(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 1 월 19 일 (19.01.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/010771 A1

(51) 국제특허분류:
B01J 20/30 (2006.01) *B01J 38/66* (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01) *B01J 31/16* (2006.01)
B01J 38/60 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/007510

(22) 국제출원일: 2016 년 7 월 11 일 (11.07.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0099344 2015 년 7 월 13 일 (13.07.2015) KR

(71) 출원인: **울산과학기술원 (ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(72) 발명자: **나명수 (LAH, Myoung Soo)**; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). **한승완 (HAN, Seungwan)**; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(74) 대리인: **제일특허법인 (FIRSTLAW P.C.)**; 06775 서울시 서초구 마방로 60, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

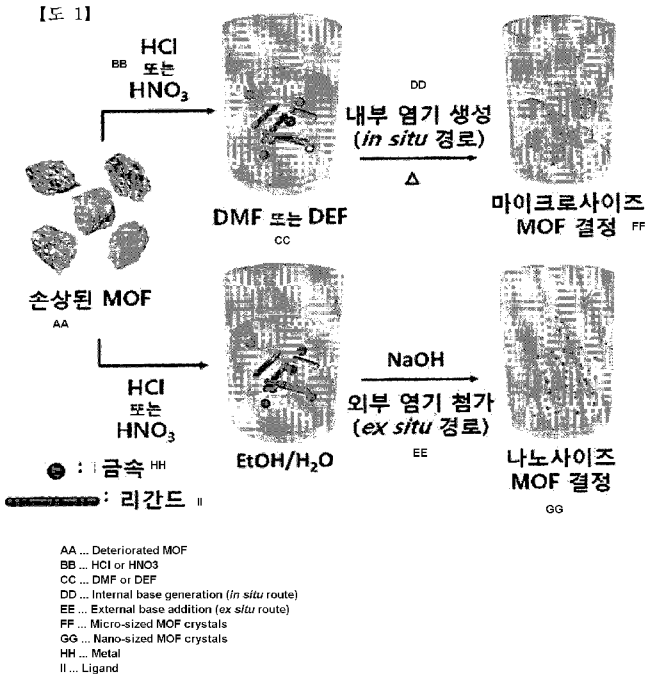
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) **Title**: METHOD FOR REGENERATING METAL-ORGANIC FRAMEWORK

(54) **발명의 명칭** : 금속 -유기 골격체의 재생방법

【도 1】



(57) **Abstract**: The present invention relates to a method for simply and efficiently regenerating a metal-organic framework (MOF), which has porosity damaged by water or the like, through acid-base treatment, wherein the method comprises the steps of: treating a damaged metal-organic framework with an acid; and regenerating the acid-treated metal-organic framework through an amide treatment or a base treatment. According to the method, the damaged metal-organic framework can be used for regeneration by being simply dissolved in a strong acid; the pH of a solution can be adjusted by forming an internal base and adding an external base; and the regenerating yield is excellent.

(57) **요약서**: 본 발명은 물 등에 의해 다공성이 손상된 금속 -유기 골격체 (metal -organic framework : 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 아미드 처리하거나 염기 처리하여 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.

WO 2017/010771 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

금속-유기 골격체의 재생방법

【기술분야】

본 발명은 금속-유기 골격체(metal-organic framework: MOF)의 재생방법에 관한 것이다.

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

【배경기술】

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

또한, HKUST-1(Hong Kong University of Science and Technology-1; Chui. *et al.*, *Science* 1999, 283, 1148-50 참조)은 가장 많이 연구된 금속-유기 골격체 중 하나로 높은 메탄 및 이산화탄소 포집 능력을 가졌다. HKUST-1의 열수 안정성은 MOF-5보다 낫지만 지속적인 사용에는 여전히 좋지 않다. HKUST-1의 흡습 조건에서 제한된 내구성은 운영비의 인상을 야기한다. 따라서, 흡습 조건에서 내구성이 개선된 금속-유기 골격체로 대체하거나 값싸고 효율적인 HKUST-1의 합성 방법이 개발되어야 한다.

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.

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.

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 용매열 반응에 의해 합성된 직후의 HKUST-1에 대비하여 대략 60%에 불과한 한계가 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

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

【기술적 해결방법】

상기 목적에 따라, 본 발명은 (1) 손상된 금속-유기 골격체(metal-organic framework: MOF)를 산으로 처리하는 단계; 및 (2) 상기 산 처리된 금속-유기 골격체를 아미드 처리하거나 염기 처리하여 재생하는 단계를 포함하는, 금속-유기 골격체의 재생방법을 제공한다.

【발명의 효과】

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 수득률로 재생시키기 때문에

환경친화적이고, 또한 비싼 리간드를 재생할 수 있기 때문에 가격 효율이 좋다.

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.

【도면의 간단한 설명】

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(Powder X-Ray Diffraction) 패턴을 나타내고, 도 2b는 합성직후의 MOF-5, 손상된 MOF-5 및 재생된 MOF-5의 질소 흡착 등온선을 나타낸다.

도 3은 (a) 초기상태 HKUST-1(Basolite C300), (b) 손상된 HKUST-1, (c) 질산 함유 용액으로부터 재생된 HKUST-1, 및 (d) 염산 함유 용액으로부터 재생된 HKUST-1의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 4a는 초기상태 HKUST-1, 및 HCl : NaOH = 1:0.75, 1:1 및 1:1.25의 비율의 용액과 각각 반응하여 재생된 HKUST-1의 PXRD 패턴을 나타낸다. 도 4b는 초기상태 HKUST-1, 및 HCl : NaOH = 1:0.75, 1:1 및 1:1.25의 비율의 용액과 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(Infrared Spectroscopy) 스펙트럼을 나타낸다.

도 7은 초기상태 HKUST-1, 손상된 HKUST-1, 질산 함유 용액으로부터 재생된 HKUST-1, 및 염산 함유 용액으로부터 재생된 HKUST-1의 PXRD 패턴이다.

도 8은 초기상태 HKUST-1, 손상된 HKUST-1, 질산 함유 용액으로부터 재생된 HKUST-1, 및 염산 함유 용액으로부터 재생된 HKUST-1의 IR 스펙트럼이다.

도 9는 초기상태 HKUST-1, 손상된 HKUST-1, 질산 함유 용액으로부터

재생된 HKUST-1, 및 염산 함유 용액으로부터 재생된 HKUST-1의 질소 흡착 등온선이다.

도 10은 초기상태 HKUST-1, 및 HCl : NaOH = 1:0.75, 1:1 및 1:1.25의 비율의 용액과 각각 반응하여 재생된 HKUST-1의 IR 스펙트럼이다.

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

도 12는 질산(HNO_3) : NaOH = 1:0.75, 1:0.9, 1:1, 1:1.1 및 1:1.25의 비율의 용액과 각각 반응하여 재생된 HKUST-1의 IR 스펙트럼이다.

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

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

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

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

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

도 18은 초기상태 HKUST-1, 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 초기상태 HKUST-1, 및 서로 다른 4개의 손상된 HKUST-1 샘플들의 혼합물로부터 재생된 HKUST-1의 IR 스펙트럼이다.

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

도 22는 초기상태 HKUST-1, 및 서로 다른 4개의 손상된 HKUST-1 샘플들의

혼합물로부터 재생된 HKUST-1의 질소 흡착 등온선이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

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 아미드 처리하거나 염기 처리하여 재생하는 단계를 포함한다.

본 발명에 따르면 상기 단계들을 순차적으로 수행하거나 또는 동시에 수행할 수 있다. 동시에 수행할 경우, 상기 손상된 금속-유기 골격체를 산으로 처리함과 동시에 아미드 처리 또는 염기 처리하여 재생할 수 있다.

이하 각 단계별로 구체적으로 설명한다.

금속-유기 골격체

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

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.

상기 예시된 금속-유기 골격체들의 구체적인 구조(조성)는 아래와 같다:

- MOF-5 (IRMOF-1) : $Zn_4O(BDC)_3$
- HKUST-1 : $(Cu_3(BTC)_2)$
- IRMOF-2 : $Zn_4O(BDC\text{-}Br)_3$
- IRMOF-3 : $Zn_4O(BDC\text{-}NH_2)_3$

- IRMOF-4 : $Zn_4O(BDC\text{-}OC_3H_7)_3$
- IRMOF-5 : $Zn_4O(BDC\text{-}OC_5H_{11})_3$
- IRMOF-6 : $Zn_4O(BDC\text{-}C_2H_4)_3$
- IRMOF-7 : $Zn_4O(BDC\text{-}C_4H_4)_3$
- IRMOF-8 : $Zn_4O(2,6\text{-}NDC)_3$
- IRMOF-9 : $Zn_4O(BPDC)_3$ (interpenetrated)
- IRMOF-10 : $Zn_4O(BPDC)_3$
- IRMOF-11 : $Zn_4O(HPDC)_3$ (interpenetrated)
- IRMOF-12 : $Zn_4O(HPDC)_3$
- IRMOF-13 : $Zn_4O(PDC)_3$ (interpenetrated)
- IRMOF-14 : $Zn_4O(PDC)_3$
- IRMOF-15 : $Zn_4O(TPDC)_3$ (interpenetrated)
- IRMOF-16 : $Zn_4O(TPDC)_3$
- MOF-74(Mg) (CPO-27-Mg) : $Mg_2(DOBDC)$
- MOF-74(Fe) (CPO-27-Fe) : $Fe_2(DOBDC)$
- MOF-74(Co) (CPO-27-Co) : $Co_2(DOBDC)$
- MOF-74(Ni) (CPO-27-Ni) : $Ni_2(DOBDC)$
- MOF-74(Zn) (CPO-27-Zn) : $Zn_2(DOBDC)$
- MOF-14 : $Cu_3(BTB)_2(H_2O)_3$
- MOF-177 : $Zn_4O(BTB)_2$
- MOF-508 : $Zn_2(BDC)_2(BPY)$
- UMCM-1 : $Zn_4O(BDC)_3(BTB)_4$
- DUT-9 : $Ni_5O_2(BTB)_2$
- UiO-BPY : $Zr_6O_6(BPY)_{12}$
- UiO-67 : $Zr_6O_6(BPDC)_{12}$
- ZrMOF-BIPY : $Zr_6O_6(BIPY)_{12}$
- UiO-68 : $Zr_6O_6(TPDC)_{12}$
- MOF-802 : $Zr_6O_4(OH)_4(PZDC)_5(HCOO)_2(H_2O)_2$

- MOF-804 : $Zr_6O_4(OH)_4[BDC-(OH)_2]_6$
- MOF-805 : $Zr_6O_4(OH)_4[NDC-(OH)_2]_6$
- MOF-806 : $Zr_6O_4(OH)_4[BPDC-(OH)_2]_6$
- MOF-808 : $Zr_6O_4(OH)_4(BTC)_2[HCOO]_6$

또한, 상기 조성에 기재된 약어의 의미는 아래와 같다:

- BDC : 1,4-benzenedicarboxylate
- BTC : 1,3,5-benzenetricarboxylate
- BDC-Br : 2-bromo-1,4-benzenedicarboxylate
- BDC-NH_2 : 2-amino-1,4-benzenedicarboxylate
- BDC-OC_3H_7 : 2,5-dipropoxy-1,4-benzenedicarboxylate
- BDC-OC_5H_{11} : 2,5-bis(pentyloxy)-1,4-benzenedicarboxylate
- BDC-C_2H_4 : bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene-2,5-dicarboxylate
- BDC-C_4H_4 : 1,4-naphthalenedicarboxylate
- 2,6-NDC : 2,6-naphthalenedicarboxylate
- BPDC : 4,4'-biphenyl-dicarboxylate
- HPDC : 4,5,9,10-tetrahydropyrene-2,7-dicarboxylate
- PDC : pyridine-2,5-dicarboxylate
- TPDC : terphenyl dicarboxylate
- DOBDC : 2,5-dihydroxyterephthalate
- BTB : 4,4',4''-benzene-1,3,5-triyl-tribenzoate
- BPY : 4,4'-bipyridine
- BIPY : 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate
- PZDC : 1*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylate
- BDC-$(OH)_2$: 2,5-dihydroxy-1,4-benzenedicarboxylate
- NDC-$(OH)_2$: 1,5-dihydroxynaphthalene-2,6-dicarboxylate
- BPDC-$(OH)_2$: 3,3'-dihydroxy-4,4'-biphenyldicarboxylate

손상된 금속-유기 골격체

본 발명의 방법에 따르면, 손상된 금속-유기 골격체를 재생한다.

