(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0008189
(43) 공개일자 2025년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/00 (2024.01) *C07F 11/00* (2024.01)
H01M 8/10 (2016.01) *H01M 8/1016* (2016.01)
(52) CPC특허분류
C07F 7/003 (2018.08)
C07F 11/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0088143
(22) 출원일자 2023년07월07일
심사청구일자 2023년07월07일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
나명수
울산 울주군 언양읍 유니스트길 50
샤르마 아미토시
울산 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종석

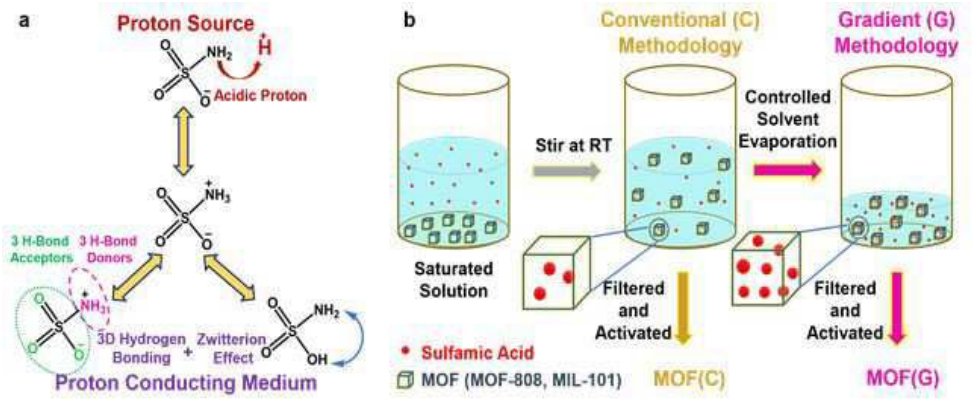
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체, 이를 제조하기 위한 손님분자 도입법을 통한 제조방법 및 손님분자 농도경사 도입법을 통한 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체, 이를 제조하기 위한 손님분자 도입법을 통한 제조방법 및 손님분자 농도경사 도입법을 통한 제조방법에 관한 것으로, 보다 자세하게는 수소이온 전도성이 우수한 암모늄이온 작용기와 술폰산이온 작용기를 동시에 포함하고 있는 양쪽성 이온 물질인 설파믹산을 금속-유기 골격체의 나노 기공 내부에 손님분자로 도입하여 초수소이온 전도성을 나타내는 금속-유기 골격체와 이를 제조하기 위한 손님분자 도입법을 통한 제조방법 및 더 많은 설파믹산을 나노 기공 내부에 도입할 수 있는 새로운 손님분자 도입법인 손님분자 농도경사 도입법을 통한 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 8/1016 (2013.01)
H01M 2008/1095 (2013.01)
Y02E 60/50 (2020.08)
(72) 발명자
임재웅
울산 울주군 언양읍 유니스트길 50
이성환
울산 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711188309
과제번호	2022R1A2C2005339
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	계층 다공성 금속-유기 골격체의 제조 및 응용
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF); 및

상기 금속-유기 골격체의 나노 기공 내부에 손님분자로 도입된 설파믹산(sulfamic acid);을 포함하는, 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체는,

MOF-808 및 MIL-101로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 MOF-808은,

하기 [화학식 1]로 표시되는 것을 특징으로 하는, 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체.

[화학식 1]

$Zr_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(BTC)_2(X^-)_6(H_2O)_y$

상기 [화학식 1]에서 상기 X는 포르메테이트, 수산화이온, 아미노술폰산으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 음이온이며,

상기 y는 $0 \leq y \leq 6$로서 상기 X의 배위환경에 따라 결정되는 것이다.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 MIL-101은,

하기 [화학식 2]로 표시되는 것을 특징으로 하는, 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체.

[화학식 2]

$Cr_3(\mu_3\text{-}O)(BDC)_3(H_2O)_2(OH)$

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 설파믹산은,

산성도가 0.8 내지 1.2 pK_a인 것을 특징으로 하는, 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 설파믹산은,

양성자 주개인 암모늄이온 작용기($-NH_3^+$); 및

양성자 받개인 술폰산이온 작용기($-SO_3^-$);를 포함하는 양쪽성 이온 물질인 것을 특징으로 하는, 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체는,

80 내지 90 ℃ 및 92 내지 99 %의 상대습도에서 2.0×10^{-1} 내지 3.5×10^{-1} S/cm의 수소이온 전도도를 갖는 것을 특징으로 하는, 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체는,

산성도가 -0.2 내지 2.8 pK_a인 것을 특징으로 하는, 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 따른 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체.를 포함하는 연료전지 양성자 분리막.

