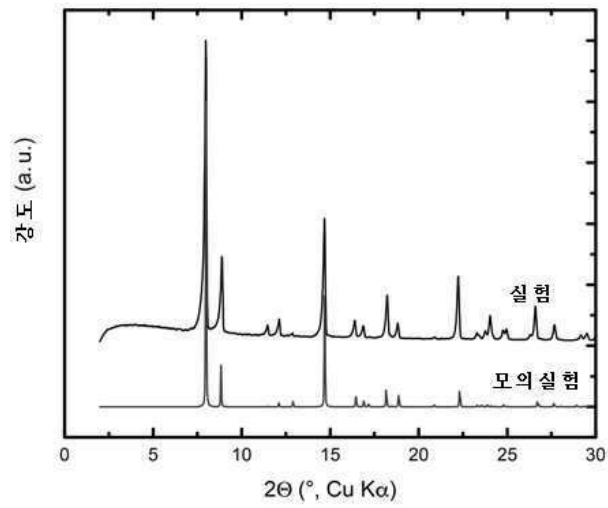
도면2



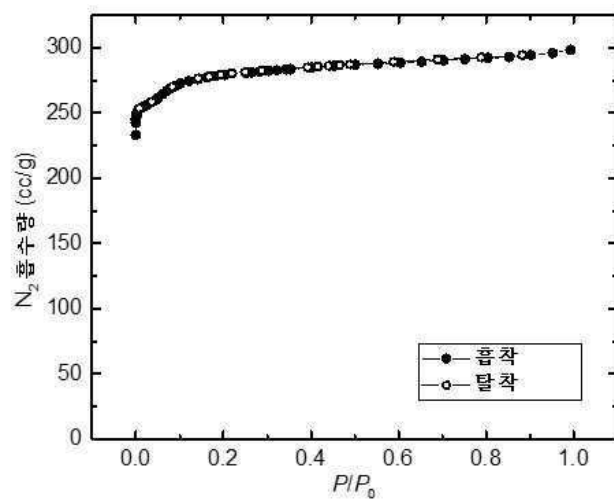
도면3



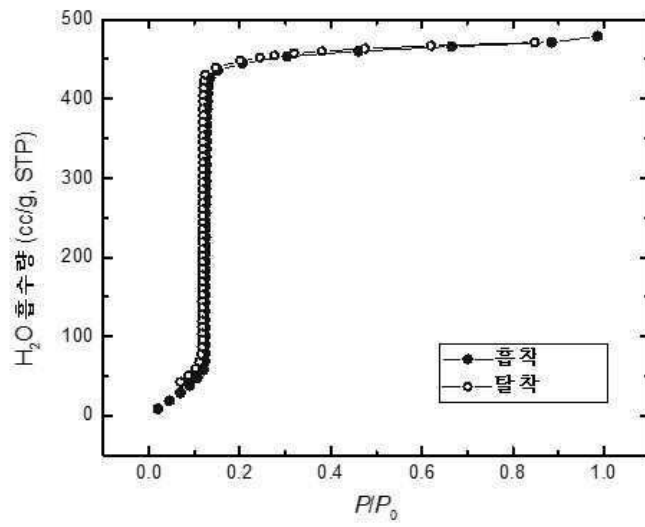
도면4