구체적으로, 상기 손상된 금속-유기 골격체는 앞서 예시한 다양한 금속-유기 골격체들 중 적어도 하나가 손상된 것일 수 있다.

상기 손상된 금속-유기 골격체는 분해 혹은 퇴화(degradation)되거나, 또는 변질 혹은 훼손(deterioration)된 금속-유기 골격체를 의미한다.

상기 손상된 금속-유기 골격체는 물, 증기, 염산, 질산, 황산, 인산, 아세트산, 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액, 아세톤, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메테인, 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.

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.

산 처리

본 단계는 상기 손상된 금속-유기 골격체(MOF)를 산으로 처리하는 단계이다.

본 단계에서 사용되는 산의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 강산인 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 산으로서 질산(HNO_3), 염산(HCl), 아세트산, 포름산, 불화수소산 등을 사용할 수 있다.

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.

손상된 금속-유기 골격체는 손상되기 전의 금속-유기 골격체와 동일한 화학량적인 비(stoichiometric ratio)의 금속 이온과 리간드를 함유하고 있으므로, 이를 산과 유기용매를 처리하여 녹이게 되면 기존 금속-유기 골격체 합성에 필요한 용액과 비슷한 조건이 된다.

산 처리는 용매 중에서 수행될 수 있으며, 예를 들어 상기 손상된 금속-유기 골격체에 용매 및/또는 산을 가하여 수행될 수 있다.

구체적으로, 상기 산 처리는 상기 손상된 금속-유기 골격체를 C_{1-3}알콜, 물, 디메틸포름아미드, 아세톤, 사염화탄소, 클로로포름, 다이클로로메테인, 디메틸아세트아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 벤젠, 톨루엔, 또는 이들의 혼합 용매 중에서 교반시킴으로써 수행될 수 있다.

염기 조건 반응 (재생 반응)

본 단계는 앞서 산 처리된 금속-유기 골격체를 아미드 처리하거나 염기 처리하여 재생하는 단계이다.

상기 재생 단계는 (i) 내부 염기 생성(즉 *in situ* 경로) 또는 (ii) 외부 염기 첨가(즉 *ex situ* 경로)의 2가지 경로로 형성될 수 있다.

내부 염기 생성을 통한 재생 반응

상기 아미드 처리하여 재생하는 단계는 상기 산 처리된 금속-유기 골격체를 60 내지 150℃의 온도 조건 하에 아미드계 용매 중에서 교반시키는 것을 포함할 수 있다. 또한 상기 아미드 처리 시의 반응 온도는 보다 한정할 경우 70 내지 120℃일 수 있다.

상기 아미드 처리하여 재생하는 단계는 상기 아미드 처리를 통해 자체적으로 내부에 염기가 생성(*in situ* base generation)될 수 있다. 상기 아미드 처리하여 재생하는 단계는 용매열 반응(solvothermal reaction)을 포함할 수 있다.

상기 아미드계 용매는 디에틸포름아미드(DEF;N,N'-diethylformamide),

디메틸포름아미드(DMF;N,N'-dimethylformamide), 또는 이들의 혼합 용매를 포함할 수 있다.

상기 아미드 용매의 처리 전 pH 조건은 pH 4 내지 14, 구체적으로 pH 4 내지 12, 보다 구체적으로 pH 4 내지 10의 범위의 조건일 수 있다.

구체적인 일례에 따르면, 상기 금속-유기 골격체는 MOF-5, HKUST-1 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 아미드 처리는 상기 산 처리된 금속-유기 골격체를 60 내지 150℃의 온도 하에 아미드계 용매 중에서 교반시키는 것을 포함할 수 있다.

다른 예에 따르면, 상기 아미드 처리는 앞서의 산 처리 단계와 동시에 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 방법은 손상된 금속-유기 골격체에 산 및 아미드계 용매를 동시에 가한 뒤 60 내지 150℃의 온도로 용매열 반응시켜 수행될 수 있다.

외부 염기 첨가를 통한 재생 반응

상기 염기 처리하여 재생하는 단계는 상기 산 처리된 금속-유기 골격체를 상온 조건 하에 염기성 용매 중에서 교반시키는 것을 포함할 수 있다.

상기 염기성 용매는 상기 산 1 당량에 대해서 0.75 내지 1.25 당량, 0.75 내지 1.1 당량, 0.9 내지 1.1 당량의 양으로 첨가될 수 있다. 또는, 상기 염기성 용매는 상기 산 1 당량에 대해서 0.75 내지 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.

상기 염기성 용매는 수산화나트륨(NaOH) 수용액, 수산화칼륨(KOH) 수용액, 또는 이들의 혼합 용매를 포함할 수 있다.

구체적인 일례에 따르면, 상기 금속-유기 골격체는 HKUST-1를 포함하고, 상기 염기 처리는 상기 산 처리된 금속-유기 골격체를 상온 조건 하에 염기성 용매 중에서 교반시키는 것을 포함할 수 있다.

비화학량론적 재생 반응

또한, 상기 재생 반응은 금속과 리간드의 비율 면에서 비화학량론적(non-stoichiometric) 반응이어도 가능하다.

따라서, 상기 재생 반응, 즉, 상기 아미드 처리 또는 염기 처리는 상기 산 처리된 금속-유기 골격체에 금속 이온을 더 첨가한 이후에, 앞서의 in situ 또는 ex situ 경로로 수행될 수 있다.

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.

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.

상기 금속 이온의 첨가량은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 상기 산 처리된 금속-유기 골격체 용액에 함유된 금속 이온의 몰수의 1 내지 50%, 10 내지 40%, 또는 1 내지 30%에 해당하는 몰수의 금속 이온을 첨가할 수 있다.

재생된 금속-유기 골격체

이상의 단계를 거쳐 재생된 금속-유기 골격체는, 손상되기 이전의 금속-유기 골격체(원료로부터 합성된 직후의 초기상태의 금속-유기 골격체)에 대비하여, 90% 이상의 기공도 및 BET 비표면적을 회복할 수 있다.

구체적으로, 상기 재생된 금속-유기 골격체는, 손상 이전의 금속-유기 골격체에 대비하여, 90% 이상, 95% 이상, 나아가 98% 이상의 기공도를 회복할 수 있다.

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

【발명의 실시를 위한 형태】

이하, 본 발명을 실시예에 의해 보다 상세히 설명한다. 단 하기 실시예는

본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

재료 및 방법

시료 화합물들은 시판하는 제품을 구매하여 별도의 정제없이 사용하였다.

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

DEF는 TCI사로부터 구매하였다.

에탄올은 B&J사로부터 구매하였다.

시판하는 HKUST-1인 Basolite C300은 BASF사로부터 구매하였다.

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

적외선스펙트럼(IR)은 ThermoFisher Scientifc iS10 FT-IR 분광기를 이용하여 측정되었다.

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

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

제조예 1: 금속-유기 골격체의 제조

(1-1) MOF-5의 제조

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 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. 반응액을 상온으로 식힌 후 용매를 제거하였다. 결정형의 생성물을 무수 DMF 및 무수 MC로 수회 세척하였다. 생성물을 150℃ 진공 오븐에서 밤새 건조하였다 (0.28g, 수율 = 91%).

(1-2) HKUST-1의 제조

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

제조예 2: 손상된 금속-유기 골격체의 제조

(2-1) 손상된 MOF-5의 제조

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

(2-2) 손상된 HKUST-1의 제조

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

(2-3) 서로 다른 HKUST-1 손상 샘플들의 혼합물

2종의 원료 물질(앞서 제조된 손상된 HKUST-1 및 초기상태 HKUST-1)을 이용하여 2가지의 경로를 통해, 총 4개의 서로 다른 HKUST-1 손상 샘플을 제조하였다. 구체적으로, 손상된 HKUST-1 또는 초기상태 HKUST-1 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.

실시예 1: 내부 염기 생성을 통한 MOF-5의 재생

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%).

실시예 2: 내부 염기 생성을 통한 HKUST-1의 재생

상기 제조예 2-2에서 얻은 손상된 HKUST-1 1.00g에, 1M 질산 용액 또는 1M 염산 용액 10mL, 및 DMF/EtOH/H_2O (2:2:1, v/v/v) 50mL을 가하면서 교반하였다. 반응 용액을 70℃ 오븐에서 1일간 보관하였다. 용매를 DMF 및 아세톤으로 2일 동안 수회 교체해주었다. 샘플을 120℃의 진공 조건에서 1일간 건조하였다. 재생 수율은, 질산을 첨가한 경우 0.87g(87%)이었고, 염산을 첨가한 경우에는 0.70g(70%)이었다.

실시예 3: 외부 염기 첨가를 통한 HKUST-1의 재생

상기 제조예 2-2에서 얻은 손상된 HKUST-1 1.00g에, 1M 염산 용액 20mL 및 EtOH/H_2O (1:1, v/v) 80mL을 가하면서 교반하였다. 반응 용액에 1M NaOH 용액 10mL, 20mL 및 25mL (각각 산-염기 비율로서 1:0.75, 1:1 및 1:1.25 에 해당)의 양으로 가하여 침전물을 즉시 형성하였다. 추가 1시간 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%)).

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

상기 제조예 2-3에서 얻은 손상 샘플들의 혼합물 8.0g을 1M HCl 용액 140mL에 녹이고, 여기에 EtOH/H_2O 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%).

시험예 1: 내부 염기 생성을 통해 재생된 MOF-5의 분석

앞서의 실시예 1에서, 손상된 MOF-5 샘플을 질산 용액에 용해하고 DEF와의 용매열 반응을 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 m^2/g)은 원료물질로부터 합성된 직후의 MOF-5의 BET 비표면적(3520 m^2/g)에 비견할만하다.

시험예 2: 내부 염기 생성을 통해 재생된 HKUST-1의 분석

앞서의 실시예 2에서는, 손상된 HKUST-1을 강산 용액에 녹인 후, DMF/EtOH/H_2O의 혼합 용매 중에서 용매열 반응시켜 마이크로미터 사이즈의 HKUST-1 결정을 얻었다(도 3 및 도 7 및 8 참조).

금속-유기 골격체의 구조적 특성뿐만 아니라 기공도 면에서도, 내부의 염기 소스인 DMF 함유 용액 중에서 용매열 반응을 통해 회복되었다. 재생된 HKUST-1의 질소 흡착 등온선은 초기상태 HKUST-1와 동일하였다(도 9 참조). 질산 또는 염산을 함유하는 용액으로 처리된 후 재생된 HKUST-1 샘플의 BET 비표면적(1820 또는 1840 m^2/g)은 초기상태 HKUST-1의 비표면적(1840 m^2/g)과 동일하였다. 회복 수율 면에서는 산의 종류에 따라 약간의 차이가 나타났으며, 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 손상된 HKUST-1을 재생하였다.