청구항 10

손님분자인 설파믹산을 메탄올 용액에 용해시켜 포화용액을 제조하는 단계;

상기 포화용액에 금속-유기 골격체(MOF)을 첨가하는 단계;

상기 금속-유기 골격체가 첨가된 포화용액을 교반하여 현탁액을 제조하는 단계;

상기 현탁액 중 침전물을 여과한 후 진공상태에서 활성화시키는 단계; 및

상기 활성화시키는 단계를 통해 활성화된 상기 금속-유기 골격체의 나노 기공 내부에 상기 손님분자인 설파믹산이 도입된 전도성 금속-유기 골격체를 수득하는 단계;를 포함하는, 손님분자 도입법을 통한 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 제조방법에 따라 제조된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체는,

상기 금속-유기 골격체 나노 기공 부피 100 % 대비 상기 설파믹산이 30 내지 50 % 도입된 것을 특징으로 하는, 손님분자 도입법을 통한 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체 제조방법.

청구항 12

손님분자인 설파믹산을 메탄올 용액에 용해시켜 포화용액을 제조하는 단계;

상기 포화용액에 금속-유기 골격체(MOF)을 첨가하는 단계;

상기 금속-유기 골격체가 첨가된 포화용액을 교반하여 현탁액을 제조하는 단계;

상기 현탁액의 메탄올을 증발시키는 단계;

상기 증발 후 남은 반응액 중 침전물을 여과한 후 진공상태에서 활성화시키는 단계; 및

상기 활성화시키는 단계를 통해 활성화된 상기 금속-유기 골격체의 나노 기공 내부에 상기 손님분자인 설파믹산이 도입된 전도성 금속-유기 골격체를 수득하는 단계;를 포함하는, 손님분자 농도경사 도입법을 통한 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 현탁액의 메탄올을 증발시키는 단계는,

40 내지 60 ℃에서 16 내지 24시간 동안 포화용액의 65 내지 85 %를 증발시키는 것을 특징으로 하는, 손님분자 농도경사 도입법을 통한 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체 제조방법.

청구항 14

제 12항에 있어서,

상기 현탁액을 여과한 후 진공상태에서 활성화시키는 단계는,

70 내지 110 ℃에서 상기 침전물을 가열하는 단계;를 포함하며,

상기 가열하는 단계에서는, 한자리 배위된 상기 침전물 내에 포함된 상기 손님분자인 설파믹산의 음이온이 두자리 배위로 바뀌는 것을 특징으로 하는, 손님분자 농도경사 도입법을 통한 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체 제조방법.

청구항 15

제 12항에 있어서,

상기 제조방법에 따라 제조된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체는,

상기 금속-유기 골격체 나노 기공 부피 100 % 대비 상기 설파믹산이 70 내지 90 % 도입된 것을 특징으로 하는, 손님분자 농도경사 도입법을 통한 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체 제조방법.

청구항 16

제 12항에 있어서,

상기 제조방법에 따라 제조된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체는,

80 내지 90 ℃ 및 92 내지 99 %의 상대습도에서 2.0×10^{-1} 내지 3.5×10^{-1} S/cm의 수소이온 전도도를 갖는 것을 특징으로 하는, 손님분자 농도경사 도입법을 통한 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체, 이를 제조하기 위한 손님분자 도입법을 통한 제조방법 및 손님분자 농도경사 도입법을 통한 제조방법에 관한 것으로, 보다 자세하게는 수소이온 전도성이 우수한 암모늄이온 작용기와 술폰산이온 작용기를 동시에 포함하고 있는 양쪽성 이온 물질인 설파믹산을 금속-유기 골격체의 나노 기공 내부에 손님분자로 도입하여 초수소이온 전도성을 나타내는 금속-유기 골격체와 이를 제조하기 위한 손님분자 도입법을 통한 제조방법 및 더 많은 설파믹산을 나노 기공 내부에 도입할 수 있는 새로운 손님분자 도입법인 손님분자 농도경사 도입법을 통한 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 고효율 및 친환경적 특성으로 인해 미래 에너지 공급원으로 주목받고 있는 양성자 교환막 연료전지(PEMFC)은 더 높은 효율을 달성하는 것이 가장 중요한 과제이다. 이를 위해 다양한 구조의 높은 다공성, 결정화도 및 다양한 기능과 같은 유망한 특성으로 인해 양성자 교환막의 유망한 후보로 금속-유기 골격체가 주목받았으며, 금속-유기 골격체 내에서 높은 양성자 전도성을 달성하기 위한 연구가 진행되고 있다.