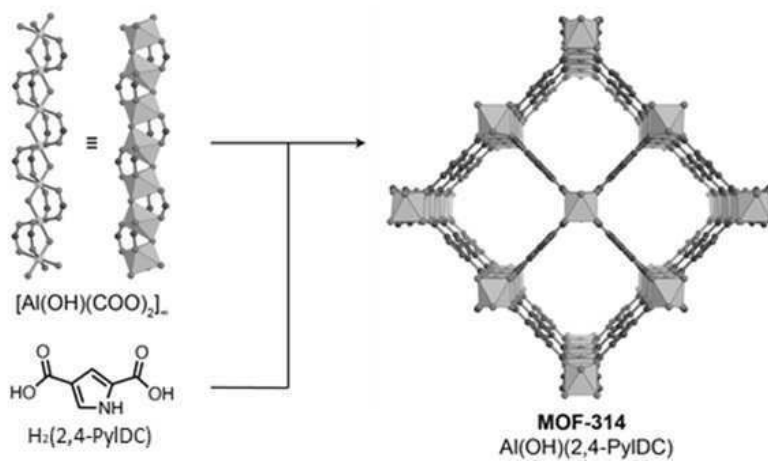
도면5



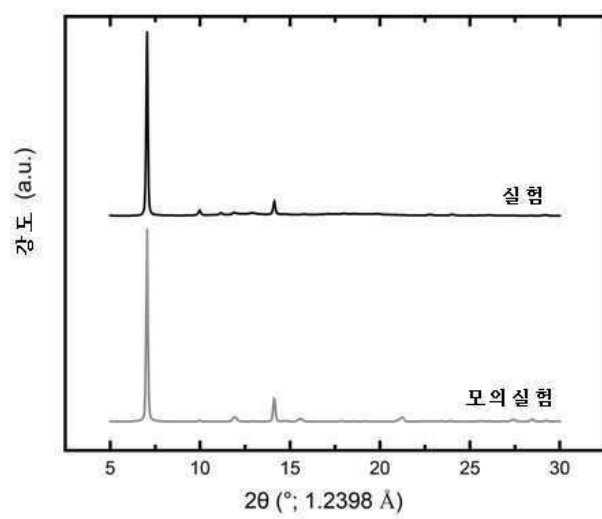
도면6



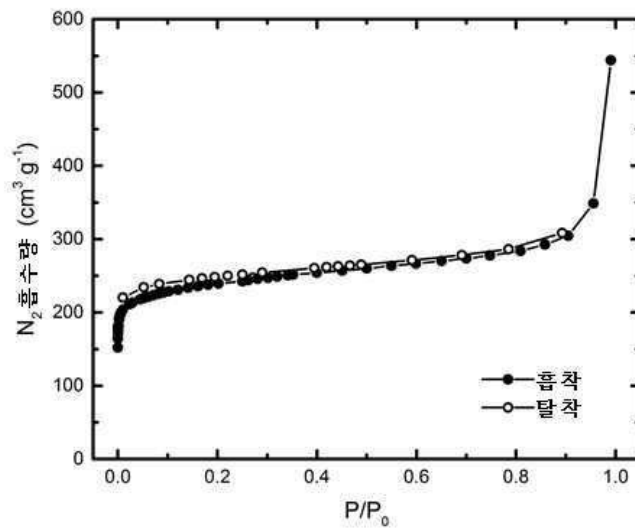
도면7



