



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월16일

(11) 등록번호 10-1676442

(24) 등록일자 2016년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/30 (2006.01) B01J 20/22 (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 20/3085 (2013.01)
B01J 20/226 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0099344

(22) 출원일자 2015년07월13일

심사청구일자 2015년07월13일

(56) 선행기술조사문헌

Majano, Gerardo, et al. "Solvent-Mediated Reconstruction of the Metal-Organic Framework HKUST-1 (Cu₃ (BTC) 2)." Advanced Functional Materials 24.25 (2014): 3855-3865.

(73) 특허권자

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

나명수

울산광역시 울주군 언양읍 북문11길 9, 109동 402호 (신울산경남아너스빌)

한승완

광주광역시 동구 밤실로42번길 12, 302호 (지산동, 동산그린빌라)

(74) 대리인

제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

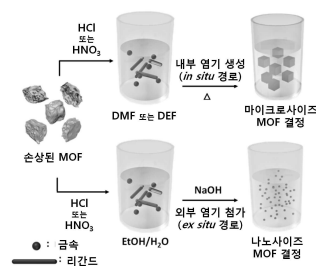
심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 금속-유기 골격체의 재생방법

(57) 요약

물 등에 의해 다공성이 손상된 금속-유기 골격체(MOF)를 산-염기 처리를 통하여 간단하고 효율적으로 재생하는 방법에 관한 것으로서, 손상된 금속-유기 골격체를 산으로 처리하는 단계; 및 상기 산 처리된 금속-유기 골격체를 염기 조건 하에서 반응시켜 재생하는 단계를 포함한다. 상기 방법에 따르면 손상된 금속-유기 골격체를 단순히 강산에 녹여서 재생에 사용할 수 있고, 용액의 pH를 내부 염기 생성 또는 외부 염기 추가 방식으로 조절할 수 있으며, 재생 수율도 우수하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 31/1691 (2013.01)

B01J 38/60 (2013.01)

B01J 38/66 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711014811

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구실지원

연구과제명 MOF 기반 차세대 융합소재 연구

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2014.09.01 ~ 2015.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 손상된 금속-유기 골격체(MOF)를 산으로 처리하는 단계; 및
- (2) 상기 산 처리된 금속-유기 골격체를 염기 조건 하에서 반응시켜 재생하는 단계를 포함하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체가 MOF-5 (IRMOF-1), HKUST-1, IRMOF-2, IRMOF-3, IRMOF-4, IRMOF-5, IRMOF-6, IRMOF-7, IRMOF-8, IRMOF-9, IRMOF-10, IRMOF-11, IRMOF-12, IRMOF-13, IRMOF-14, IRMOF-15, IRMOF-16, MOF-74(Mg), MOF-74(Fe), MOF-74(Co), MOF-74(Ni), MOF-74(Zn), MOF-14, MOF-177, MOF-508, UCM-1, DUT-9, UiO-BPY, UiO-67, ZrMOF-BIPY, UiO-68, MOF-802, MOF-804, MOF-805, MOF-806 및 MOF-808로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 손상된 금속-유기 골격체가 물 또는 증기에 의해 손상된 금속-유기 골격체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 산 처리가 C₁₋₃알콜, 물, 디메틸포름아미드, 아세톤, 사염화탄소, 클로로포름, 다이클로로메테인, 디메틸아세트아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 벤젠, 톨루엔, 또는 이들의 혼합 용매 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 반응이 상기 산 처리된 금속-유기 골격체를 아미드계 용매 중에서 60~150℃의 온도로 반응시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 반응을 통해 자체적으로 내부에 염기가 생성(in situ base generation)되는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 반응이 용매열반응(solvothermal reaction)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 아미드계 용매가 DEF(N,N'-diethylformamide), DMF(N,N'-dimethylformamide), 또는 이들의 혼합 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 반응이 상기 산 처리된 금속-유기 골격체에 염기성 용매를 가하고 상온에서 반응시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 염기성 용매가 상기 산 1 당량에 대해서 0.75 내지 1 당량의 양으로 첨가되는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 염기성 용매가 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액, 또는 이들의 혼합 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체가 MOF-5, HKUST-1 또는 이들의 혼합물을 포함하고,

상기 반응이 상기 산 처리된 금속-유기 골격체를 아미드계 용매 중에서 60~150℃의 온도로 반응시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체가 HKUST-1를 포함하고,

상기 반응이 상기 산 처리된 금속-유기 골격체에 염기성 용매를 가하고 상온에서 반응시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (2)를 거쳐 재생된 금속-유기 골격체는, 손상되기 이전의 금속-유기 골격체에 대비하여, 90% 이상의 기공도 및 BET 비표면적을 회복하는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (2)에서의 반응이,

상기 산 처리된 금속-유기 골격체에 금속 이온을 더 첨가한 이후에 수행되는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속-유기 골격체(MOF)의 재생방법에 관한 것이다.

[0002] 보다 구체적으로, 본 발명은 물 등에 의해 다공성이 손상된 금속-유기 골격체를 산-염기 처리를 통하여 간단하고 효율적으로 재생하는 방법에 관한 것이다.

[0003]

배경 기술

[0004] 금속-유기 골격체(metal-organic framework; MOF)는 가스 분리, 저장, 촉매 등의 잠재적인 응용이 가능한 물질로서 많은 주목을 받고 있다. 그러나 제한된 내구성(열적-화학적 안정성)으로 인해 실제 응용에 있어 많은 어려움을 겪고 있다.

[0005] 대표적인 금속-유기 골격체 중 하나인 MOF-5는 거대한 표면적과 함께 커다란 기공 부피를 가지고 있다. 하지만, 실질적인 응용은 대기조건에서의 불안정성으로 인해 제한되어 있다.

[0006] 또한, HKUST-1은 가장 많이 연구된 금속-유기 골격체 중 하나로 높은 메탄 및 이산화탄소 포집 능력을 가졌다. HKUST-1의 열수 안정성은 MOF-5보다 낮지만 지속적인 사용에는 여전히 좋지 않다. HKUST-1의 흡습 조건에서 제한된 내구성은 운영비의 인상을 야기한다.

[0007] 따라서, 흡습 조건에서 내구성이 개선된 금속-유기 골격체로 대체하거나 값싸고 효율적인 HKUST-1의 합성 방법이 개발되어야 한다.

[0008] 한편, 재활용 또한 금속-유기 골격체를 싸고 효율적으로 만들 수 있는 대안점이 될 수 있다. 이와 같은 재활용은 주 반응물질에 대한 준비 비용이 들지 않고 오직 재생 과정과 연관된 합성 비용만이 소요될 수 있다.

[0009] 최근, 증기로 손상된 HKUST-1를 손쉬운 단일 과정의 재생 기술이 보고되었다(Majano, G. *et al.*, *Adv. Func. Mater.* 2014, 24, 3855-3865 참조). 상기 기술에 따르면, 에탄올 처리로 고정상 반응기(fixed bed reactor) 내에 있는 손상된 HKUST-1의 다공성을 94%까지 복구하고 있으나, 물로 다량의 손상이 발생한 경우에는 에탄올 처리만으로는 충분한 재생이 어려운 문제가 있다.

[0010] 또한, HKUST-1을 기계화학적 방식에 의해 빠르게 재생하는 기술이 보고되었으나(X. Sun *et al.*, *Chem. Commun.* 2015, 51, 10835-10838 참조), 이와 같은 방식에 의해 회복될 경우, BET 비표면적이 용매열반응에 의해 합성된

직후의 HKUST-1에 대비하여 대략 60%에 불과한 한계가 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0011] (비특허문헌 0001) Majano, G. et al., Adv. Func. Mater. 2014, 24, 3855-3865.
(비특허문헌 0002) X. Sun et al., Chem. Commun. 2015, 51, 10835-10838.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은 물 등에 의해 다공성이 손상된 금속-유기 골격체를 간단하고 효율적인 절차 및 높은 회복 수율로 재생하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적에 따라, 본 발명은 (1) 손상된 금속-유기 골격체(MOF)를 산으로 처리하는 단계; 및 (2) 상기 산 처리된 금속-유기 골격체를 염기 조건 하에서 반응시켜 재생하는 단계를 포함하는, 금속-유기 골격체의 재생방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명의 재생 방법에 따르면, 손상된 금속-유기 골격체를 단순히 강산에 녹여서 재생에 사용할 수 있고, 용액의 pH를 내부 염기 생성 또는 외부 염기 추가 방식으로 조절할 수 있으며, 재생 수율도 우수하다. 이러한 방법은 손상된 금속-유기 골격체를 반응물로 사용하여 높은 수득물로 재생되기 때문에 환경친화적이고, 또한 비싼 리간드를 재생할 수 있기 때문에 가격 효율이 좋다.
- [0015] 특히, 외부 염기 첨가 방식은 실온에서 아미드가 들어가는 용매를 사용하지 않고 반응을 진행할 수 있어 조금 더 환경친화적이라 할 수 있으며, 큰 스케일의 배치식 재활용 반응에도 적용되어 사용될 수 있다.
- [0016]

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명에 따라 손상된 금속-유기 골격체를 강산에 용해시키고 내부 염기 생성 또는 외부 염기 첨가에 의해 pH를 조절하여 재생시키는 방법을 도식적으로 나타낸 것이다.
- 도 2a는 합성직후의 MOF-5, 손상된 MOF-5 및 재생된 MOF-5의 PXRD 패턴을 나타내고, 도 2b는 합성직후의 MOF-5, 손상된 MOF-5 및 재생된 MOF-5의 질소 흡착 등온선을 나타낸다.
- 도 3은 (a) Basolite C300, (b) 손상된 Basolite C300, (c) 질산 함유 용액으로부터 재생된 HKUST-1, 및 (d) 염산 함유 용액으로부터 재생된 HKUST-1의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 4a는 Basolite C300, 및 HCl : NaOH = 1:0.75, 1:1 및 1:1.25의 비율로 각각 반응하여 재생된 HKUST-1의 PXRD 패턴을 나타낸다. 도 4b는 Basolite C300, 및 HCl : NaOH = 1:0.75, 1:1 및 1:1.25의 비율로 각각 반응하여 재생된 HKUST-1의 질소 흡착 등온선을 나타낸다.
- 도 5는 (a) 합성직후의 MOF-5, (b) 손상된 MOF-5, 및 (c) 재생된 MOF-5의 SEM 이미지를 나타낸다.
- 도 6은 합성직후의 MOF-5, 손상된 MOF-5, 및 재생된 MOF-5의 IR 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 7은 Basolite C300, 손상된 Basolite C300, 질산 함유 용액으로부터 재생된 HKUST-1, 및 염산 함유 용액으로부터 재생된 HKUST-1의 PXRD 패턴이다.
- 도 8은 Basolite C300, 손상된 Basolite C300, 질산 함유 용액으로부터 재생된 HKUST-1, 및 염산 함유 용액으로부터 재생된 HKUST-1의 IR 스펙트럼이다.