[0004] 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF)는 금속 클로스터(cluster)와 유기 리간드의 배위결합으로 이루어진 결정질 다공성 물질로, 구조 내 기공을 통해 손님(guest) 분자의 도입이 가능하다. 상기와 같이 도입된 손님분자를 활용하여 이온 전도성 물질, 촉매, 기체 분리 등 여러 응용 분야에 적용이 가능하다.

[0005] 특히, MOF는 산성 물질, 이미다졸, 이온성 액체 등과 같은 다양한 손님 분자를 기공 내부에 도입 가능하여 높은 수소이온 전도성을 가질 수 있어 연료전지 고체 전해질로서 주목을 받고 있다.

[0006] 일반적으로 MOF의 기공 내부에 손님분자를 도입하기 위해 포화용액에 MOF를 담체는 방식을 주로 사용하였으나, 이는 MOF 기공에 손님분자의 양은 증가하고 용액에 손님분자의 양이 감소하다가 평형 상태에 이르게 되면 MOF의 기공에 손님분자의 양이 더 이상 증가하지 않고 동시에 용매도 같이 남아 있게 된다.

[0007] 10^{-1} S/cm의 수소이온 전도도를 나타내는 초수소이온 전도성 MOF를 개발하기 위해서는 기공 내부에 손님분자로 강산성 물질의 도입이 필수적이었다. 그러나 강산성 손님분자를 MOF에 도입하기 위해서는 구조적으로 산성에 안정한 물질에만 도입이 가능해 제한된 MOF에서만 적용될 수 있었다.

[0008] 상기와 같은 한계로 인해, 초수소이온 전도성 물질을 개발하기 위해서는 다양한 MOF에 도입이 가능한 새로운 손님분자의 개발 및 상기 손님분자를 기공 내부에 최대한 많은 개수를 도입 가능한 새로운 개발 및 제조방법이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해, 본 발명은 양쪽성 이온 물질인 설파믹산이 금속-유기 골격체 내부 기공에 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체를 제공하고자 한다.

[0011] 또한, 본 발명의 목적은 손님분자 도입법을 통해 설파믹산이 금속-유기 골격체 내부 기공에 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0012] 또한, 본 발명의 목적은 금속-유기 골격체 내부 기공에 도입될 수 있는 손님분자의 개수를 증가시킬 수 있는 손님분자 농도경사 도입법을 통한 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체 제조방법을 제공하고자 한다.

[0013] 또한, 본 발명의 목적은 적당한 산성도를 지니면서 광범위한 수소 결합이 가능한 설파믹산이 도입된 금속-유기 골격체를 제공하고자 한다.

[0014] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체, 이를 제조하기 위한 손님분자 도입법을 통한 제조방법 및 손님분자 농도경사 도입법을 통한 제조방법을 제공한다.

[0017] 본 발명은 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF); 및 상기 금속-유기 골격체의 나노 기공 내부에 손님분자로 도입된 설파믹산(sulfamic acid);을 포함하는, 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체를 제공한다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 금속-유기 골격체는, MOF-808 및 MIL-101로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명에 있어서, 상기 MOF-808은, 하기 [화학식 1]로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0020] [화학식 1]

[0021] $Zr_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(BTC)_2(X^-)_6(H_2O)_y$

[0022] 상기 [화학식 1]에서 상기 X는 포르메테이트, 수산화이온, 아미노술폰산으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 음이온이며,

[0023] 상기 y는 $0 \leq y \leq 6$로서 상기 X의 배위환경에 따라 결정되는 것이다.

[0024] 본 발명에 있어서, 상기 MIL-101은, 하기 [화학식 2]로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0025] [화학식 2]

[0026] $Cr_3(\mu_3\text{-}O)(BDC)_3(H_2O)_2(OH)$

[0027] 본 발명에 있어서, 상기 설파믹산은, 산성도가 0.8 내지 1.2 pK_a인 것을 특징으로 한다.