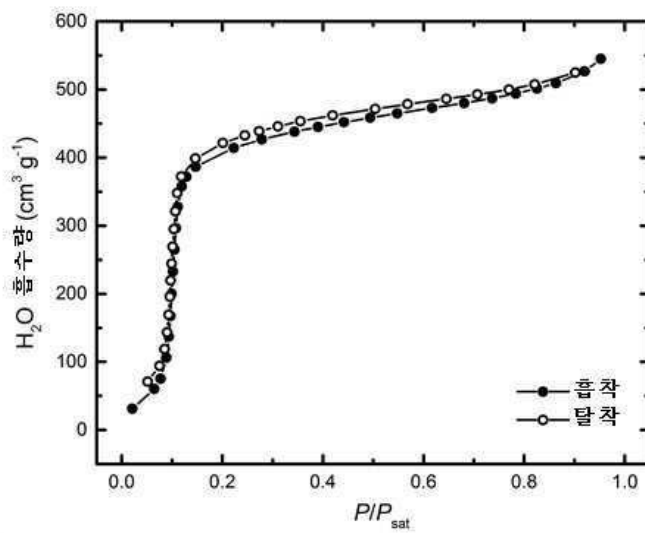
도면8



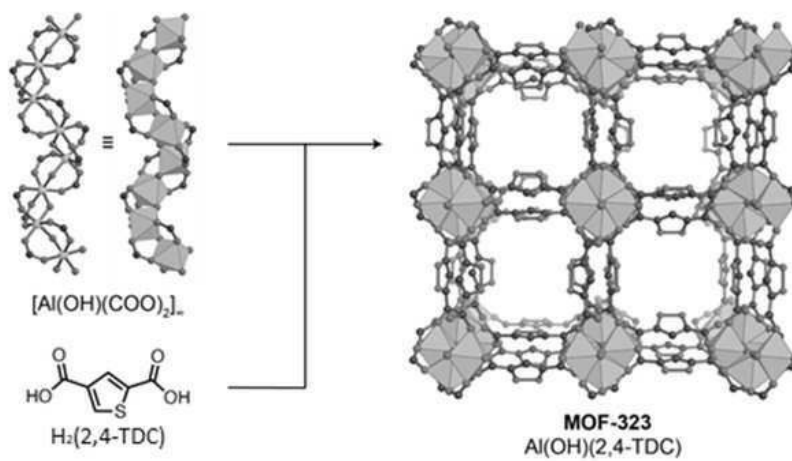
도면9



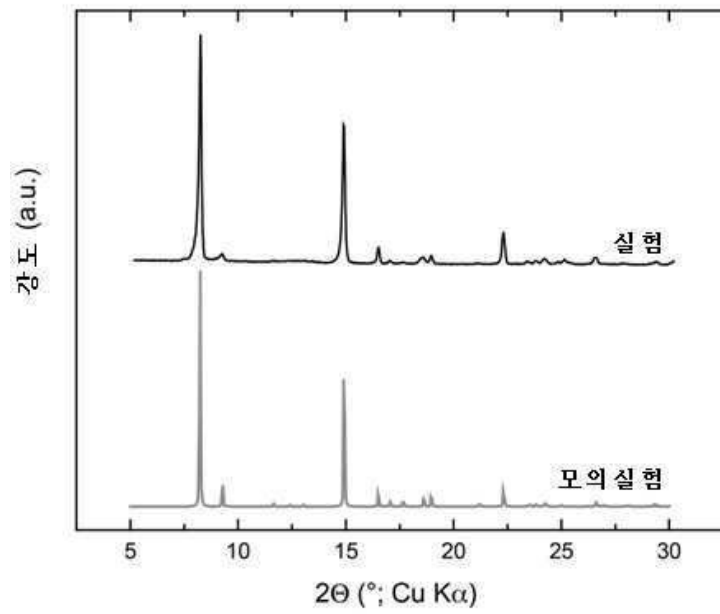
도면10