외부 염기 첨가에 의해 재생된 HKUST-1의 IR 스펙트럼은 초기상태 HKUST-1과 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-1와 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 270m^2/g에 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 종류에 크게 영향을 받지 않고 재생될 수 있다.

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

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-1는, 회복 수율 뿐만 아니라 기공도 등의 다른 물성 면에서도 모두 종래의 1시간 동안 재생된 HKUST-1과 비교하여 거의 차이가 없다(도 15 내지 18 참조).

시험예 4: 서로 다른 손상 샘플들의 혼합물로부터 재생된 HKUST-1의 분석

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

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

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

재생된 HKUST-1의 PXRD 패턴 및 IR 스펙트럼은 초기상태의 HKUST-1와 동일하였고, 재생된 HKUST-1의 기공도도 초기상태의 HKUST-1에 비견할 만하였다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

(1) 손상된 금속-유기 골격체(metal-organic framework : MOF)를 산으로 처리하는 단계; 및

(2) 상기 산 처리된 금속-유기 골격체를 아미드 처리하거나 염기 처리하여 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, 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 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 상기 손상된 금속-유기 골격체를 C_{1-3}알콜, 물, 디메틸포름아미드, 아세톤, 사염화탄소, 클로로포름, 다이클로로메테인, 디메틸아세트아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 벤젠, 톨루엔, 또는 이들의 혼합 용매 중에서 교반시키는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의

재생방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 아미드 처리가 상기 산 처리된 금속-유기 골격체를 60 내지 150℃의 온도 조건 하에 아미드계 용매 중에서 교반시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서,

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

【청구항 7】

제 5 항에 있어서,

상기 아미드 처리가 용매열 반응(solvothermal reaction)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

【청구항 8】

제 5 항에 있어서,

상기 아미드계 용매가 N,N'-디에틸포름아미드, N,N'-디메틸포름아미드, 또는 이들의 혼합 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서,

상기 염기 처리가 상기 산 처리된 금속-유기 골격체를 상온 조건 하에 염기성 용매 중에서 교반시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-유기

골격체의 재생방법.

【청구항 10】

제 9 항에 있어서,

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

【청구항 11】

제 9 항에 있어서,

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

【청구항 12】

제 1 항에 있어서,

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

상기 아미드 처리가 상기 산 처리된 금속-유기 골격체를 60 내지 150℃의 온도 조건 하에 아미드계 용매 중에서 교반시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

【청구항 13】

제 1 항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체가 HKUST-1를 포함하고,

상기 염기 처리가 상기 산 처리된 금속-유기 골격체를 상온 조건 하에 염기성 용매 중에서 교반시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

【청구항 14】

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.

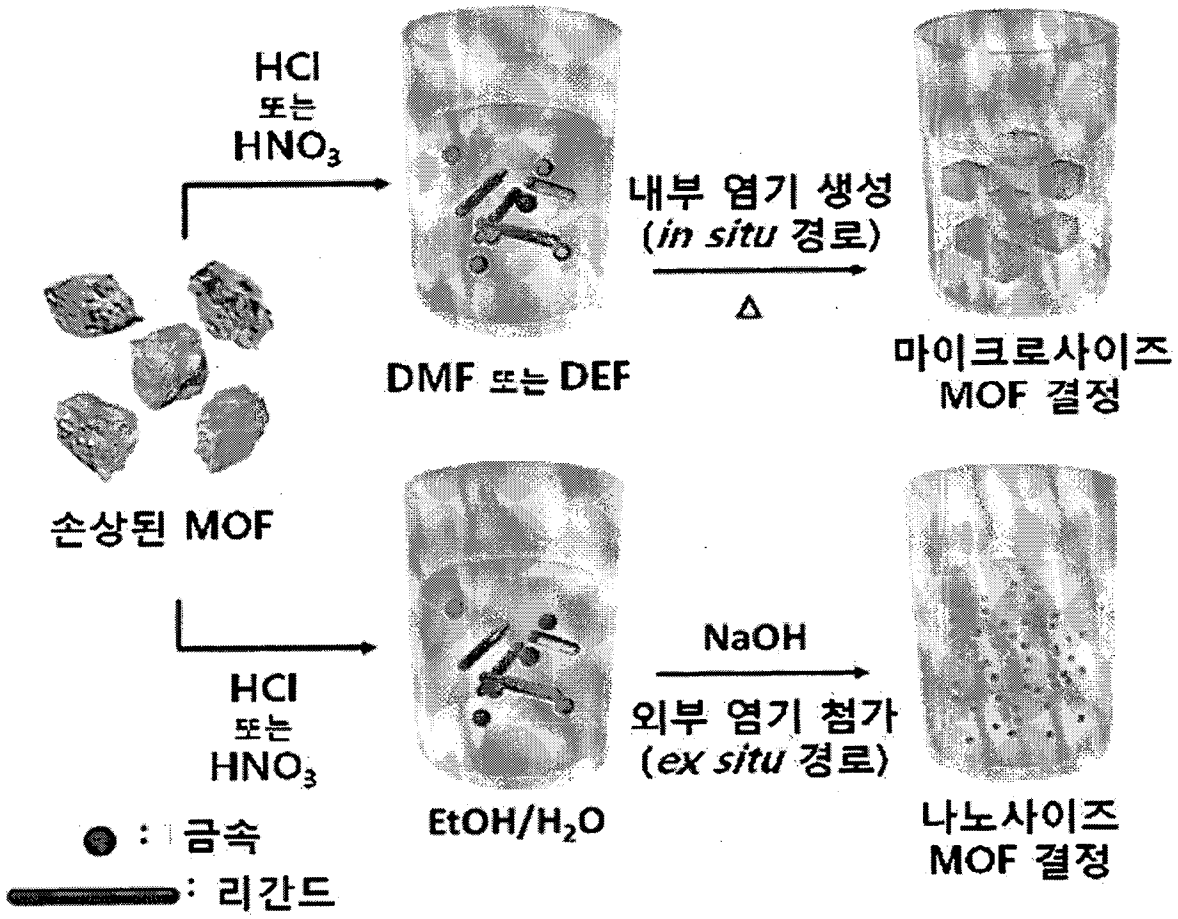
【청구항 15】

제 1 항에 있어서,

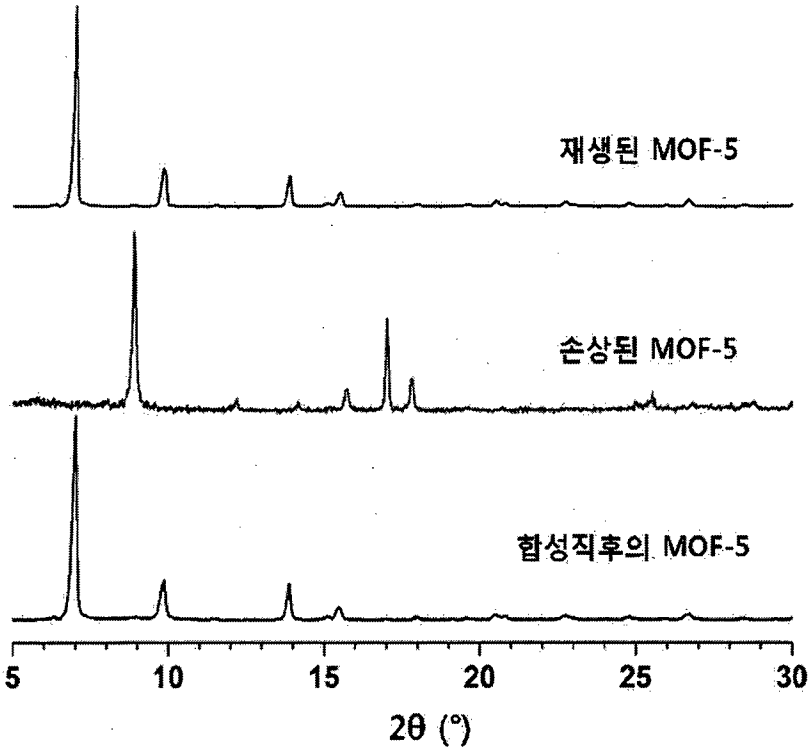
상기 단계 (2)의 아미드 처리 또는 염기 처리가 상기 산 처리된 금속-유기 골격체에 금속 이온을 더 첨가한 이후에 수행되는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체의 재생방법.

【도면】

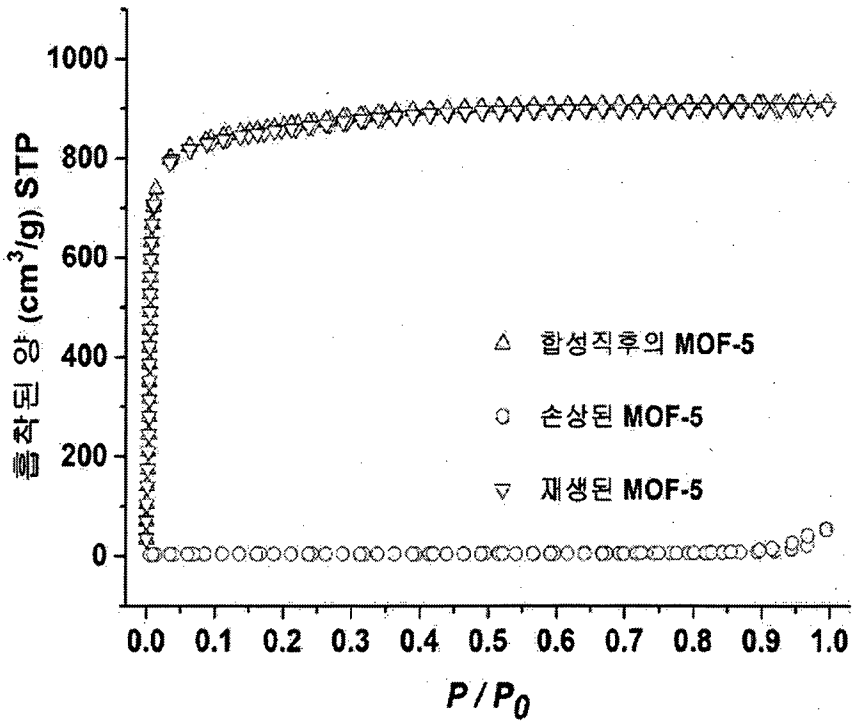
【도 1】


HCl
또는
HNO3
내부 염기 생성
(in situ 경로)
Δ
DMF 또는 DEF
마이크로사이즈
MOF 결정
손상된 MOF
HCl
또는
HNO3
NaOH
외부 염기 첨가
(ex situ 경로)
EtOH/H2O
나노사이즈
MOF 결정
: 금속
: 리간드