도 9는 Basolite C300, 손상된 Basolite C300, 질산 함유 용액으로부터 재생된 HKUST-1, 및 염산 함유 용액으로부터 재생된 HKUST-1의 질소 흡착 등온선이다.

도 10은 Basolite C300, 및 HCl : NaOH = 1:0.75, 1:1 및 1:1.25의 비율로 각각 반응하여 재생된 HKUST-1의 IR 스펙트럼이다.

도 11은 HCl : NaOH = 1:0.75(a), 1:1(b) 및 1:1.25(c)의 비율로 각각 반응하여 재생된 HKUST-1의 SEM 이미지이다.

도 12는 질산 : NaOH = 1:0.75, 1:0.9, 1:1, 1:1.1 및 1:1.25의 비율로 각각 반응하여 재생된 HKUST-1의 IR 스펙트럼이다.

도 13은 Basolite C300, 및 질산 : NaOH = 1:0.75, 1:0.9, 1:1, 1:1.1, 1:1.25 및 1:1.5의 비율로 각각 반응하여 재생된 HKUST-1의 PXRD 패턴이다.

도 14는 Basolite C300, 및 질산 : NaOH = 1:0.75, 1:0.9, 1:1, 1:1.1 및 1:1.25의 비율로 각각 반응하여 재생된 HKUST-1의 질소 흡착 등온선이다.

도 15는 NaOH 용액의 첨가로부터 1분 뒤에 재생된 HKUST-1의 SEM 이미지이다.

도 16은 Basolite C300, 및 NaOH 용액의 첨가로부터 1분 뒤에 재생된 HKUST-1의 IR 스펙트럼이다.

도 17은 Basolite C300, 및 NaOH 용액 첨가로부터 1분 후에 재생된 HKUST-1의 PXRD 패턴이다.

도 18은 Basolite C300, 및 NaOH 용액 첨가로부터 1분 후에 재생된 HKUST-1의 질소 흡착 등온선이다.

도 19는 서로 다른 4개의 손상된 HKUST-1 샘플의 혼합물로부터 재생된 HKUST-1의 SEM 이미지이다.

도 20은 Basolite C300, 및 서로 다른 4개의 손상된 HKUST-1 샘플들의 혼합물로부터 재생된 HKUST-1의 IR 스펙트럼이다.

도 21은 Basolite C300, 및 서로 다른 4개의 손상된 HKUST-1 샘플들의 혼합물로부터 재생된 HKUST-1의 PXRD 패턴이다.

도 22는 Basolite C300, 및 서로 다른 4개의 손상된 HKUST-1 샘플들의 혼합물로부터 재생된 HKUST-1의 질소 흡착 등온선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명에 따른 금속-유기 골격체의 재생방법은 (1) 손상된 금속-유기 골격체(MOF)를 산으로 처리하는 단계; 및 (2) 상기 산 처리된 금속-유기 골격체를 염기 조건 하에서 반응시켜 재생하는 단계를 포함한다.

[0019] 본 발명에 따르면 상기 단계들을 순차적으로 수행하거나 또는 동시에 수행할 수 있다. 동시에 수행할 경우, 상기 손상된 금속-유기 골격체를 산으로 처리함과 동시에 염기 조건 하에서 반응시켜 재생할 수 있다.

[0020] 이하 각 단계별로 구체적으로 설명한다.

[0021]

[0022] 금속-유기 골격체

[0023]

[0024] 본 발명에서 대상으로 하는 금속-유기 골격체(MOF)는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 기공성을 갖는 금속-유기 골격체일 수 있다.

[0025] 구체적인 예로서, 상기 금속-유기 골격체는 MOF-5 (IRMOF-1), HKUST-1, IRMOF-2, IRMOF-3, IRMOF-4, IRMOF-5, IRMOF-6, IRMOF-7, IRMOF-8, IRMOF-9, IRMOF-10, IRMOF-11, IRMOF-12, IRMOF-13, IRMOF-14, IRMOF-15, IRMOF-16, MOF-74(Mg), MOF-74(Fe), MOF-74(Co), MOF-74(Ni), MOF-74(Zn), MOF-14, MOF-177, MOF-508, UMCM-1, DUT-9, UiO-BPY, UiO-67, ZrMOF-BIPY, UiO-68, MOF-802, MOF-804, MOF-805, MOF-806 및 MOF-808로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [0026]
- [0027] 상기 예시된 금속-유기 골격체들의 구체적인 구조(조성)는 아래와 같다:
- [0028] - MOF-5 (IRMOF-1) : $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$
- [0029] - HKUST-1 : $(\text{Cu}_3(\text{BTC})_2)$
- [0030] - IRMOF-2 : $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC}-\text{Br})_3$
- [0031] - IRMOF-3 : $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC}-\text{NH}_2)_3$
- [0032] - IRMOF-4 : $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC}-\text{OC}_3\text{H}_7)_3$
- [0033] - IRMOF-5 : $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC}-\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$
- [0034] - IRMOF-6 : $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC}-\text{C}_2\text{H}_4)_3$
- [0035] - IRMOF-7 : $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC}-\text{C}_4\text{H}_4)_3$
- [0036] - IRMOF-8 : $\text{Zn}_4\text{O}(2,6-\text{NDC})_3$
- [0037] - IRMOF-9 : $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BPDC})_3$ (interpenetrated)
- [0038] - IRMOF-10 : $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BPDC})_3$
- [0039] - IRMOF-11 : $\text{Zn}_4\text{O}(\text{HPDC})_3$ (interpenetrated)
- [0040] - IRMOF-12 : $\text{Zn}_4\text{O}(\text{HPDC})_3$
- [0041] - IRMOF-13 : $\text{Zn}_4\text{O}(\text{PDC})_3$ (interpenetrated)
- [0042] - IRMOF-14 : $\text{Zn}_4\text{O}(\text{PDC})_3$
- [0043] - IRMOF-15 : $\text{Zn}_4\text{O}(\text{TPDC})_3$ (interpenetrated)
- [0044] - IRMOF-16 : $\text{Zn}_4\text{O}(\text{TPDC})_3$
- [0045] - MOF-74(Mg) (CPO-27-Mg) : $\text{Mg}_2(\text{DOBDC})$
- [0046] - MOF-74(Fe) (CPO-27-Fe) : $\text{Fe}_2(\text{DOBDC})$
- [0047] - MOF-74(Co) (CPO-27-Co) : $\text{Co}_2(\text{DOBDC})$
- [0048] - MOF-74(Ni) (CPO-27-Ni) : $\text{Ni}_2(\text{DOBDC})$
- [0049] - MOF-74(Zn) (CPO-27-Zn) : $\text{Zn}_2(\text{DOBDC})$
- [0050] - MOF-14 : $\text{Cu}_3(\text{BTB})_2(\text{H}_2\text{O})_3$
- [0051] - MOF-177 : $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2$
- [0052] - MOF-508 : $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$
- [0053] - UMCM-1 : $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3(\text{BTB})_4$
- [0054] - DUT-9 : $\text{Ni}_5\text{O}_2(\text{BTB})_2$
- [0055] - UiO-BPY : $\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{BPY})_{12}$

- [0056] - UiO-67 : $\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{BPDC})_{12}$
- [0057] - ZrMOF-BIPY : $\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{BIPY})_{12}$
- [0058] - UiO-68 : $\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{TPDC})_{12}$
- [0059] - MOF-802 : $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{PZDC})_5(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$
- [0060] - MOF-804 : $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4[\text{BDC}-(\text{OH})_2]_6$
- [0061] - MOF-805 : $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4[\text{NDC}-(\text{OH})_2]_6$
- [0062] - MOF-806 : $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4[\text{BPDC}-(\text{OH})_2]_6$
- [0063] - MOF-808 : $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BTC})_2[\text{HCOO}]_6$.
- [0064]
- [0065] 또한, 상기 조성에 기재된 약어의 의미는 아래와 같다:
- [0066] - BDC : 1,4-benzenedicarboxylate
- [0067] - BTC : 1,3,5-benzenetricarboxylate
- [0068] - BDC-Br 2-bromo-1,4-benzenedicarboxylate
- [0069] - BDC-NH₂ 2-amino-1,4-benzenedicarboxylate
- [0070] - BDC-OC₃H₇ 2,5-dipropoxy-1,4-benzenedicarboxylate
- [0071] - BDC-OC₅H₁₁ 2,5-bis(pentyloxy)-1,4-benzenedicarboxylate
- [0072] - BDC-C₂H₄ bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene-2,5-dicarboxylate
- [0073] - BDC-C₄H₄ 1,4-naphthalenedicarboxylate
- [0074] - 2,6-NDC : 2,6-naphthalenedicarboxylate
- [0075] - BPDC : 4,4'-biphenyl-dicarboxylate
- [0076] - HPDC : 4,5,9,10-tetrahydropyrene-2,7-dicarboxylate
- [0077] - PDC : pyridine-2,5-dicarboxylate
- [0078] - TPDC : terphenyl dicarboxylate
- [0079] - DOBDC : 2,5-dihydroxyterephthalate
- [0080] - BTB : 4,4',4''-benzene-1,3,5-triyl-tribenzoate
- [0081] - BPY : 4,4'-bipyridine
- [0082] - BIPY : 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate
- [0083] - PZDC : 1*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylate
- [0084] - BDC-(OH)₂ : 2,5-dihydroxy-1,4-benzenedicarboxylate
- [0085] - NDC-(OH)₂ : 1,5-dihydroxynaphthalene-2,6-dicarboxylate
- [0086] - BPDC-(OH)₂ : 3,3'-dihydroxy-4,4'-biphenyldicarboxylate.
- [0087]
- [0088] 손상된 금속-유기 골격체