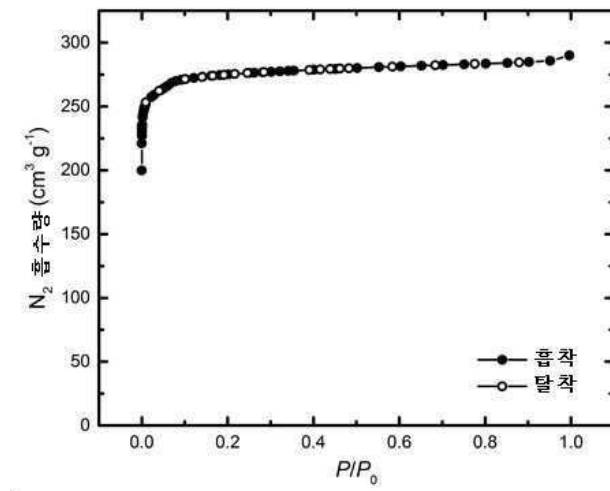
도면11



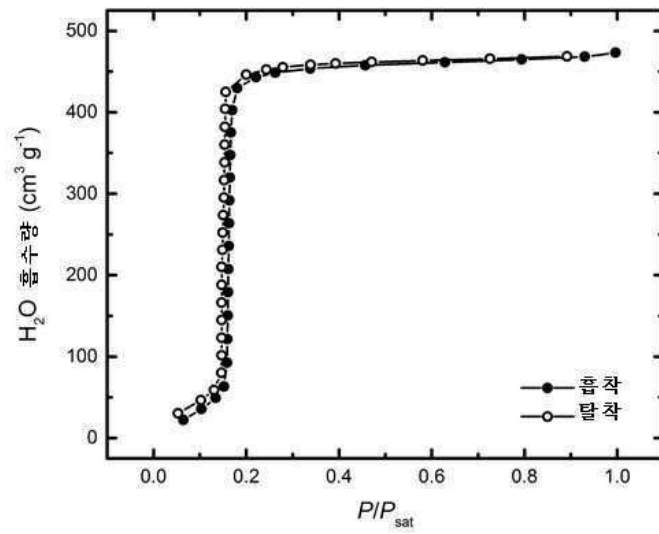
도면12



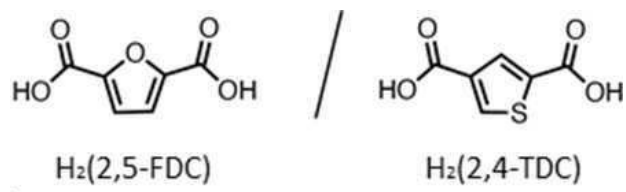
도면13