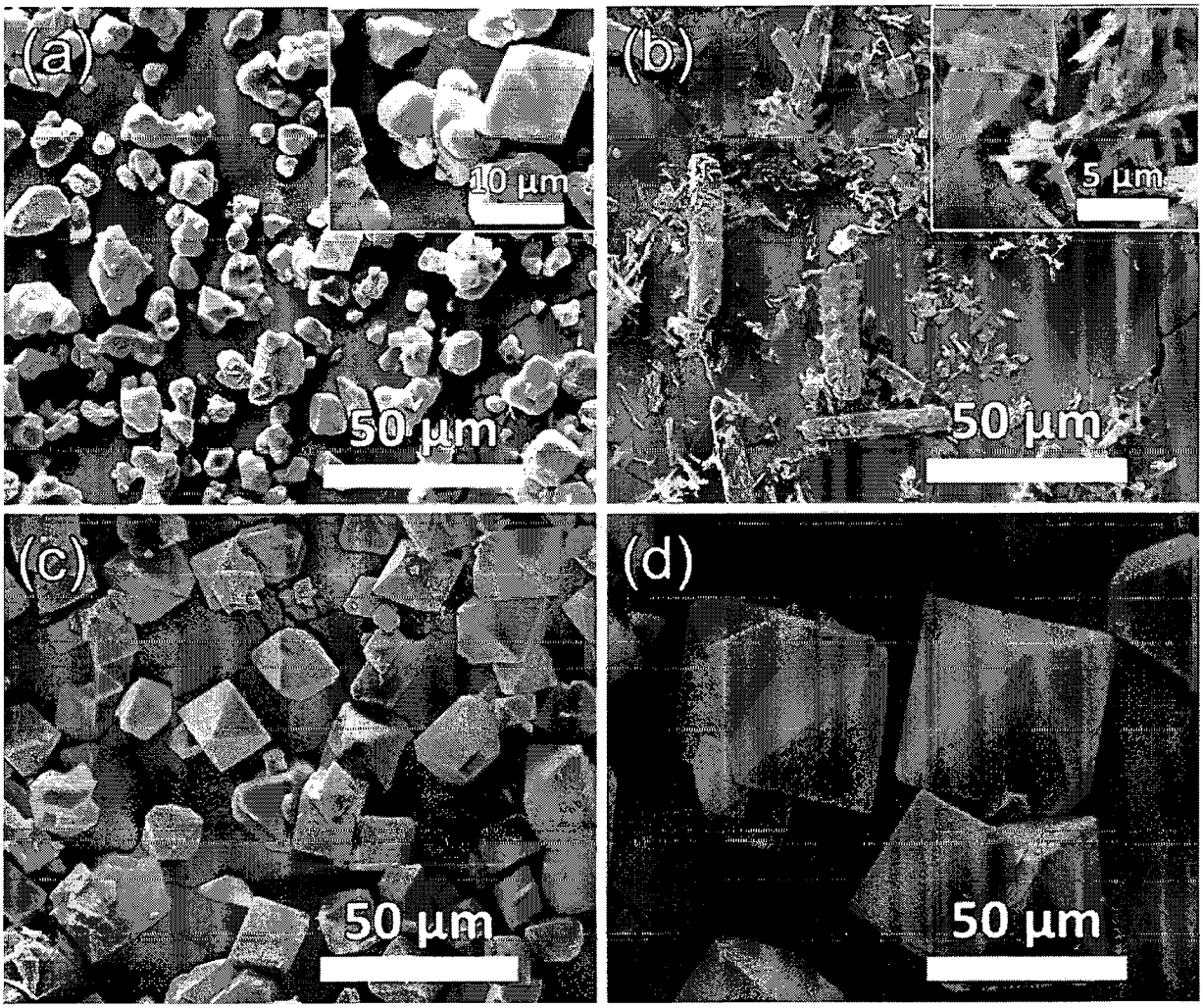
【도 2a】


재생된 MOF-5
손상된 MOF-5
합성직후의 MOF-5
5
10
15
20
25
30
2θ (°)

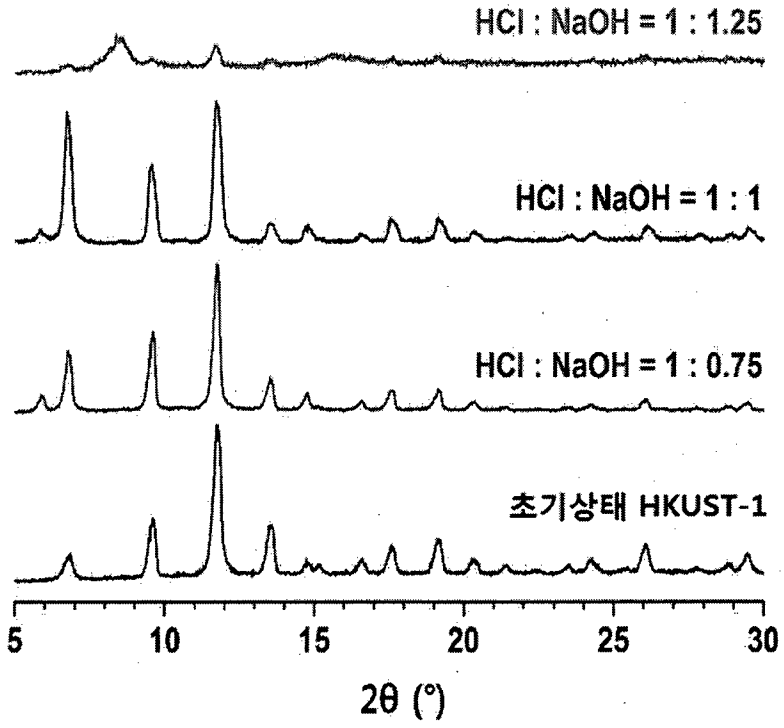
【도 2b】


흡착된 양 (cm³/g) STP
1000
800
600
400
200
0
합성직후의 MOF-5
손상된 MOF-5
재생된 MOF-5
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
P / P0

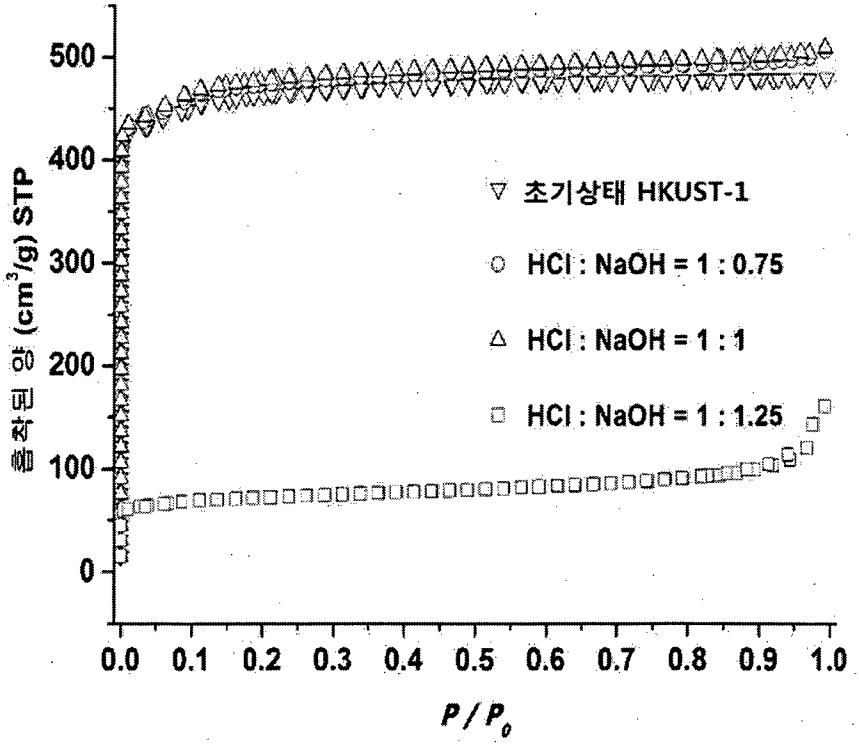
【도 3】



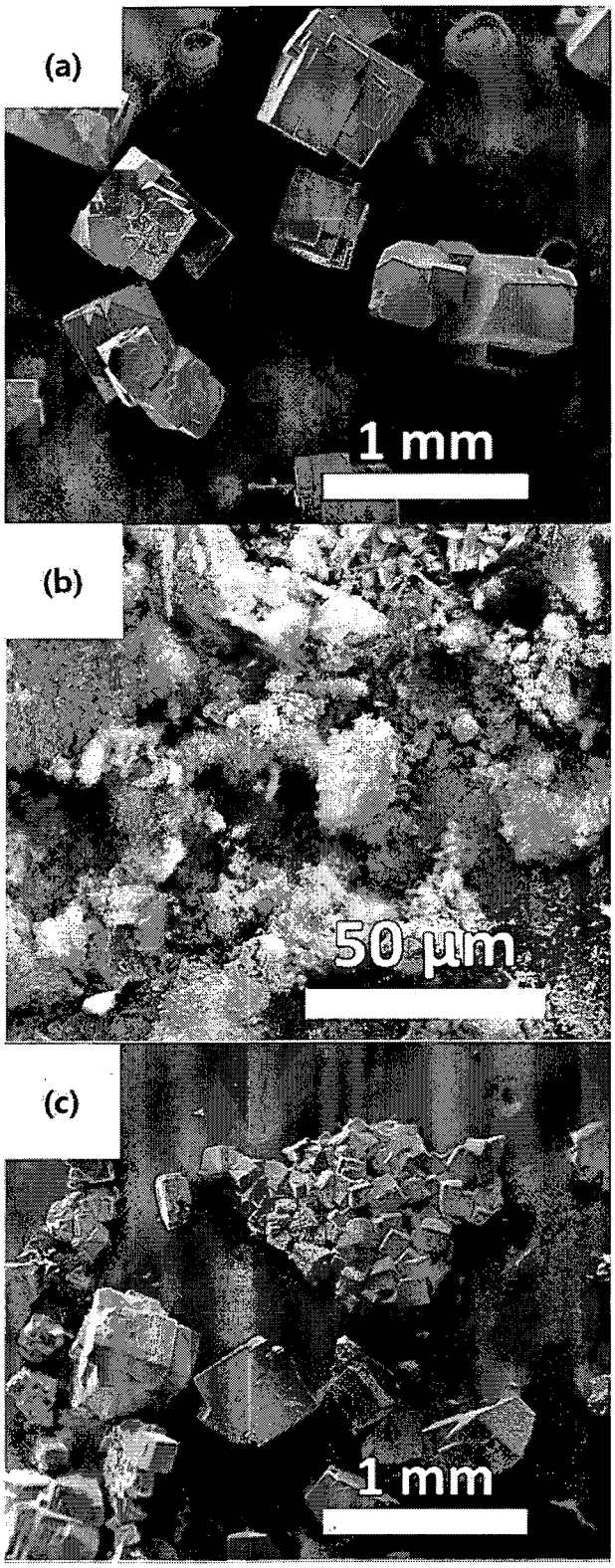
【도 4a】


HCl : NaOH = 1 : 1.25
HCl : NaOH = 1 : 1
HCl : NaOH = 1 : 0.75
초기상태 HKUST-1
5
10
15
20
25
30
2θ (°)