- [0089]
- [0090] 본 발명의 방법에 따르면, 손상된 금속-유기 골격체를 재생한다.
- [0091] 구체적으로, 상기 손상된 금속-유기 골격체는 앞서 예시한 다양한 금속-유기 골격체들 중 적어도 하나가 손상된 것일 수 있다.
- [0092] 상기 손상된 금속-유기 골격체는 분해 혹은 퇴화(degradation)되거나, 또는 변질 혹은 훼손(deterioration)된 금속-유기 골격체를 의미한다.
- [0093] 상기 손상된 금속-유기 골격체는 물, 증기, 염산, 질산, 황산, 인산, 아세트산, 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액, 아세톤, 사염화탄소, 클로로포름, 다이클로로메테인, 디메틸아세트아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 벤젠, 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필알콜 등에 의해 손상된 금속-유기 골격체를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 손상된 금속-유기 골격체는 물 또는 증기에 의해 손상된 금속-유기 골격체를 포함할 수 있다.
- [0094] 또한, 상기 손상된 금속-유기 골격체는, 원료로부터 합성된 직후의 초기상태의 금속-유기 골격체에 비해, 기공도 및/또는 BET 비표면적이 99% 이하, 90% 이하, 80% 이하, 또는 70% 이하인 금속-유기 골격체를 의미할 수 있다.
- [0095]
- [0096] **산 처리**
- [0097]
- [0098] 본 단계는 상기 손상된 금속-유기 골격체(MOF)를 산으로 처리하는 단계이다.
- [0099] 본 단계에서 사용되는 산의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 강산인 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 산으로서 질산(HNO₃), 염산(HCl), 아세트산, 포름산, 불화수소산 등을 사용할 수 있다.
- [0100] 금속-유기 골격체는 일반적으로 카르복시기가 포함된 리간드로 구성되므로 산에 약하며, 물에 의해 손상된 금속-유기 골격체 또한 금속 이온과 카르복시기가 포함된 리간드로 구성되어 있어서 강산을 첨가하여 쉽게 녹일 수 있다.
- [0101] 손상된 금속-유기 골격체는 손상되기 전의 금속-유기 골격체와 동일한 화학량적인 비(stoichiometric ratio)의 금속이온과 리간드를 함유하고 있으므로, 이를 산과 유기용매를 처리하여 녹이게 되면 기존 금속-유기 골격체 합성에 필요한 용액과 비슷한 조건이 된다.
- [0102] 상기 산 처리는 용매 중에서 수행될 수 있으며, 예를 들어 상기 손상된 금속-유기 골격체에 용매 및 산을 가하여 수행될 수 있다.
- [0103] 상기 용매로는 C₁₋₃알콜, 물, 디메틸포름아미드, 아세톤, 사염화탄소, 클로로포름, 다이클로로메테인, 디메틸아세트아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 벤젠, 톨루엔, 또는 이들의 혼합 용매를 사용할 수 있다.
- [0104]
- [0105] **염기 조건 반응 (재생 반응)**
- [0106]
- [0107] 본 단계는 앞서 산 처리된 금속-유기 골격체를 염기 조건 하에서 반응시켜 재생하는 단계이다.
- [0108] 상기 염기 조건은 (i) 내부 염기 생성(즉 *in situ* 경로) 또는 (ii) 외부 염기 첨가(즉 *ex situ* 경로)의 2가지 경로로 형성될 수 있다.
- [0109] 삭제
- [0110]
- [0111] 내부 염기 생성을 통한 재생 반응

- [0112] 상기 반응은 상기 산 처리된 금속-유기 골격체를 아미드계 용매 중에서 60~150℃의 온도로 반응시키는 것을 포함할 수 있다.
- [0113] 또한 상기 반응 온도는 보다 한정할 경우 70~120℃일 수 있다.
- [0114] 상기 반응을 통해 자체적으로 내부에 염기가 생성(*in situ* base generation)될 수 있다. 상기 반응은 용매열반응(solvothermal reaction)을 포함할 수 있다.
- [0115] 상기 아미드계 용매는 DEF(N,N'-diethylformamide), DMF(N,N'-dimethylformamide), 또는 이들의 혼합 용매를 포함할 수 있다.
- [0116] 구체적인 일례에 따르면, 상기 금속-유기 골격체는 MOF-5, HKUST-1 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 반응은 상기 산 처리된 금속-유기 골격체를 아미드계 용매 중에서 60~150℃의 온도로 반응시키는 것을 포함할 수 있다.
- [0117] 다른 예에 따르면, 상기 재생 반응은 앞서의 산 처리 단계와 동시에 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 방법은 손상된 금속-유기 골격체에 산 및 아미드계 용매를 동시에 가한 뒤 60~150℃의 온도로 용매열반응시켜 수행될 수 있다.
- [0118]
- [0119] 외부 염기 첨가를 통한 재생 반응
- [0120] 상기 반응은 상기 산 처리된 금속-유기 골격체에 염기성 용매를 가하고 상온에서 반응시키는 것을 포함할 수 있다.
- [0121] 상기 염기성 용매는 상기 산 1 당량에 대해서 0.75~1.25 당량, 0.75~1.1 당량, 0.9~1.1 당량의 양으로 첨가될 수 있다. 또는, 상기 염기성 용매는 상기 산 1 당량에 대해서 0.75~1 당량의 양으로 첨가될 수 있다. 여기서 산 1 당량에 대해서 염기 1 당량이라고 하면, 산 1 몰의 양을 중화시킬 수 있는 염기의 몰수에 해당하는 양을 의미한다.
- [0122] 상기 염기성 용매는 수산화나트륨(NaOH) 수용액, 수산화칼륨(KOH) 수용액, 또는 이들의 혼합 용매를 포함할 수 있다.
- [0123] 구체적인 일례에 따르면, 상기 금속-유기 골격체는 HKUST-1를 포함하고, 상기 반응은 상기 산 처리된 금속-유기 골격체에 염기성 용매를 가하고 상온에서 반응시키는 것을 포함할 수 있다.
- [0124]
- [0125] 비화학량론적 재생 반응
- [0126] 또한, 상기 재생 반응은 금속과 리간드의 비율 면에서 비화학량론적(non-stoichiometric) 반응이어도 가능하다.
- [0127] 따라서, 상기 재생 반응은 상기 산 처리된 금속-유기 골격체에 금속 이온을 더 첨가한 이후에, 앞서의 *in situ* 또는 *ex situ* 경로로 수행될 수 있다.
- [0128] 또한, 상기 재생 반응은 앞서의 산 처리 단계와 동시에 수행될 수 있으며, 이 경우 손상된 금속-유기 골격체에 산, 금속 이온, 및 용매(아미드계 용매 또는 염기성 용매)가 동시에 가해진 후에 재생 반응이 수행될 수 있다.
- [0129] 상기 금속 이온의 종류로는 재생하려는 금속-유기 골격체를 구성할 수 있는 금속 이온이라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, HKUST-1의 재생 반응에는 Cu(II) 이온을 추가로 첨가하여 반응을 수행할 수 있다.
- [0130] 상기 금속 이온의 첨가량은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 상기 산 처리된 금속-유기 골격체 용액에 함유된 금속 이온의 몰수의 1~50%, 10~40%, 또는 1~30%에 해당하는 몰수의 금속 이온을 첨가할 수 있다.
- [0131]
- [0132] 재생된 금속-유기 골격체
- [0133]
- [0134] 이상의 단계를 거쳐 재생된 금속-유기 골격체는, 손상되기 이전의 금속-유기 골격체(원료로부터 합성된 직후의 초기상태의 금속-유기 골격체)와 거의 모든 물성 면에서 비견할 만하다.

[0135] 예를 들어, 상기 재생된 금속-유기 골격체는, 손상 이전의 금속-유기 골격체에 대비하여, 90% 이상, 95% 이상, 나아가 98% 이상의 기공도를 회복할 수 있다.

[0136] 또한, 상기 재생된 금속-유기 골격체는, 손상 이전의 금속-유기 골격체에 대비하여, 90% 이상, 95% 이상, 나아가 98% 이상의 BET 비표면적을 회복할 수 있다.

[0137]

[0138] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 보다 상세히 설명한다. 단 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0139]

[0140] 재료 및 방법

[0141] 시료 화합물들은 시판하는 제품을 구매하여 별도의 정제없이 사용하였다.

[0142] $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 1,4-벤젠디카복실산(H_2BDC), 무수 DMF, 무수 메틸클로라이드(MC), 질산, 염산 및 수산화나트륨 수용액은 Sigma-Aldrich사로부터 구매하였다.