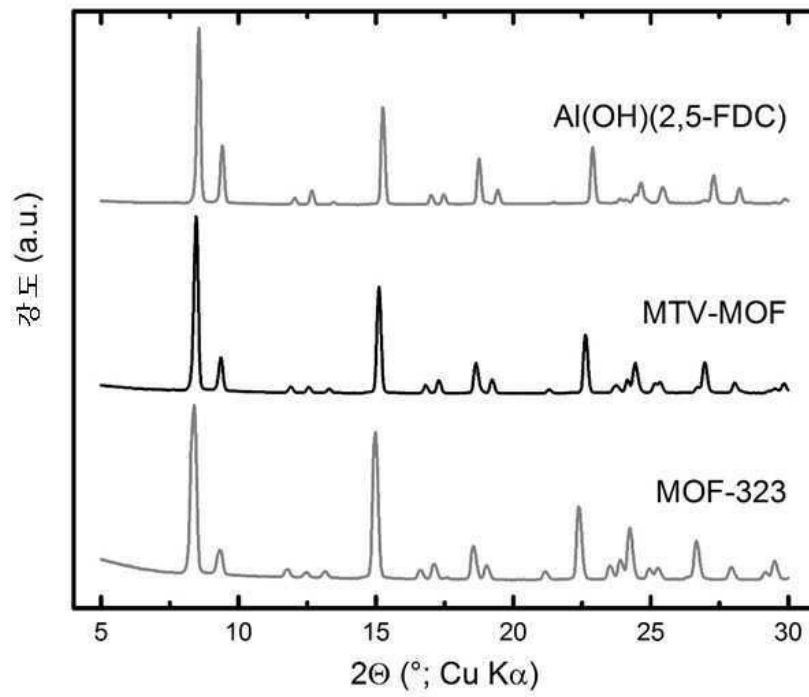
도면14



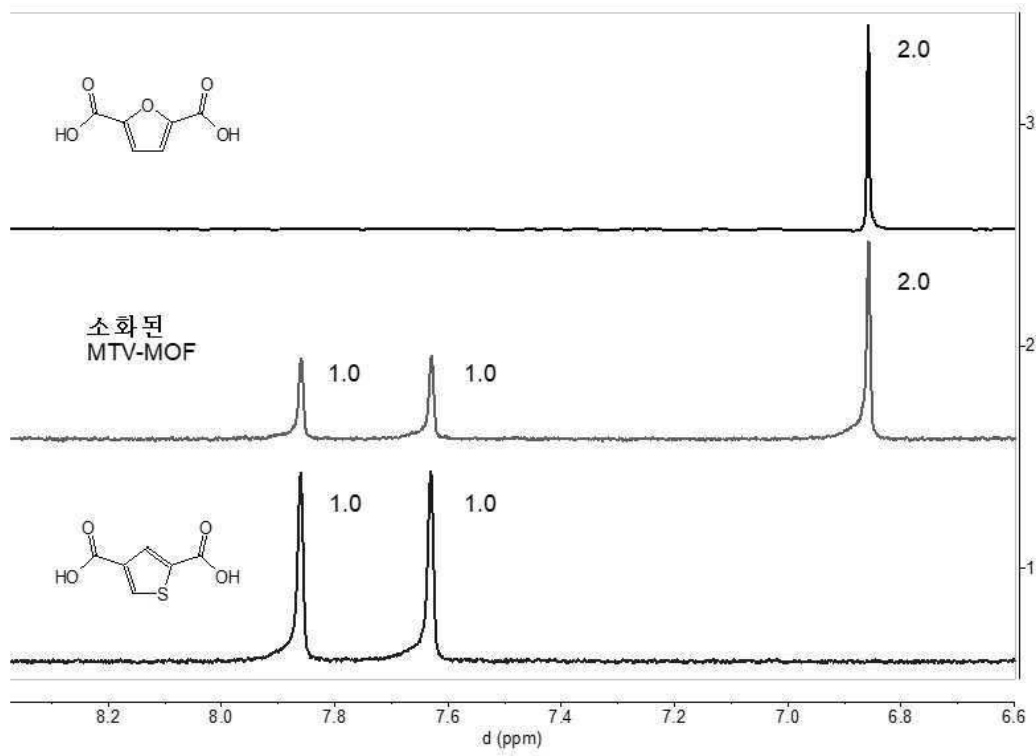
도면15



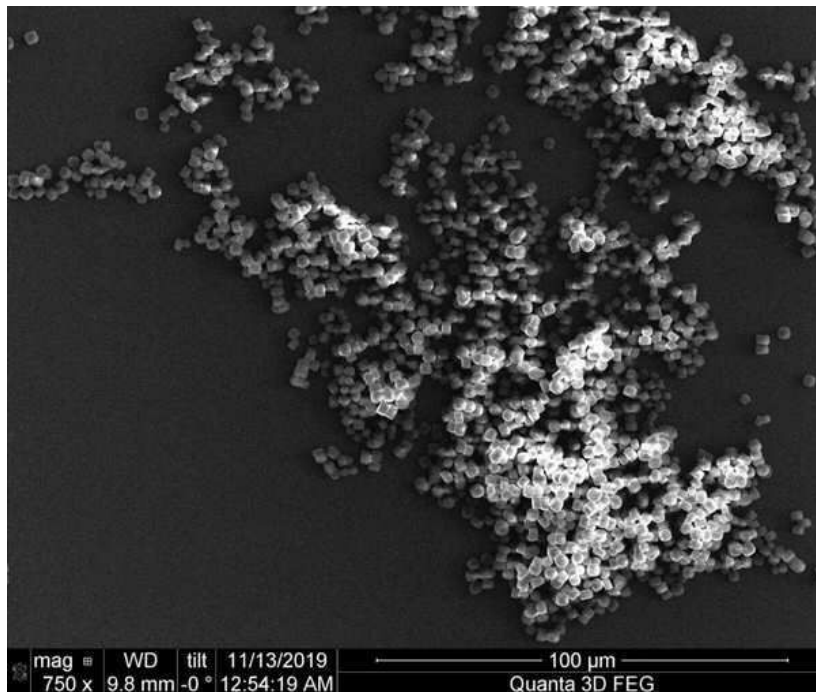
도면16