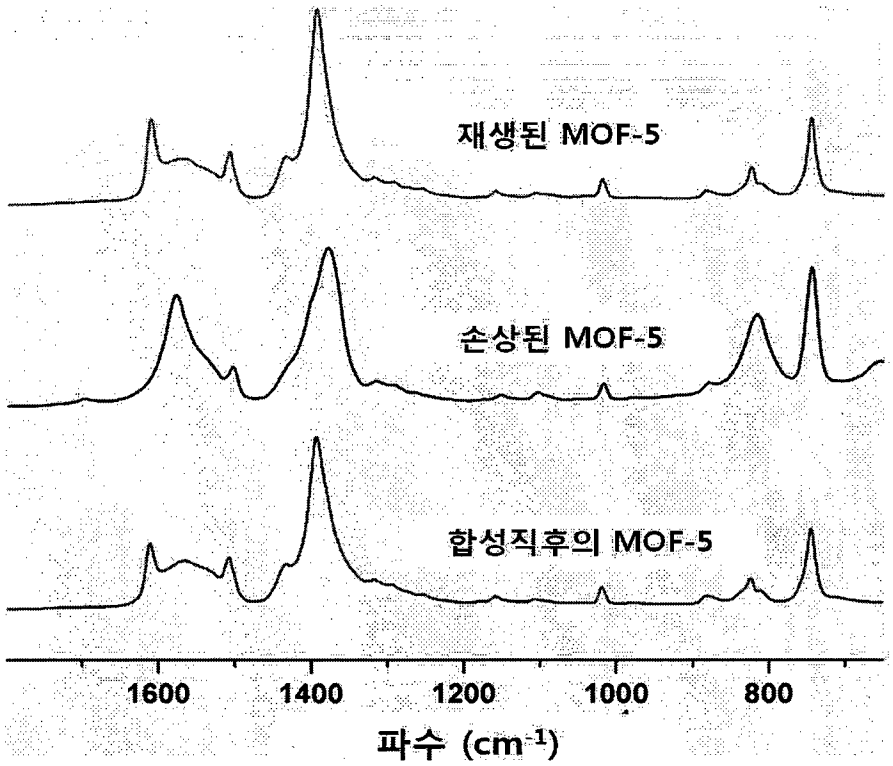
【도 4b】


흡착된 양 (cm³/g) STP
500
400
300
200
100
0
초기상태 HKUST-1
HCl : NaOH = 1 : 0.75
HCl : NaOH = 1 : 1
HCl : NaOH = 1 : 1.25
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
P / P0

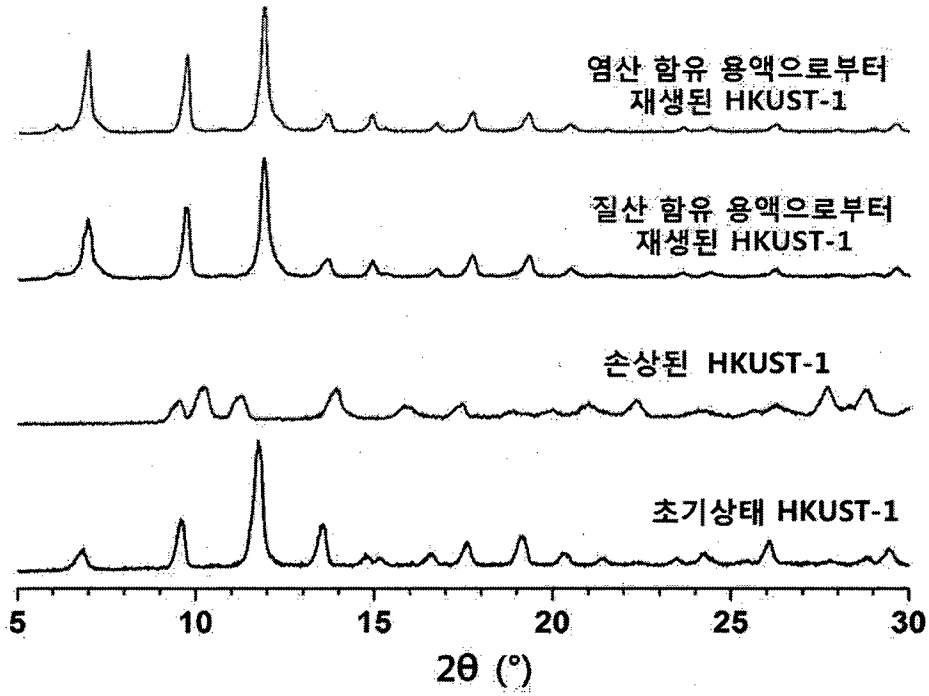
【도 5】



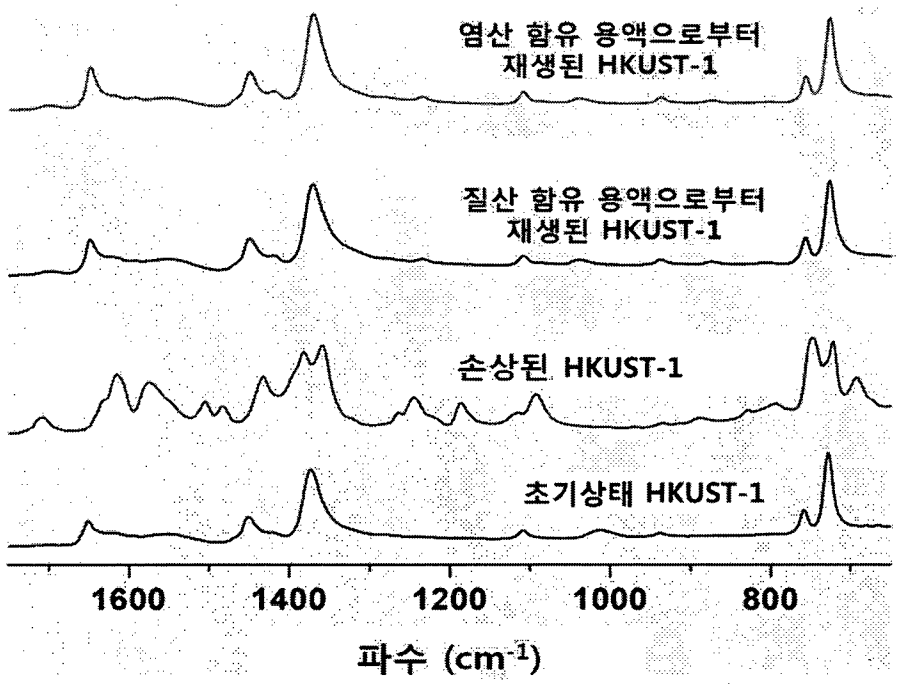
【도 6】


재생된 MOF-5
손상된 MOF-5
합성직후의 MOF-5
1600
1400
1200
1000
800
파수 (cm-1)

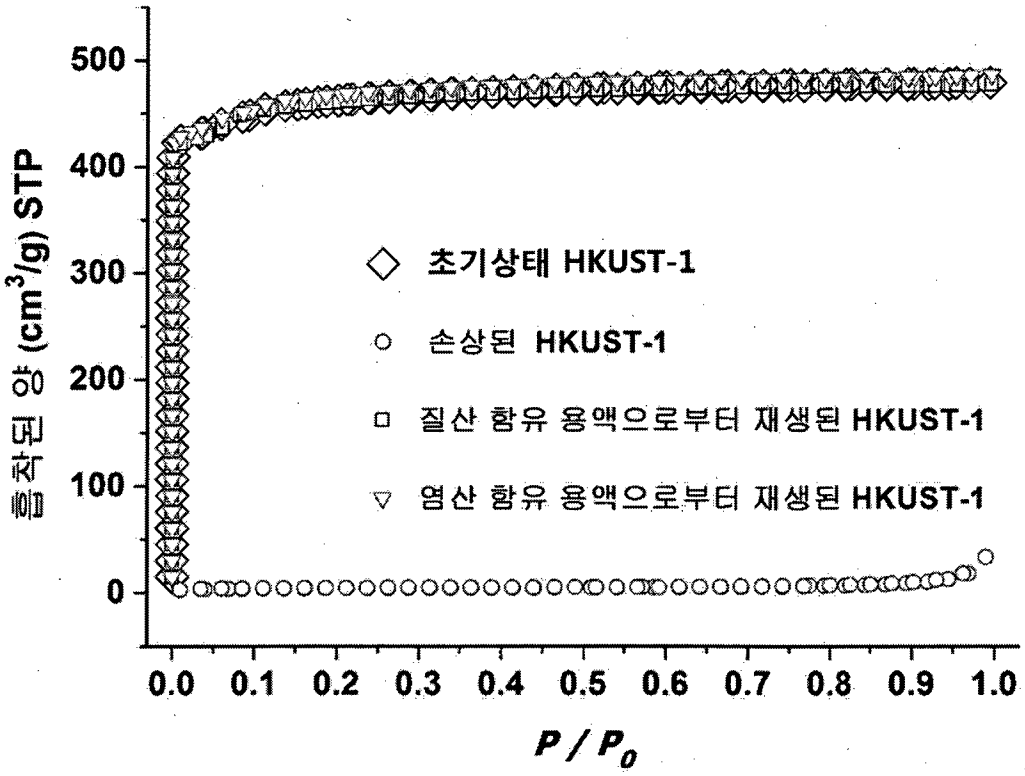
【도 7】


염산 함유 용액으로부터
재생된 HKUST-1
질산 함유 용액으로부터
재생된 HKUST-1
손상된 HKUST-1
초기상태 HKUST-1
5
10
15
20
25
30
2θ (°)

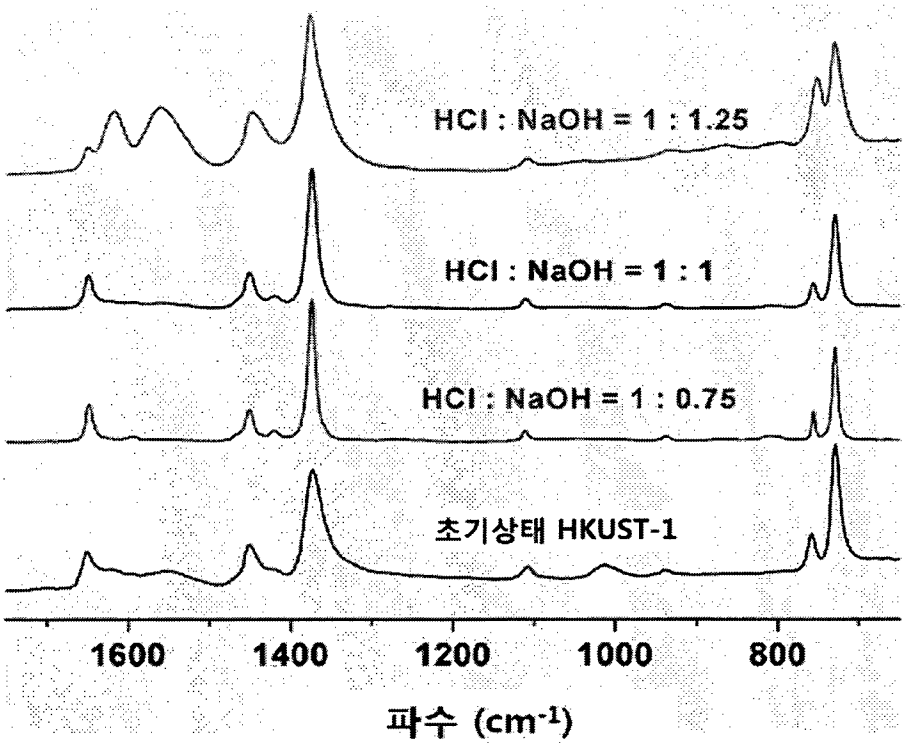
【도 8】


염산 함유 용액으로부터
재생된 HKUST-1
질산 함유 용액으로부터
재생된 HKUST-1
손상된 HKUST-1
초기상태 HKUST-1
1600
1400
1200
1000
800
파수 (cm-1)