[0143] DEF(N,N'-diethylformamide)는 TCI사로부터 구매하였다.

[0144] 에탄올은 B&J사로부터 구매하였다.

[0145] 시판하는 HKUST-1인 Basolite C300은 BASF사로부터 구매하였다.

[0146] 분말 X선 회절분석(PXRD)은 Bruker D2 PHASER를 이용하여 수행되었다.

[0147] 적외선스펙트럼(IR)은 ThermoFisher Scientific iS10 FT-IR 분광기를 이용하여 측정되었다.

[0148] 전계방출 주사전자현미경(SEM) 이미지는 FEI Nova NanoSEM 230을 사용하여 관찰되었다.

[0149] 질소 흡착 등온선은 77K에서 ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation사)을 이용하여 표준용적측정기술(standard volumetric technique)에 따라 최대 1기압의 조건으로 측정되었다.

[0150]

[0151] 제조예 1: 금속-유기 골격체의 제조

[0152]

[0153] (1-1) MOF-5의 제조

[0154] $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.75g (2.5mmol) 및 1,4-벤젠디카복실산(H_2BDC) 0.20g (1.2mmol)을 DEF 50mL와 함께 125mL 용기에 넣었다. 반응용액을 100℃ 오븐에서 2일 동안 가열하였다. 결정형의 생성물을 DMF 및 MC로 수회 세척하였다. 결정형의 생성물을 무수 DMF 및 무수 MC로 수회 세척하였다. 생성물을 150℃ 진공 오븐에서 밤새 건조하였다 (0.28g, 수율 = 91%).

[0155]

[0156] (1-2) HKUST-1의 제조

[0157] 종래 기술(S. Xiang et al., J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 12415.)에 따라 HKUST-1을 제조하였다.

[0158]

[0159] 제조예 2: 손상된 금속-유기 골격체의 제조

[0160]

[0161] (2-1) 손상된 MOF-5의 제조

[0162] 앞서의 제조예 1-1에서 제조된 MOF-5 0.25g을 증류수 50mL에 침지하고, 1일간 교반하였다. 손상된 샘플을 60℃ 오븐에서 완전히 건조시켰다.

[0163]

[0164] (2-2) 손상된 HKUST-1의 제조

[0165] 시판하는 Basolite C300(BASF사) 1g에 물 50mL를 가하고, 대기 조건에서 1일간 교반하였다. 손상된 샘플을 100℃ 오븐에서 완전히 건조시켰다.

[0166]

[0167] (2-3) 서로 다른 HKUST-1 손상 샘플들의 혼합물

[0168] 2종의 원료 물질(앞서 제조된 HKUST-1 및 시판하는 Basolite C300)를 이용하여 2가지의 경로를 통해, 총 4개의 서로 다른 HKUST-1 손상 샘플을 제조하였다. 구체적으로, 앞서 제조된 HKUST-1 또는 Basolite C300 2g에 물 80mL를 가하고, (경로 1) 대기 조건에서 1일간 교반하거나, (경로 2) 100℃에서 6시간 동안 교반하였다. 수득된 4종의 손상 샘플들을 100℃ 오븐에서 밤새 건조하여 손상 샘플들의 혼합물을 얻었다.

[0169]

[0170] 실시예 1: 내부 염기 생성을 통한 MOF-5의 재생

[0171]

[0172] 70% 농도의 질산 용액 0.2mL를 DEF 50mL와 혼합한 용액을 제조하고, 여기에 상기 제조예 2-1에서 얻은 손상된 MOF-5 0.25g을 녹였다. 반응 용액을 수 분간 초음파 처리하고 100℃ 오븐에서 2일 동안 보관하였다. 샘플 내의 용매를 2일 동안 DMF 및 MC로 각각 5회 교체해주었다. 샘플을 150℃의 진공 조건에서 밤새 건조하였다 (0.22g, 수율 = 85%)

[0173]

[0174] 실시예 2: 내부 염기 생성을 통한 HKUST-1의 재생

[0175]

[0176] 상기 제조예 2-2에서 얻은 손상된 HKUST-1 1.00g에, 1M 질산 용액 또는 1M 염산 용액 10mL, 및 DMF/EtOH/H₂O (2:2:1, v/v/v) 50mL를 가하면서 교반하였다. 반응용액을 70℃ 오븐에서 1일간 보관하였다. 용매를 DMF 및 아세톤으로 2일 동안 수회 교체해주었다. 샘플을 120℃의 진공 조건에서 1일간 건조하였다. 재생 수율은, 질산 첨가한 경우 0.87g(87%)이었고, 염산 첨가한 경우에는 0.70g(70%)이었다.

[0177]

[0178] 실시예 3: 외부 염기 첨가를 통한 HKUST-1의 재생

[0179]

[0180] 상기 제조예 2-2에서 얻은 손상된 HKUST-1 1.00g에, 1M 염산 용액 20mL 및 EtOH/H₂O (1:1, v/v) 80mL를 가하면서 교반하였다. 반응용액에 1M NaOH 용액 10mL, 20mL 및 25mL (각각 산-염기 비율로서 1:0.75, 1:1 및 1:1.25에 해당)의 양으로 가하여 침전물을 즉시 형성하였다. 추가 1시간(또는 1~5분) 동안 용매를 더 교반하고, 침전물을 여과한 후 에탄올로 수회 세척하였다. 생성물을 120℃의 진공 조건에서 밤새 건조하였다(재생 수율 - HCl : NaOH = 1:0.75 (0.38 g, 38%), 1:1 (0.87 g, 87%), 및 1:1.25 (0.63 g, 63%)).

[0181]

[0182] 실시예 4: 서로 다른 손상 샘플들의 혼합물로부터의 HKUST-1 재생

[0183]

[0184] 상기 제조예 2-3에서 얻은 손상 샘플들의 혼합물 8.0g을 1M HCl 용액 140mL에 녹이고, 여기에 EtOH/H₂O 혼합 용매(1:1, v/v) 160mL를 가한 뒤 교반하였다. 미량의 미용해된 고체(약 1mg 미만)를 제거한 후, 1M NaOH 용액 140mL를 천천히 가하고 5분간 교반하였다. 1시간 더 교반한 후, 침전물을 여과하고 에탄올로 수회 세척한 후, 120℃ 진공 조건에서 밤새 건조하였다 (7.4g, 재생 수율 = 93%)

[0185]

시험예 1: 내부 염기 생성을 통해 재생된 MOF-5의 분석

앞서의 실시예 1에서, 손상된 MOF-5 샘플을 질산 용액에 용해하고 DEF와의 용매열반응을 통해 MOF-5를 초기상태로 재생하였다.

도 5는 (a) 합성직후의 MOF-5, (b) 손상된 MOF-5, 및 (c) 재생된 MOF-5의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 2a 및 도 6는 재생된 MOF-5의 PXRD 패턴 및 IR 스펙트럼이며, 이를 볼 때, 손상된 MOF가 초기상태의 MOF-5로 재생되었음을 알 수 있다. 실시예 1에서의 재생 수율은 85%로 확인되었으며, 이는 원료 물질로부터 MOF-5를 합성시의 수율(91%)에 비견할만하다. 도 2b는 재생된 MOF-5의 질소 흡착 거동을 나타내며, 이를 통해 기공도가 완전히 회복되었음을 알 수 있다. 또한, 재생된 MOF-5의 BET 비표면적($3480 \text{ m}^2/\text{g}$)은 원료물질로부터 합성된 직후의 MOF-5의 BET 비표면적($3520 \text{ m}^2/\text{g}$)에 비견할만하다.

시험예 2: 내부 염기 생성을 통해 재생된 HKUST-1의 분석

앞서의 실시예 2에서는, 손상된 HKUST-1을 강산 용액에 녹인 후, DMF/에탄올/물의 혼합 용매 중에서 용매열반응시켜 마이크로미터 사이즈의 HKUST-1 결정을 얻었다(도 3 및 도 7 및 8 참조).

금속-유기 골격체의 구조적 특성 뿐만 아니라 기공도 면에서도, 내부의 염기 소스인 DMF 함유 용액 중에서 용매열반응을 통해 회복되었다. 재생된 HKUST-1의 질소 흡착 등온선은 Basolite C300과 동일하였다(도 9 참조). 질산 또는 염산을 함유하는 용액으로 처리된 후 재생된 HKUST-1 샘플의 BET 비표면적(1820 또는 $1840 \text{ m}^2/\text{g}$)은 Basolite C300의 비표면적($1840 \text{ m}^2/\text{g}$)과 동일하였다. 회복 수율 면에서는 산의 종류에 따라 약간의 차이가 나타났다. 구체적으로 질산 처리된 HKUST-1의 회복 수율이 약 90%에 달하는 한편, 염산 처리된 HKUST-1의 회복 수율은 약 70%로 확인되었다.

시험예 3: 외부 염기 첨가를 통해 재생된 HKUST-1의 분석

앞서의 실시예 3에서는, 손상된 HKUST-1을 강산 용액으로 처리한 후, 아미드계 용매를 사용하지 않고도, 단지 염기를 외부에서 첨가하여 네트워크 구조 형성에 적합한 pH로 조절함으로써 인해 재생하였다.

외부 염기 첨가에 의해 재생된 HKUST-1의 IR 스펙트럼은 Basolite C300과 동일하였다(도 10 참조).

염기를 외부 첨가하는 것에 의한 재생 절차로서, 먼저 손상된 HKUST-1을 HCl 용액과 같은 강산 용액을 이용하여 용해시키고, 적정량의 NaOH 용액을 첨가하여 용액의 pH를 조절하였다.