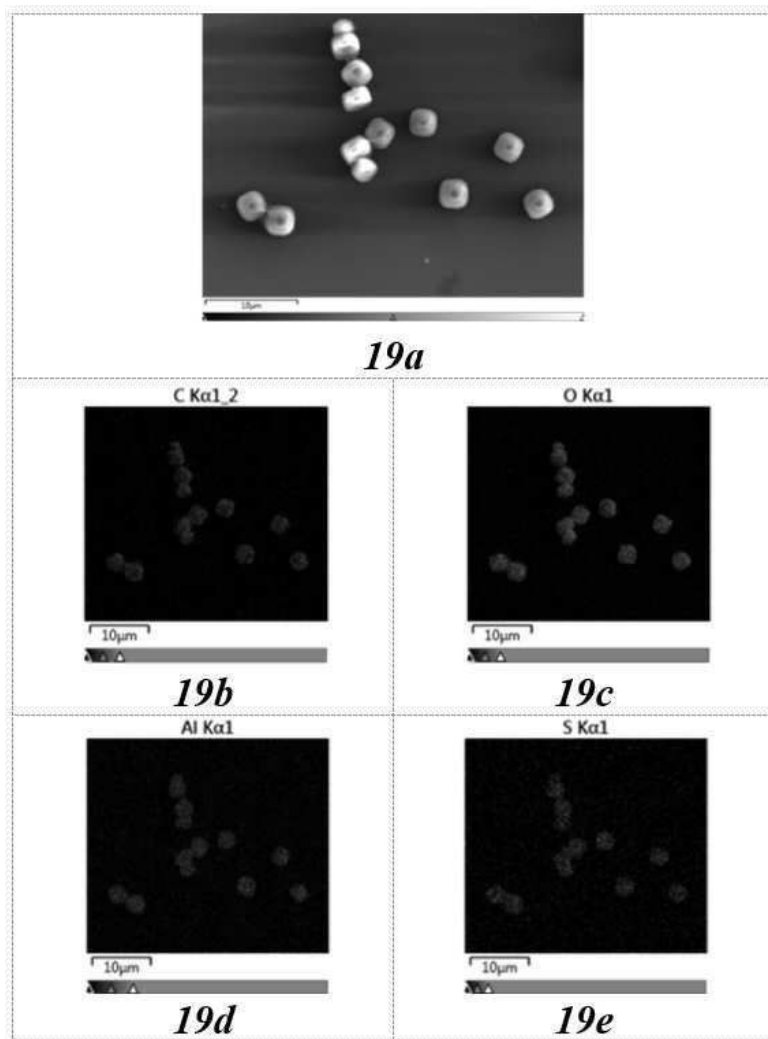
도면17



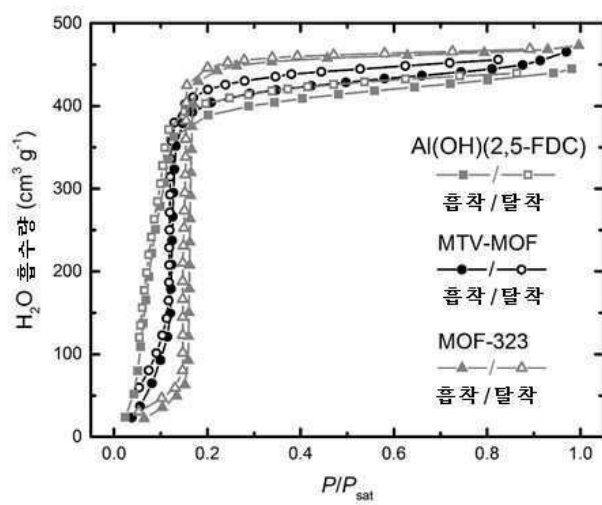
도면18



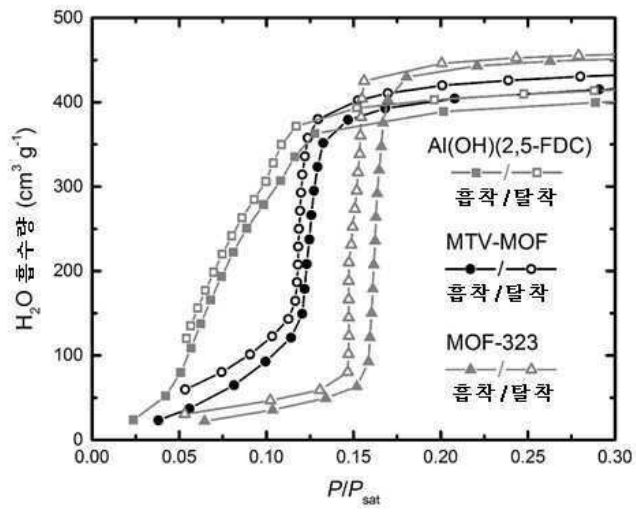
도면19