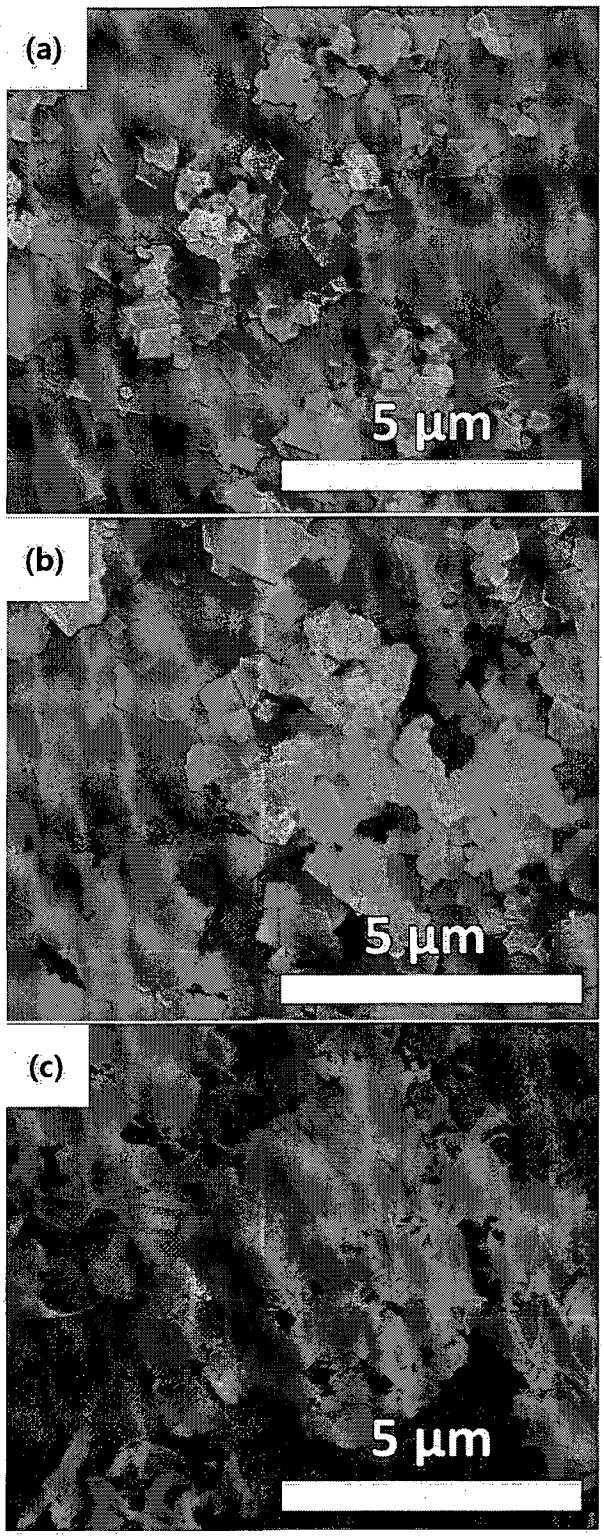
【도 9】


흡착된 양 (cm3/g) STP
500
400
300
200
100
0
초기상태 HKUST-1
손상된 HKUST-1
질산 함유 용액으로부터 재생된 HKUST-1
염산 함유 용액으로부터 재생된 HKUST-1
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
P / P0

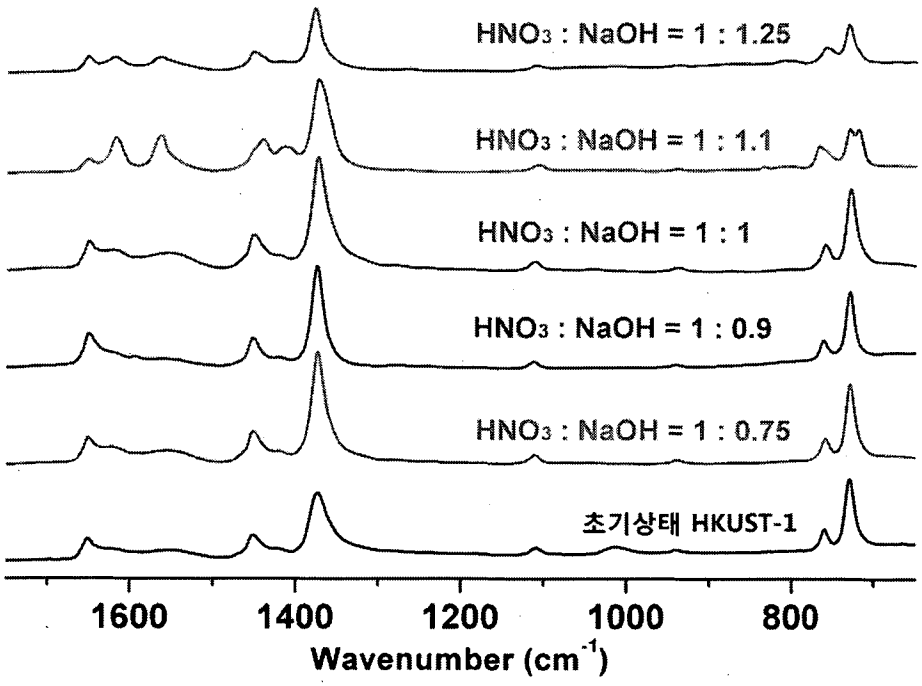
【도 10】


HCl : NaOH = 1 : 1.25
HCl : NaOH = 1 : 1
HCl : NaOH = 1 : 0.75
초기상태 HKUST-1
1600
1400
1200
1000
800
파수 (cm-1)

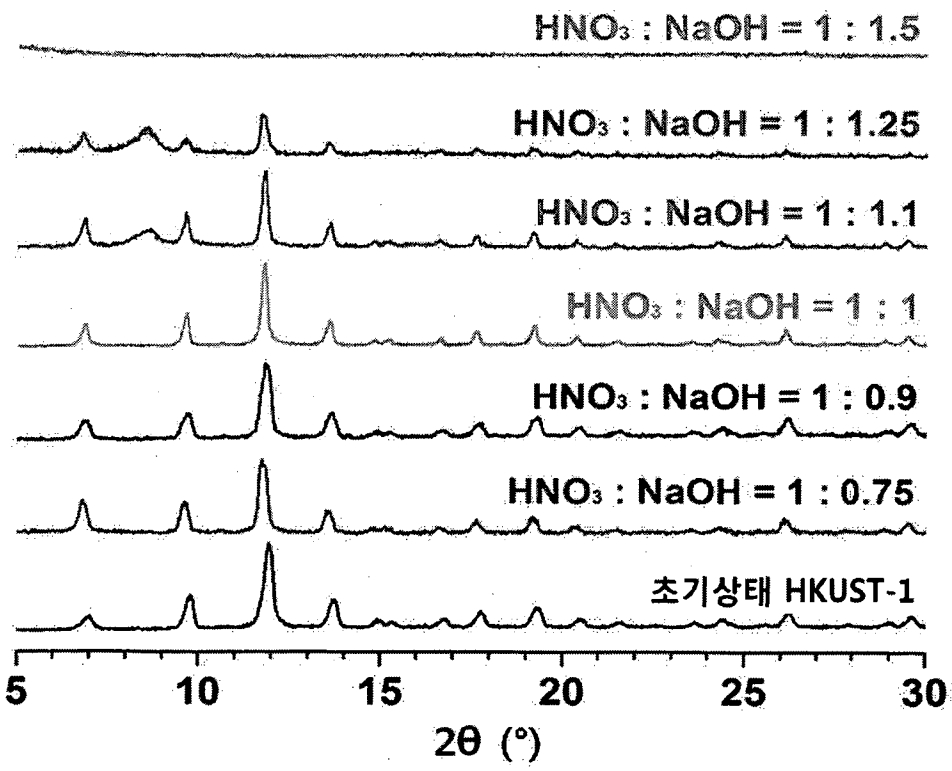
【도 11】



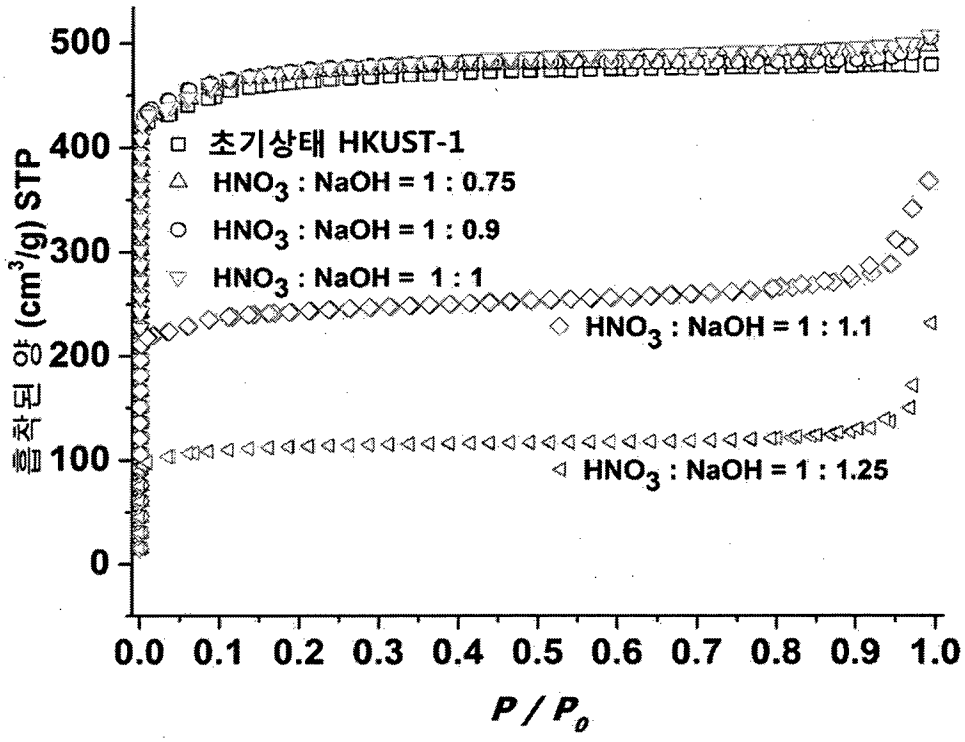
【도 12】


HNO3 : NaOH = 1 : 1.25
HNO3 : NaOH = 1 : 1.1
HNO3 : NaOH = 1 : 1
HNO3 : NaOH = 1 : 0.9
HNO3 : NaOH = 1 : 0.75
초기상태 HKUST-1
1600
1400
1200
1000
800
Wavenumber (cm-1)

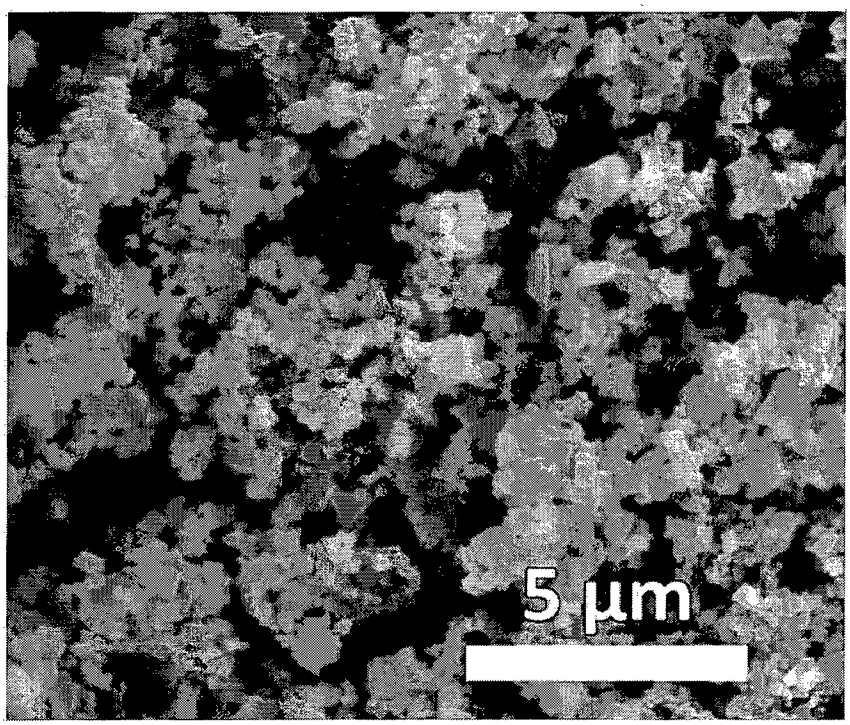
【도 13】


HNO3 : NaOH = 1 : 1.5
HNO3 : NaOH = 1 : 1.25
HNO3 : NaOH = 1 : 1.1
HNO3 : NaOH = 1 : 1
HNO3 : NaOH = 1 : 0.9
HNO3 : NaOH = 1 : 0.75
초기상태 HKUST-1
5
10
15
20
25
30
2θ (°)