염기 첨가량이 손상된 HKUST-1의 용해에 사용된 산의 사용량보다 현저히 적더라도, HKUST-1을 재생할 수 있었다(도 11 참조). 산 1 당량에 대하여 0.75 당량의 염기 첨가에 의해 재생된 HKUST-1의 PXRD 패턴은 초기상태의 HKUST-1과 동일하였고(도 4a 참조), 재생된 HKUST-1의 기공도도 역시 초기상태의 HKUST-1과 동일하였으나(도 4b 참조), HKUST-1의 회복률은 38%에 불과하였다. 한편, 동일 당량으로 염기를 첨가하였을 경우에는, 재생된 HKUST-1의 회복 수율이 87%의 매우 높은 수치에 달하였다.

다른 한편으로, 염기 첨가량이 산의 사용량보다 현저히 클 경우, HKUST-1은 재생되기 어려웠다. 산 1 당량 대비 1.25 당량의 수산화나트륨 첨가에 의해 얻어진 결정 생성물의 PXRD 패턴은 초기상태의 HKUST-1과는 달랐다. 결정 생성물의 질소 흡착 등온선으로부터 계산된 BET 비표면적은 $270 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 불과하였다.

외부 염기 첨가에 의해 재생된 HKUST-1 결정의 치수가 내부 염기 생성에 의해 재생된 HKUST-1의 치수보다 훨씬 작음에도 불구하고, 이들 재생된 HKUST-1의 BET 비표면적은 모두 재생 절차와 관계없이 초기상태의 HKUST-1과 동일하였다.

MOF-5의 복원이 산의 종류에 영향을 받는 것과는 달리, HKUST-1은 손상된 HKUST-1의 용해에 사용된 강산의 종류

에 크게 영향을 받지 않고 재생될 수 있다.

[0205] HKUST-1은 손상된 HKUST-1을 질산에 녹인 용액으로부터 재생될 수 있다(도 12 내지 14 참조).

[0206] 이와 같은 외부 염기 첨가에 의한 재생은 매우 빠른 반응이라는 점에서 의미가 있다. 종래의 HKUST-1의 재생 반응이 모두 1시간 동안 수행되었던 것과는 달리, 본 발명에 따른 반응은 1분 내에 완료될 수 있다. 본 발명에 따라 1분 내에 재생한 HKUST-1은, 회복 수율 뿐만 아니라 기공도 등의 다른 물성 면에서도 모두 종래의 1시간 동안 재생된 HKUST-1과 비교하여 거의 차이가 없다(도 15~18 참조).

[0207]

[0208] **시험예 4: 서로 다른 손상 샘플들의 혼합물로부터 재생된 HKUST-1의 분석**

[0209]

[0210] 앞서의 실시예 4에서는 서로 다른 HKUST-1의 손상 샘플들의 혼합물을 외부 염기 첨가 방식을 통해 재생하였다.

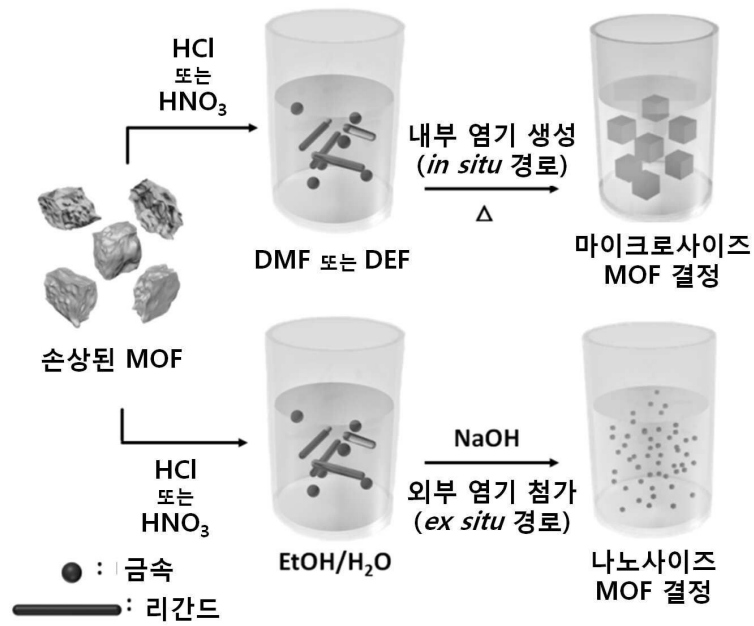
[0211] 그 결과 결정형의 HKUST-1을 약 92% 수율로 재생할 수 있었다 (도 19 참조).

[0212] 재생된 HKUST-1에 대해, IR 스펙트럼, PXRD 및 질소 흡착 시험을 통해, 초기상태의 HKUST-1과 비교하였다 (도 20 내지 22 참조).

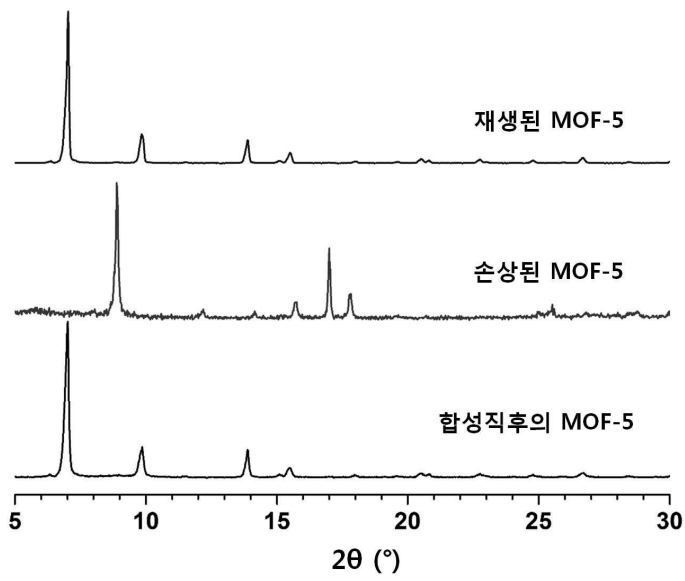
[0213] 재생된 HKUST-1의 PXRD 패턴 및 IR 스펙트럼은 Basolite C300과 동일하였고, 재생된 HKUST-1의 기공도도 Basolite C300에 비견할 만하였다.