[0028] 본 발명에 있어서, 상기 설파믹산은, 양성자 주개인 암모늄이온 작용기($-NH_3^+$); 및 양성자 받개인 술폰산이온 작용기($-SO_3^-$);를 포함하는 양쪽성 이온 물질인 것을 특징으로 한다.

[0029] 본 발명에 있어서, 상기 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체는, 80 내지 90 ℃ 및 92 내지 99 %의 상대습도에서 2.0×10^{-1} 내지 3.5×10^{-1} S/cm의 수소이온 전도도를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0030] 본 발명에 있어서, 상기 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체는, 산성도가 -0.2 내지 2.8 pK_a인 것을 특징으로 한다.

[0031] 본 발명은 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체를 포함하는 연료전지 양성자 분리막을 제공한다.

[0032] 본 발명은 손님분자인 설파믹산을 메탄올 용액에 용해시켜 포화용액을 제조하는 단계; 상기 포화용액에 금속-유

기 골격체(MOF)을 첨가하는 단계; 상기 금속-유기 골격체가 첨가된 포화용액을 교반하여 현탁액을 제조하는 단계; 상기 현탁액 중 침전물을 여과한 후 진공상태에서 활성화시키는 단계; 및 상기 활성화시키는 단계를 통해 활성화된 상기 금속-유기 골격체의 나노 기공 내부에 상기 손님분자인 설파믹산이 도입된 전도성 금속-유기 골격체를 수득하는 단계;를 포함하는, 손님분자 도입법을 통한 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체 제조방법을 제공한다.

[0033] 본 발명에 있어서, 상기 제조방법에 따라 제조된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체는, 상기 금속-유기 골격체 나노 기공 부피 100 % 대비 상기 설파믹산이 30 내지 50 % 도입된 것을 특징으로 한다.

[0034] 본 발명은 손님분자인 설파믹산을 메탄올 용액에 용해시켜 포화용액을 제조하는 단계; 상기 포화용액에 금속-유기 골격체(MOF)을 첨가하는 단계; 상기 금속-유기 골격체가 첨가된 포화용액을 교반하여 현탁액을 제조하는 단계; 상기 현탁액의 메탄올을 증발시키는 단계; 상기 증발 후 남은 반응액 중 침전물을 여과한 후 진공상태에서 활성화시키는 단계; 및 상기 활성화시키는 단계를 통해 활성화된 상기 금속-유기 골격체의 나노 기공 내부에 상기 손님분자인 설파믹산이 도입된 전도성 금속-유기 골격체를 수득하는 단계;를 포함하는, 손님분자 농도경사 도입법을 통한 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체 제조방법을 제공한다.

[0035] 본 발명에 있어서, 상기 현탁액의 메탄올을 증발시키는 단계는, 40 내지 60 ℃에서 16 내지 24시간 동안 포화용액의 65 내지 85 %를 증발시키는 것을 특징으로 한다.

[0036] 본 발명에 있어서, 상기 현탁액을 여과한 후 진공상태에서 활성화시키는 단계는, 70 내지 110 ℃에서 상기 침전물을 가열하는 단계;를 포함하며, 상기 가열하는 단계에서는, 한자리 배위된 상기 침전물 내에 포함된 상기 손님분자인 설파믹산의 음이온이 두자리 배위로 바뀌는 것을 특징으로 한다.

[0037] 본 발명에 있어서, 상기 제조방법에 따라 제조된 금속-유기 골격체는,상기 금속-유기 골격체 나노 기공 부피 100 % 대비 상기 설파믹산이 70 내지 90 % 도입된 것을 특징으로 한다.

[0038] 본 발명에 있어서, 상기 제조방법에 따라 제조된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체는, 80 내지 90 ℃ 및 92 내지 99 %의 상대습도에서 2.0×10^{-1} 내지 3.5×10^{-1} S/cm의 수소이온 전도도를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0039] 상기 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체, 이를 제조하기 위한 손님분자 도입법을 통한 제조방법 및 손님분자 농도경사 도입법을 통한 제조방법에서 언급된 모든 사항은 모순되지 않는 한 동일하게 적용된다.

발명의 효과

[0041] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 양쪽성 이온 물질인 설파믹산이 금속-유기 골격체 내부 기공에 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체를 제공할 수 있다.