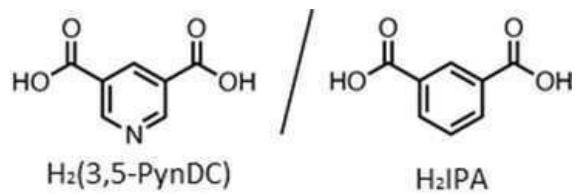
도면20



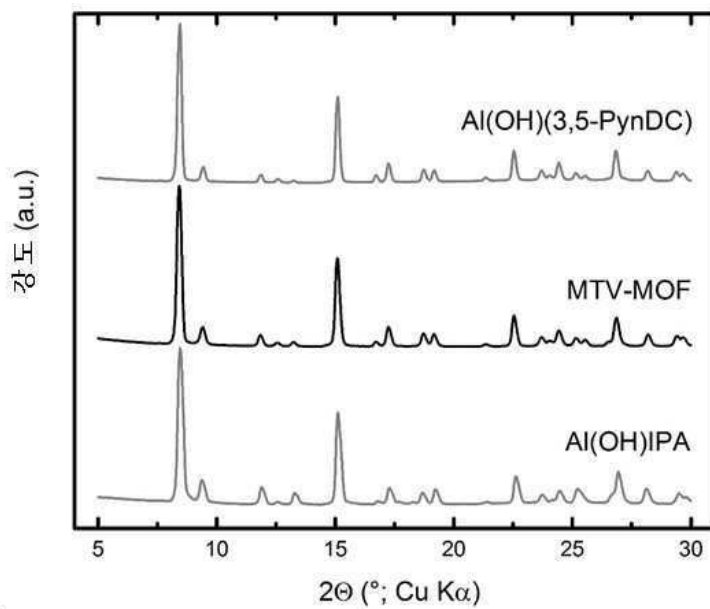
도면21



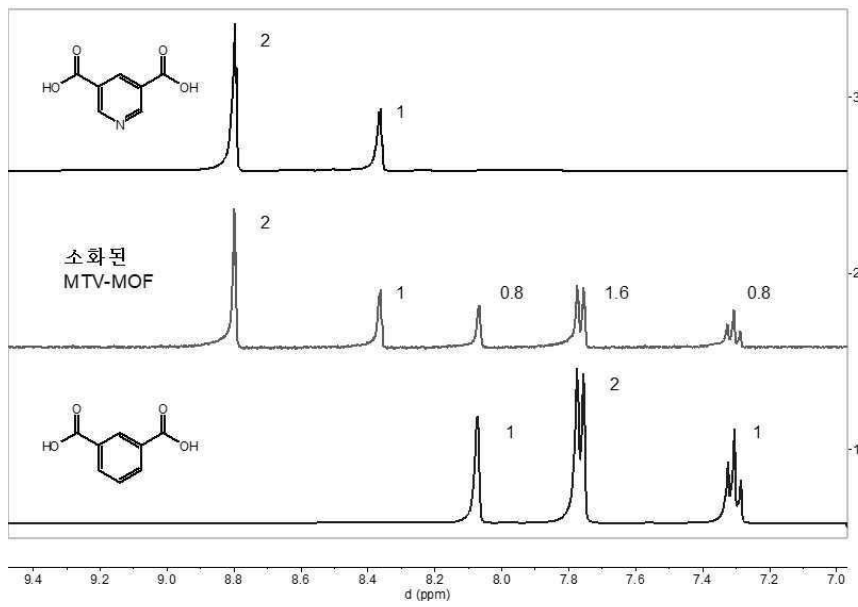
도면22