도면

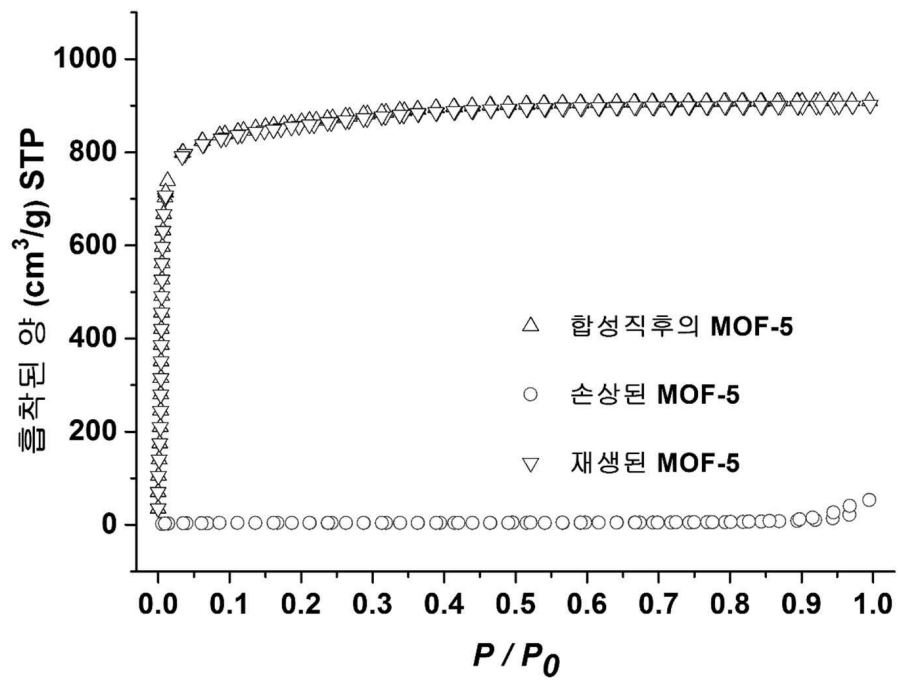
도면1



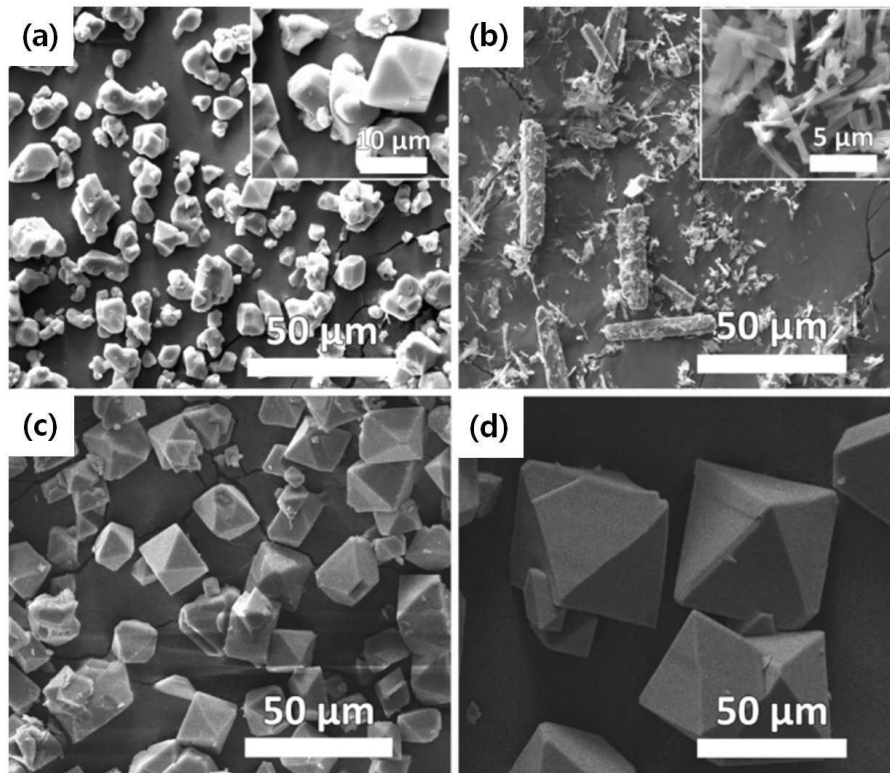
도면2a



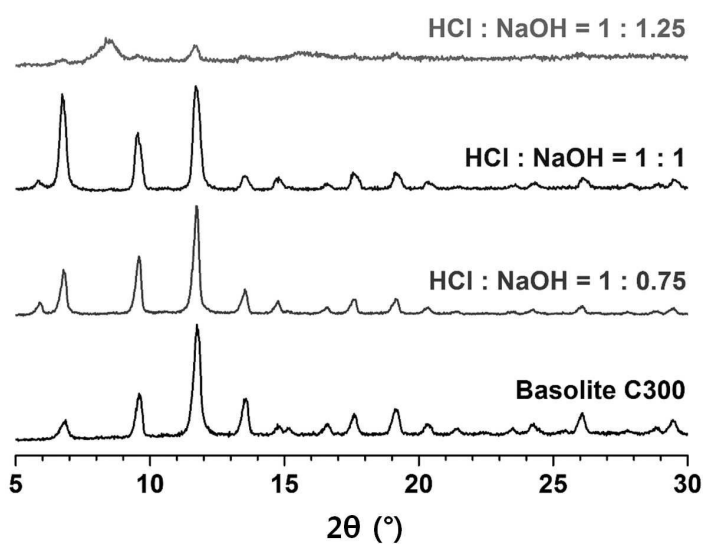
도면2b



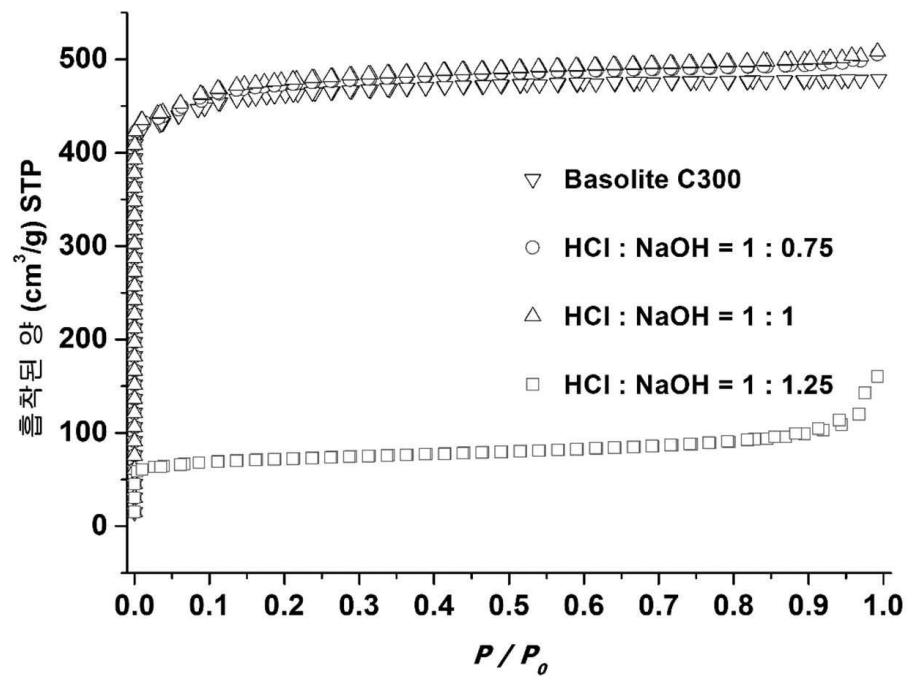
도면3



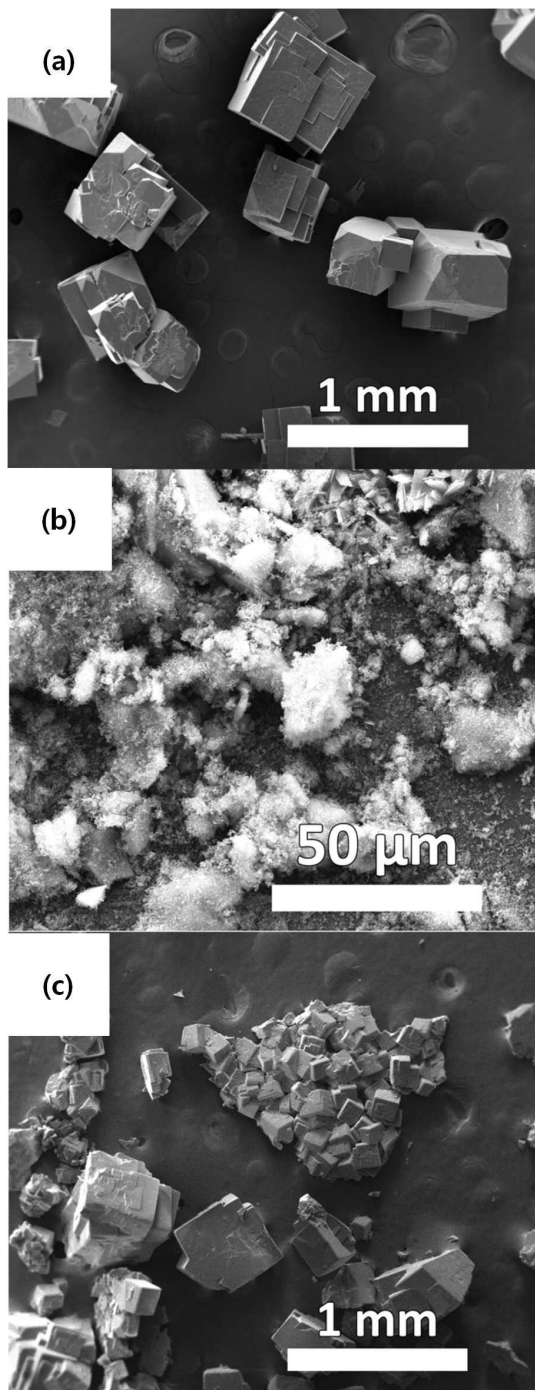
도면4a



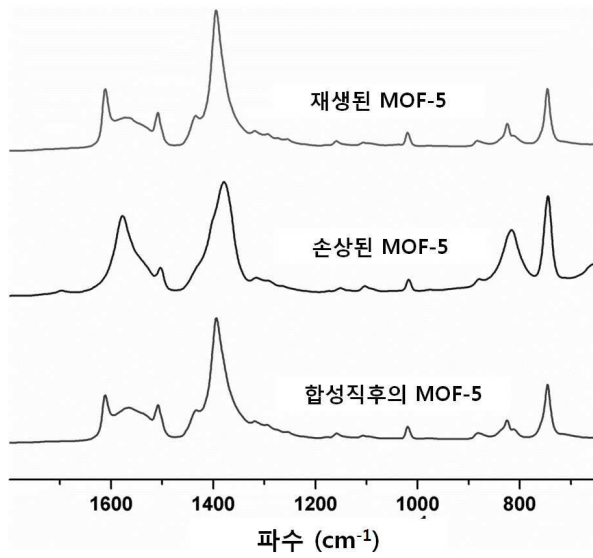
도면4b



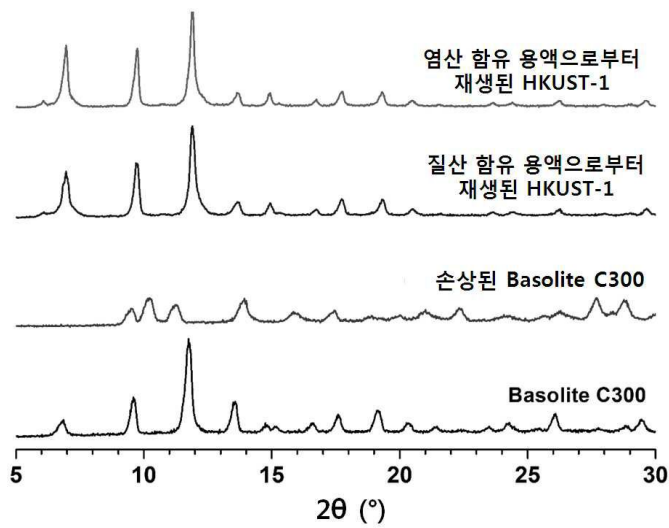
도면5