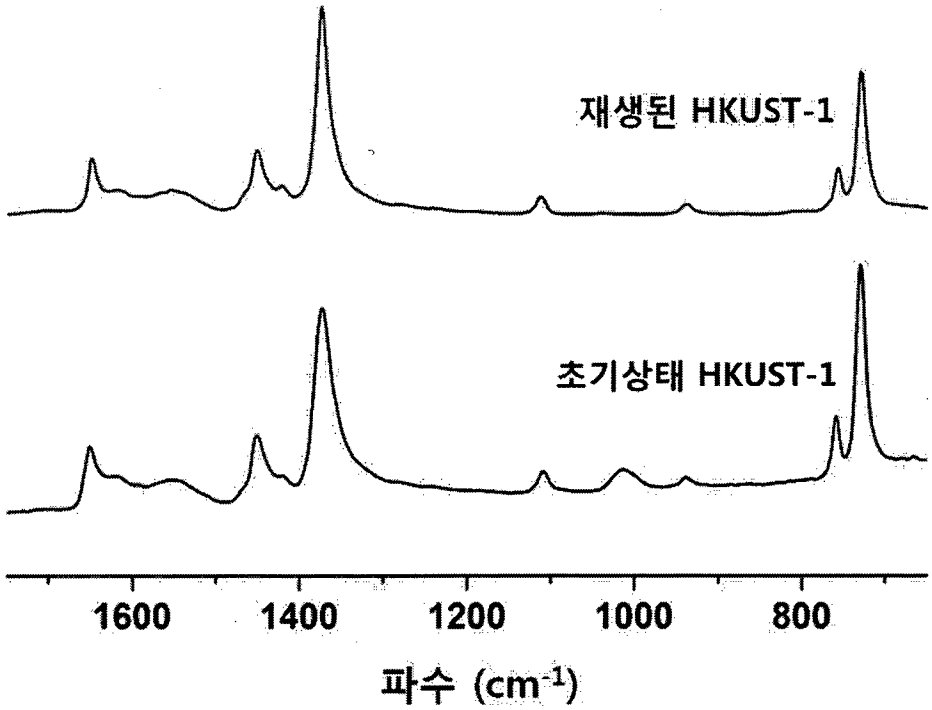
【도 14】


500
400
300
200
100
0
흡착된 양 (cm³/g) STP
초기상태 HKUST-1
HNO3 : NaOH = 1 : 0.75
HNO3 : NaOH = 1 : 0.9
HNO3 : NaOH = 1 : 1
HNO3 : NaOH = 1 : 1.1
HNO3 : NaOH = 1 : 1.25
0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0
P / P0

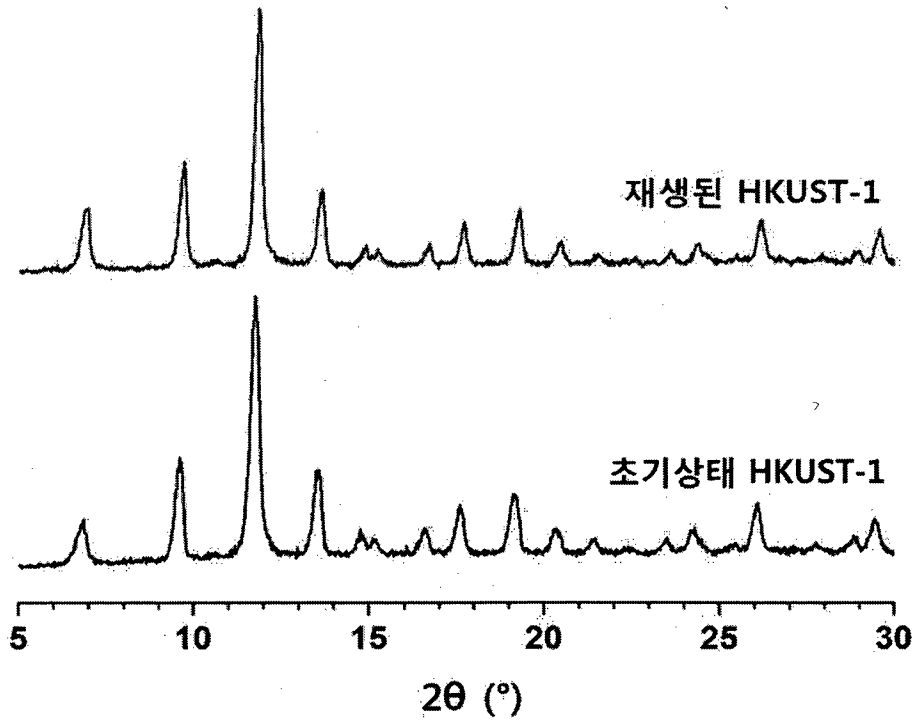
【도 15】


5 μm

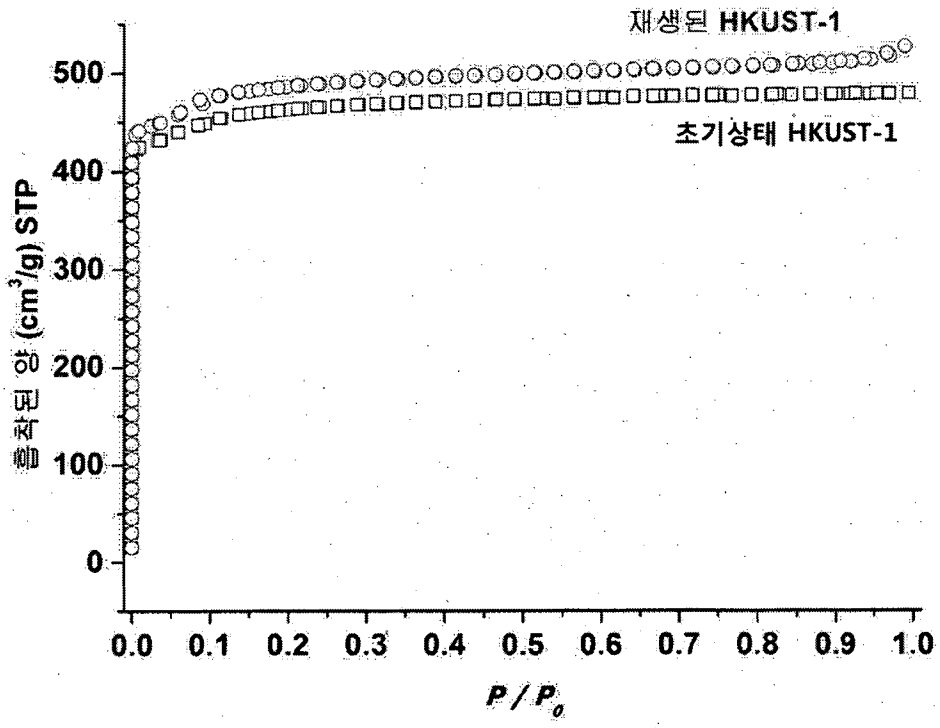
【도 16】


재생된 HKUST-1
초기상태 HKUST-1
1600
1400
1200
1000
800
파수 (cm-1)

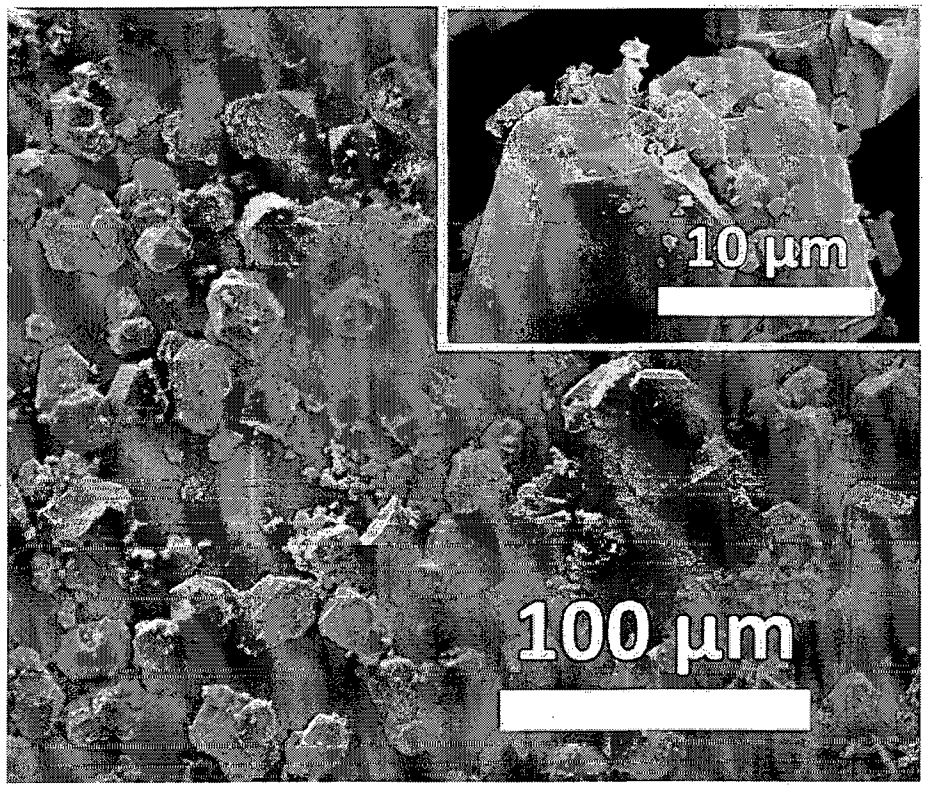
【도 17】


재생된 HKUST-1
초기상태 HKUST-1
5
10
15
20
25
30
2θ (°)