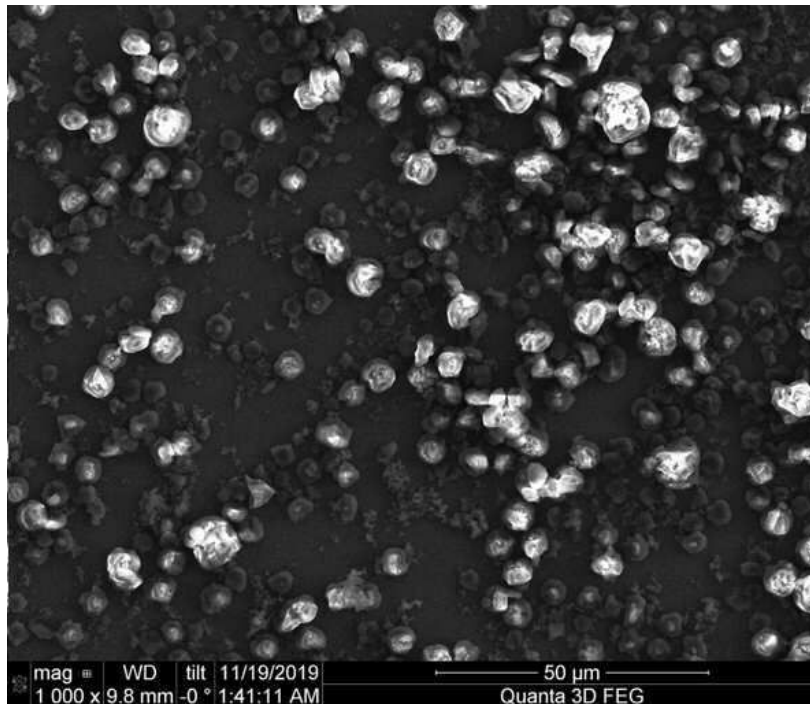
도면23



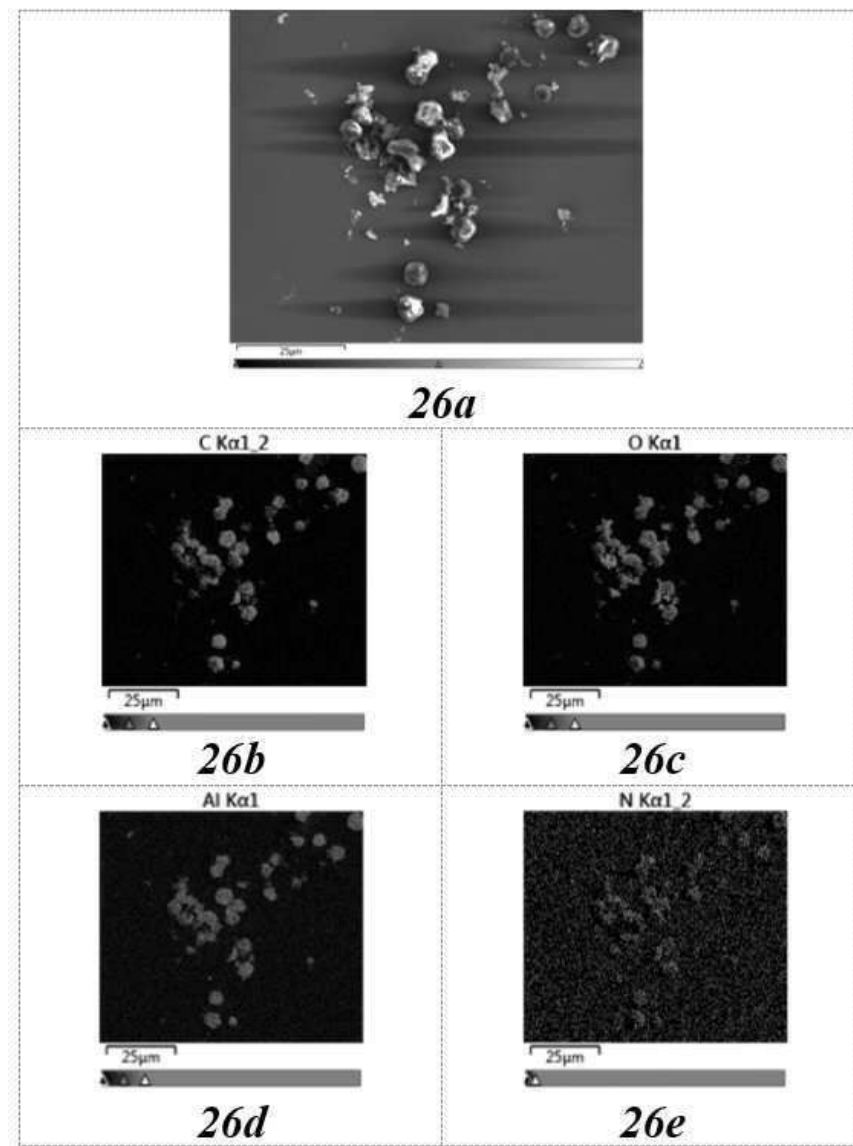
도면24



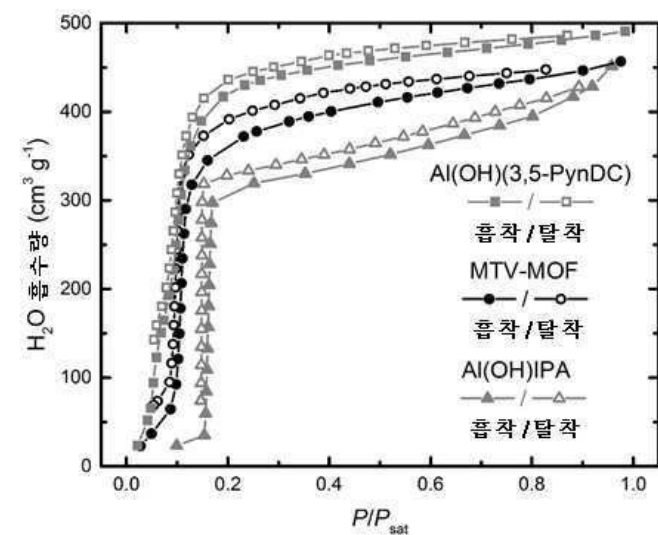
도면25



도면26



도면27



도면28