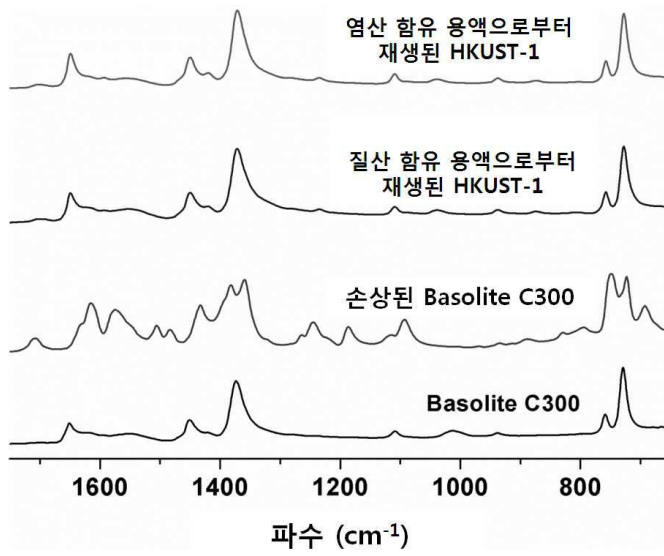
도면6



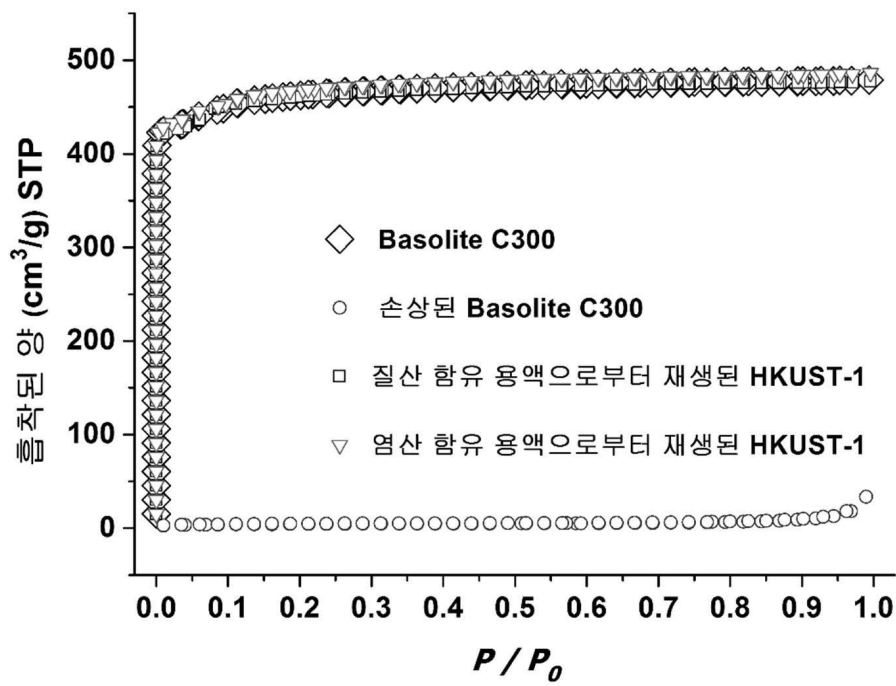
도면7



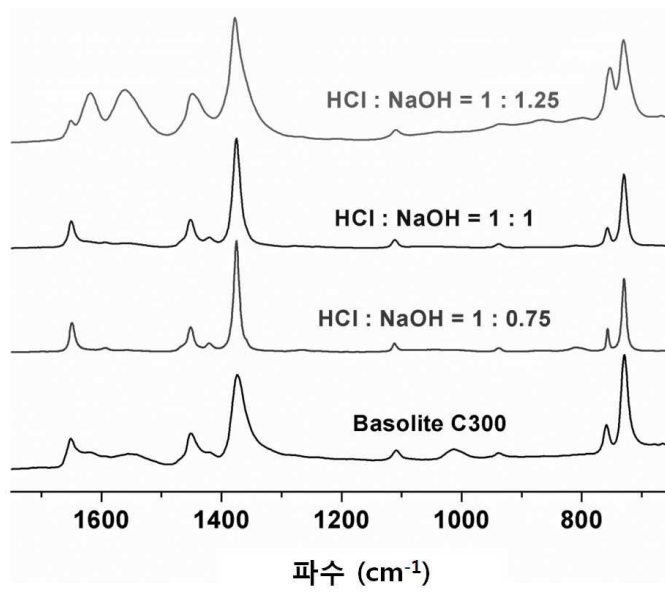
도면8



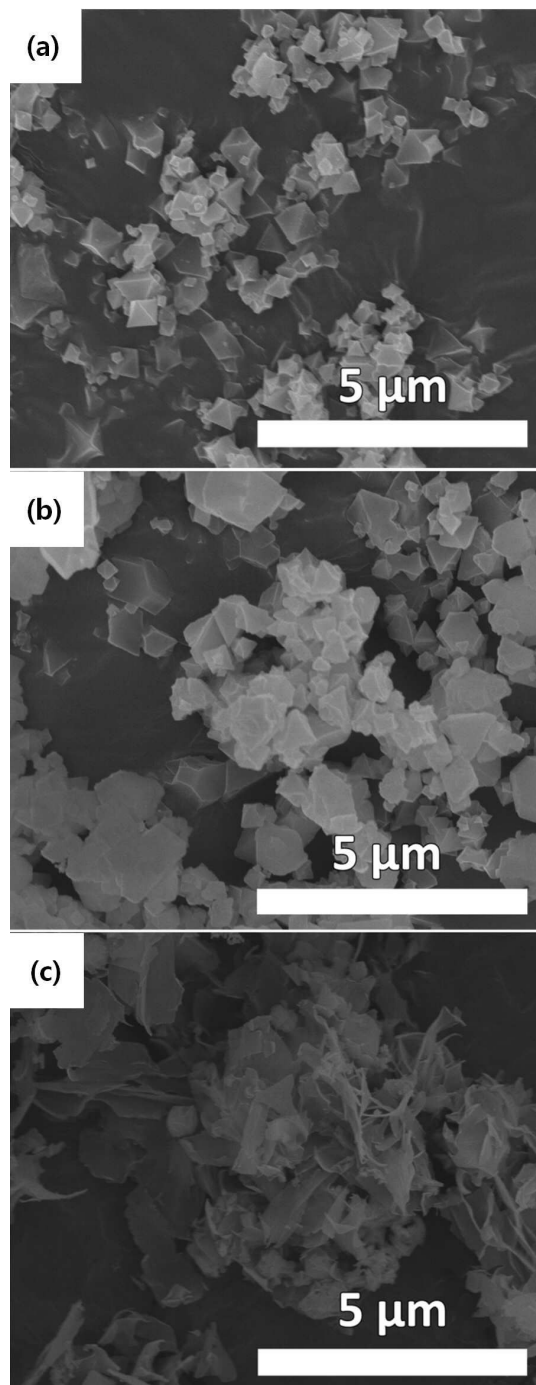
도면9



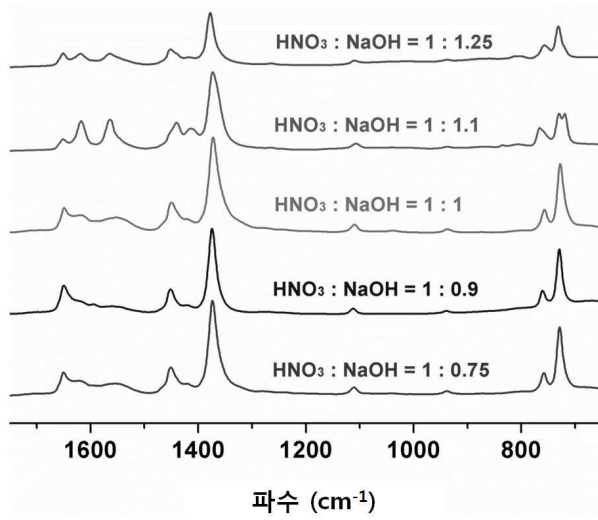
도면10



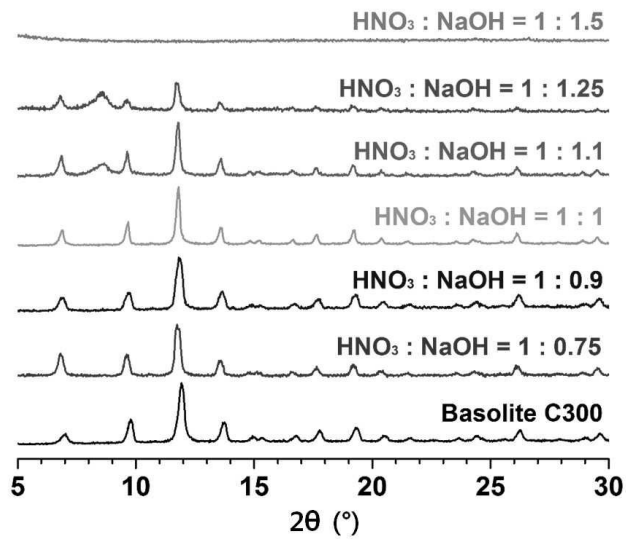
도면11



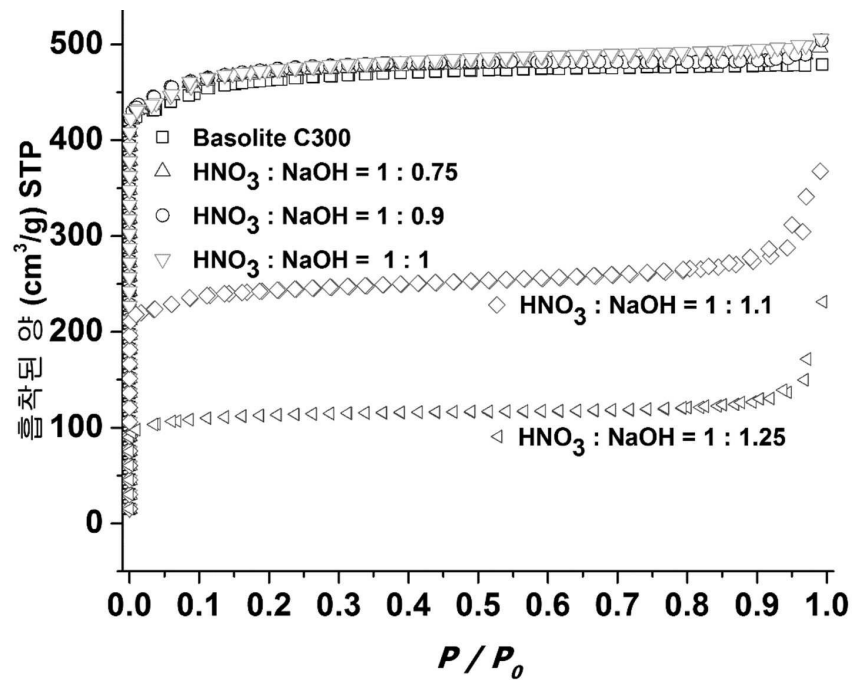
도면12