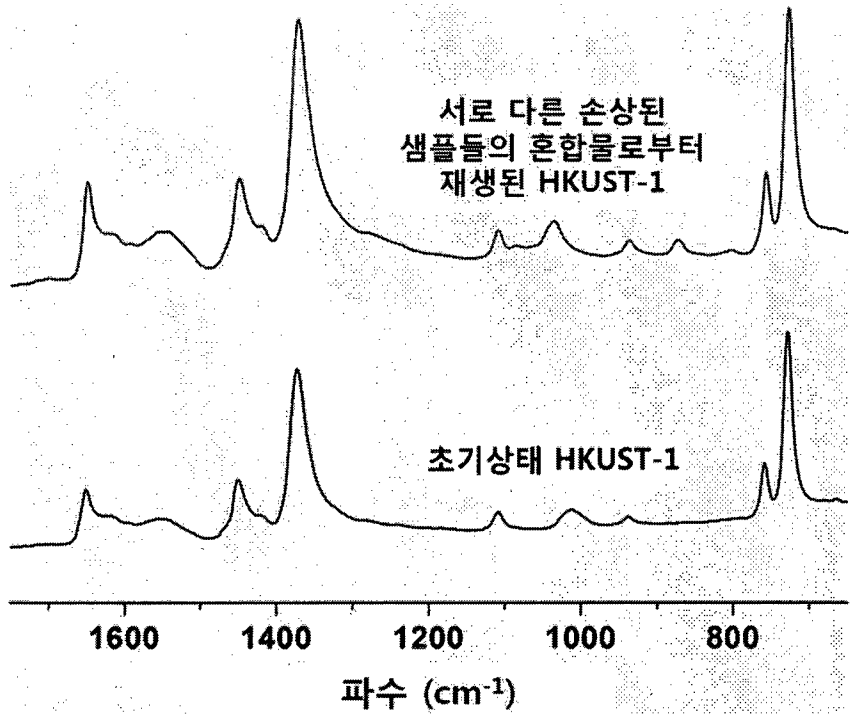
【도 18】


재생된 HKUST-1
초기상태 HKUST-1
흡착된 양 (cm³/g) STP
0
100
200
300
400
500
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
P / P0

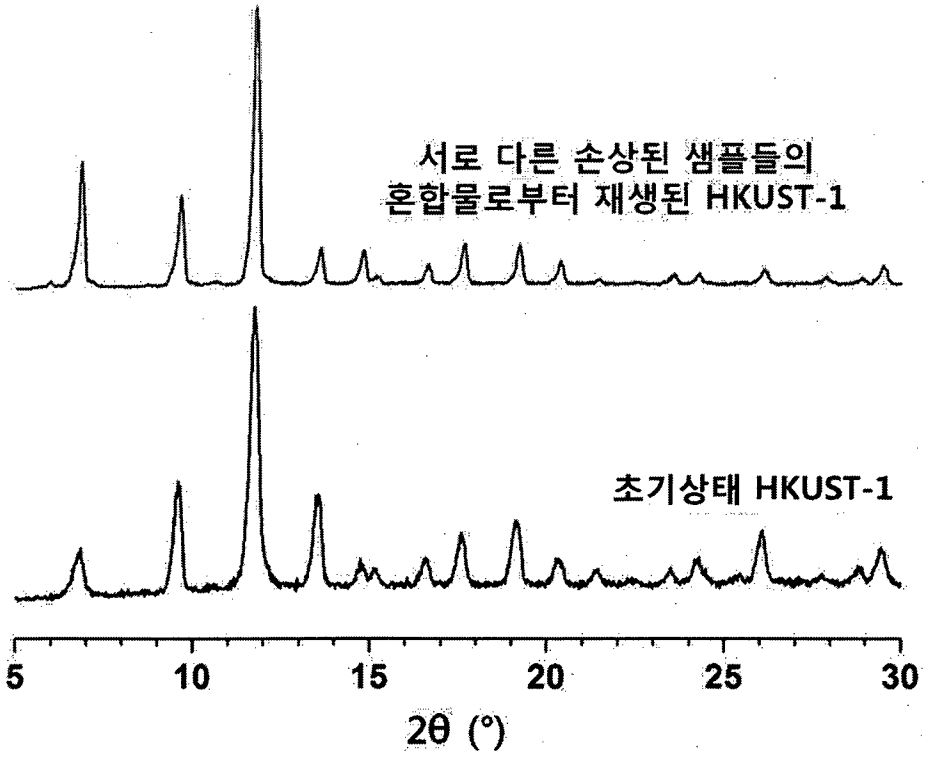
【도 19】


10 μm
100 μm

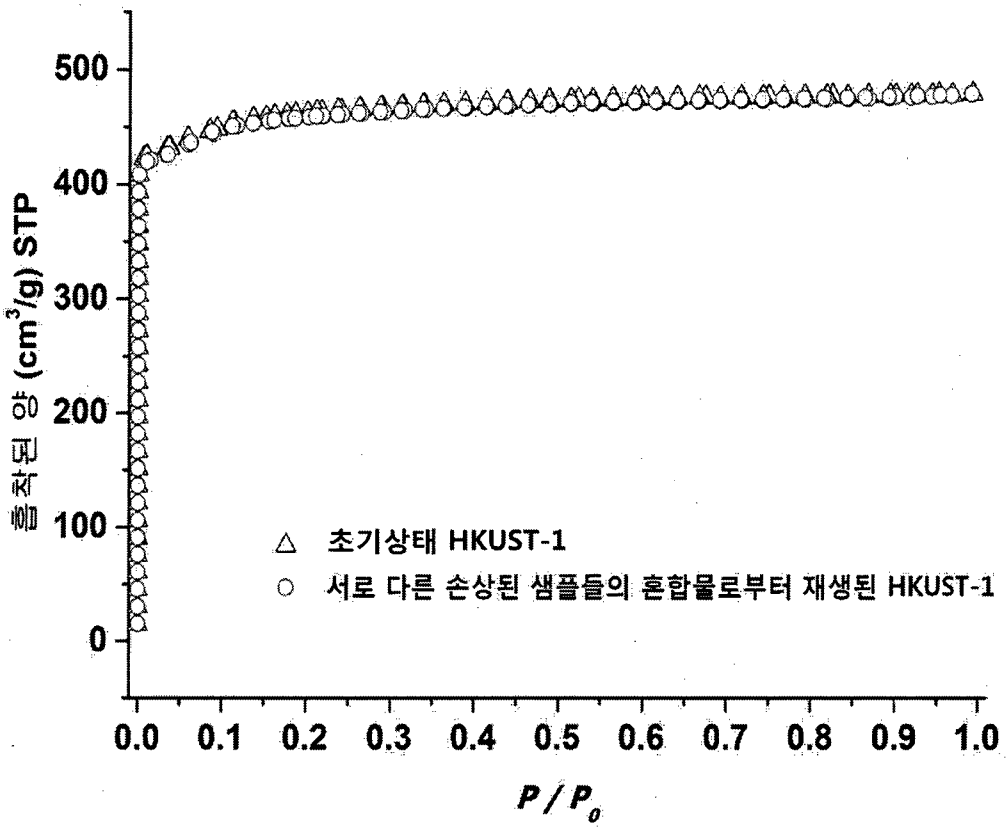
【도 20】


서로 다른 손상된
샘플들의 혼합물로부터
재생된 HKUST-1
초기상태 HKUST-1
1600
1400
1200
1000
800
파수 (cm-1)

【도 21】


서로 다른 손상된 샘플들의
혼합물로부터 재생된 HKUST-1
초기상태 HKUST-1
5
10
15
20
25
30
2θ (°)

【도 22】


흡착된 양 (cm^3/g) STP
500
400
300
200
100
0
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
P/P_0
△ 초기상태 HKUST-1
○ 서로 다른 손상된 샘플들의 혼합물로부터 재생된 HKUST-1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/007510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 20/30(2006.01)i, B01J 20/22(2006.01)i, B01J 38/60(2006.01)i, B01J 38/66(2006.01)i, B01J 31/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 20/30; B01J 20/22; B01J 38/60; B01J 38/66; B01J 31/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: metal-organic framework, MOF, reproduction method, acid treatment, amide processing, base processing, solvo-thermal reaction, diethylformamide, dimethylformamide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MAJANO, Gerardo et al., "Solvent-mediated Reconstruction of the Metal-organic Framework HKUST-1 (Cu3(BTC)2)", Advanced Functional Materials, 2014, vol. 24, no. 25, pages 3855-3865 See abstract; and figure 1.	1-15
A	SUN, Xuejiao et al., "A Novel Mechanochemical Method for Reconstructing the Moisture-degraded HKUST-1", Chemical Communications, 2015, vol. 51, no. 54, pages 10835-10838 (Published online: 27 May 2015) See page 10835, right column, lines 19-22; and figure 1.	1-15
A	BLANCO-BRIEVA, G. et al., "Thermal Regeneration of the Metal Organic Frameworks Used in the Adsorption of Refractory Organosulfur Compounds from Liquid Fuels," Fuel, 2013, vol. 105, pages 459-465 See abstract; and page 464, right column, line 50-page 465, left column, line 21.	1-15
A	YE, Sheng et al., "Post-combustion CO2 Capture with the HKUST-1 and MIL-101(Cr) Metal-organic Frameworks: Adsorption, Separation and Regeneration Investigations", Microporous and Mesoporous Materials, 2013, vol. 179, pages 191-197 See abstract; and page 196, right column, line 7-page 197, left column, line 4.	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 OCTOBER 2016 (10.10.2016)	**10 OCTOBER 2016 (10.10.2016)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/007510

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RAGANATI, F. et al., "CO2 Capture Performance of HKUST-1 in a Sound Assisted Fluidized Bed", Chemical Engineering Journal, 2014, vol. 239, pages 75-86 See abstract; and page 84, right column, line 16-page 85, left column, line 10.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/007510

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
NONE			

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2016/007510

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 20/30(2006.01)i, B01J 20/22(2006.01)i, B01J 38/60(2006.01)i, B01J 38/66(2006.01)i, B01J 31/16(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 20/30; B01J 20/22; B01J 38/60; B01J 38/66; B01J 31/16

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 금속-유기 골격체, MOF, 재생방법, 산처리, 아미드 처리, 염기 처리, 용매열 반응, 디에틸포름아미드, 디메틸포름아미드

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	MAJANO, GERARDO 등, "Solvent-mediated reconstruction of the metal-organic framework HKUST-1 (Cu3(BTC)2)," Advanced Functional Materials, 2014년, 24권, 25호, 페이지 3855-3865 요약; 및 도면 1 참조.	1-15
A	SUN, XUEJIAO 등, "A novel mechanochemical method for reconstructing the moisture-degraded HKUST-1," Chemical Communications, 2015년, 51권, 54호, 페이지 10835-10838 (온라인 공개: 2015.05.27) 페이지 10835, 오른쪽 컬럼, 라인 19-22; 및 도면 1 참조.	1-15
A	BLANCO-BRIEVA, G. 등, "Thermal regeneration of the metal organic frameworks used in the adsorption of refractory organosulfur compounds from liquid fuels," Fuel, 2013년, 105권, 페이지 459-465 요약; 및 페이지 464, 오른쪽 컬럼, 라인 50 - 페이지 465, 왼쪽 컬럼, 라인 21 참조.	1-15
A	YE, SHENG 등, "Post-combustion CO2 capture with the HKUST-1 and MIL-101(Cr) metal-organic frameworks: Adsorption, separation and regeneration investigations," Microporous and Mesoporous Materials, 2013년, 179권, 페이지 191-197 요약; 및 페이지 196, 오른쪽 컬럼, 라인 7 - 페이지 197, 왼쪽 컬럼, 라인 4 참조.	1-15

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2016년 10월 10일 (10.10.2016)	2016년 10월 10일 (10.10.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
조한솔
전화번호 +82-42-481-5580

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2016/007510

C (계속). 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	RAGANATI, F. 등, "CO2 capture performance of HKUST-1 in a sound assisted fluidized bed," Chemical Engineering Journal, 2014년, 239권, 페이지 75-86 요약; 및 페이지 84, 오른쪽 컬럼, 라인 16 - 페이지 85, 왼쪽 컬럼, 라인 10 참조.	1-15

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/007510

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일

없음