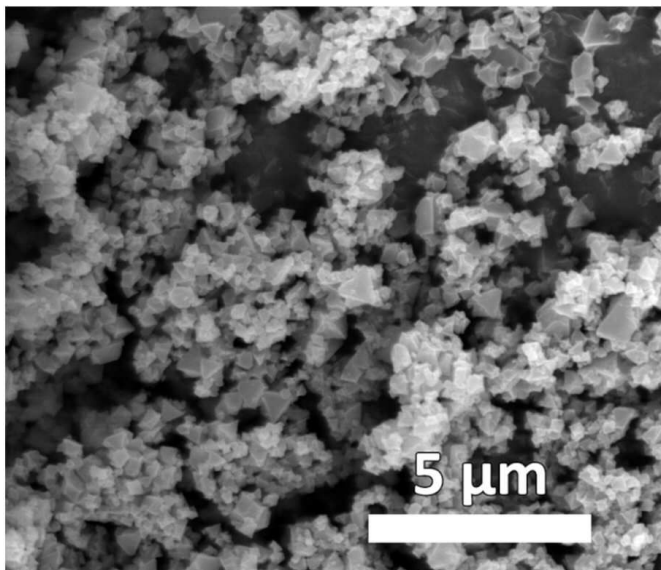
도면13



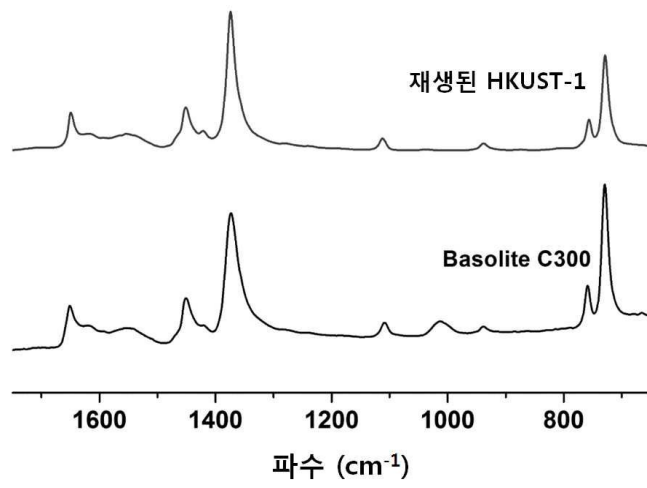
도면14



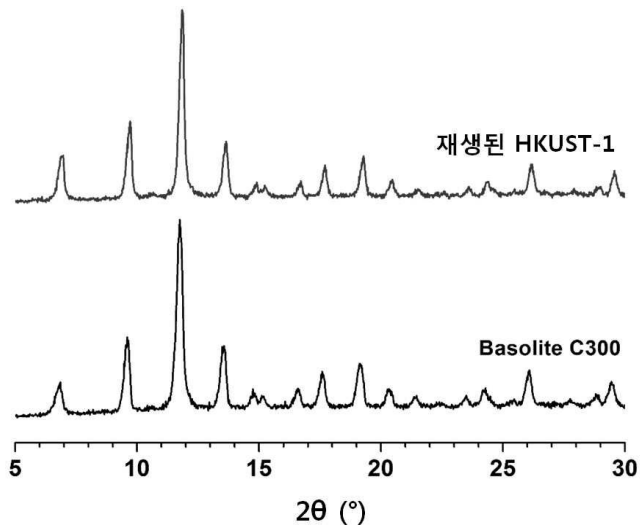
도면15



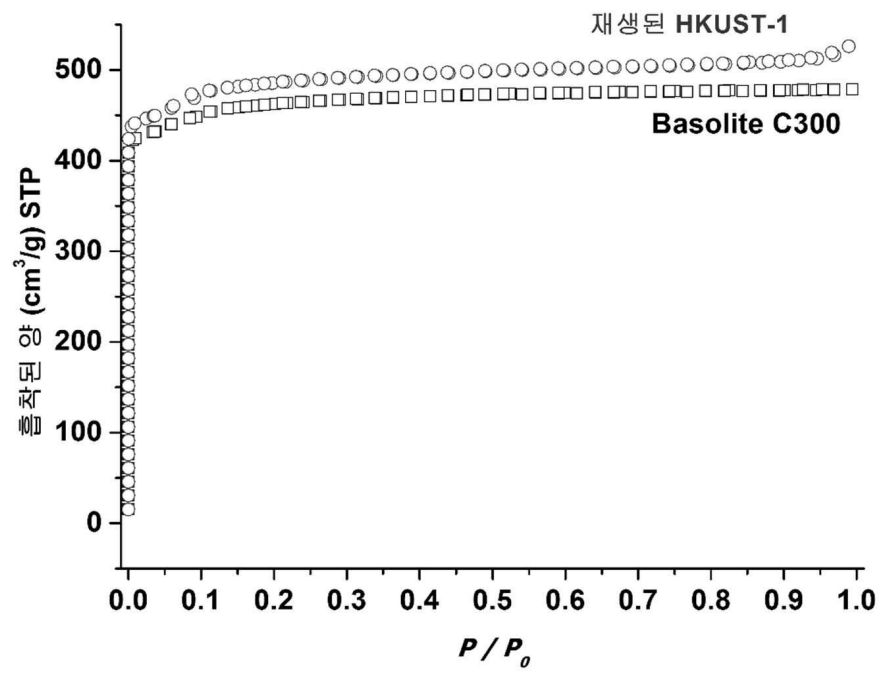
도면16



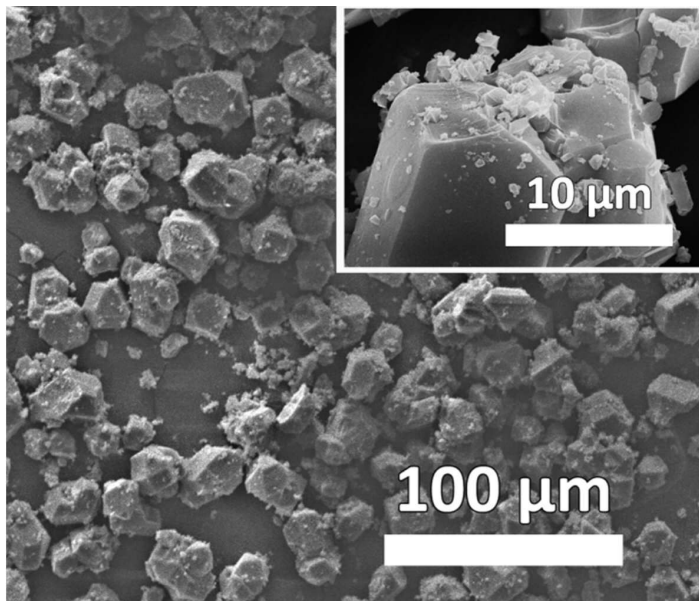
도면17



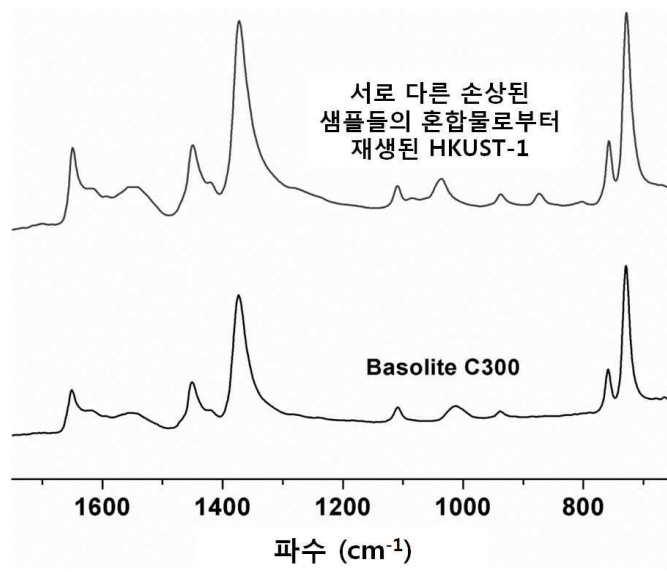
도면18



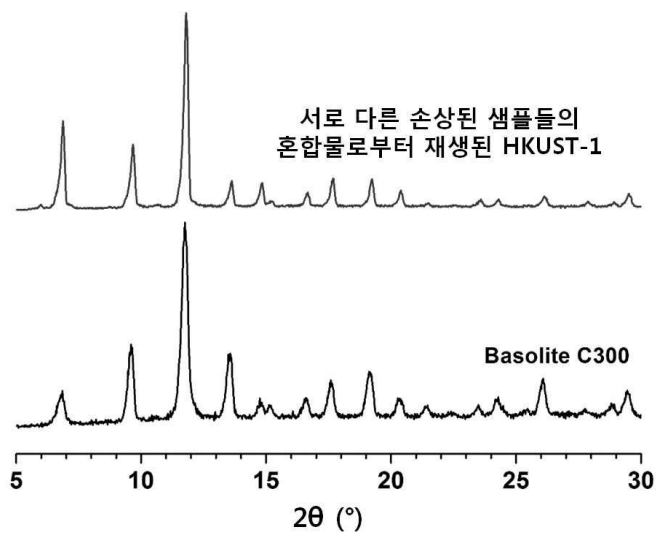
도면19



도면20



도면21



도면22