[0042] 또한, 본 발명은 손님분자 도입법을 통해 설파믹산을 금속-유기 골격체 내부 기공에 도입하는 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0043] 또한, 본 발명은 금속-유기 골격체 내부 기공에 도입될 수 있는 손님분자의 개수를 증가시킬 수 있는 손님분자 농도경사 도입법을 통한 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체 제조방법을 제공할 수 있다.

[0044] 또한, 본 발명은 적당한 산성도를 지니면서 광범위한 수소 결합이 가능한 설파믹산이 도입된 금속-유기 골격체를 제공할 수 있다.

[0045] 또한, 본 발명은 수소이온전도체, 기체 분리 및 촉매 등 다양한 분야에 적용할 수 있는 금속-유기 골격체 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명은 다양한 종류의 금속-유기 골격체에 적용 가능한 손님분자를 도입하는 방법이 적용된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명은 MOF-808 및 MIL-101에 적당한 산성을 가지는 손님분자인 양쪽이온성 설파믹산(HSA)을 포함하여 초수소이온 전도성을 가지는 금속-유기 골격체를 제공할 수 있다.

[0048] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0050] 도 1은 본 발명에 따른 (a) 양쪽성 이온 설파믹산(HSA)의 성질 및 (b) 손님분자 도입법 및 손님분자 농도경사 도입법을 통해 설파믹산 입자를 나노기공 내부로 도입한 MOF를 나타내는 모식도이다.

도 2는 본 발명에 따른 (A) MOF-808-OH, MOF-808(C,90V) 및 MOF-808(G,90V) 및 (B) MIL-101, MIL-101(C) 및 MIL-101(G) 분말의 X선 회절(PXRD) 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 (A)의 (a), (b) MOF-808-OH, (c), (d) MOF-808(C,90V) 및 (e), (f) MOF-808(G,90V) 및 (B)의 (a), (b) MIL-101, (c), (d) MIL-101(C) 및 (e), (f) MIL-101(G)의 주사현미경(SEM) 측정 결과를 나타낸 사진이다.

도 4는 본 발명에 따른 (A) MOF-808-OH, MOF-808(C,90V) 및 MOF-808(G,90V) 및 (B) MIL-101, MIL-101(C) 및 MIL-101(G)의 공기 조건에서의 열중량분석(TGA)를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 (A) MOF-808-OH, MOF-808(C,90V) 및 MOF-808(G,90V) (B) MIL-101, MIL-101(C) 및 MIL-101(G)의 질소 흡착 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 MOF-808-OH, MOF-808(C,90V), MOF-808(G,90V) 및 설파믹산 및 (B) MIL-101, MIL-101(C), MIL-101(G) 및 설파믹산의 적외선 분광법(FT-IR) 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 MOF-808(G,30V), MOF-808(G,30V,MW), MOF-808(G,90V) 및 MOF-808(G,90V,MW)의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 MOF-808(G,30V), MOF-808(G,30V,MW), MOF-808(G,90V) 및 MOF-808(G,90V,MW)의 X-선 광전자분광법 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명에 따른 (A) MOF-808-OH, MOF-808(C,90V) 및 MOF-808(G,90V) 및 (B) MIL-101, MIL-101(C) 및 MIL-101(G)의 수분 흡착 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명에 따른 MOF-808(G,90V)의 Hammett indicator 지시약을 통한 산도 특성 측정 결과를 나타낸 사진이다.

도 11은 본 발명에 따른 MOF-808(G,90V)의 85 ℃ 및 상대습도 98 %의 조건 하에서 수소이온 전도도 장기간 수명 평가를 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명에 따른 MOF-808(G,90V)의 임피던스 측정 후 PXRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명에 따른 MOF-808(G,90V)의 임피던스 측정 후 TGA를 나타낸 그래프이다.

도 14는 본 발명에 따른 MOF-808-OH 및 MOF-808-HSU의 PXRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 15는 본 발명에 따른 MOF-808-OH 및 MOF-808-HSU의 질소 흡착 곡선을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당하는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0052] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0053] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수

치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.

[0055] 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속 유기 골격체

[0056] 본 발명은 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속 유기 골격체에 관한 것이다.

[0057] 본 발명은 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF); 및 상기 금속-유기 골격체의 나노 기공 내부에 손님분자로 도입된 설파믹산(sulfamic acid);을 포함하는, 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체에 관한 것이다.

[0058] 본 발명에 있어서, 상기 금속-유기 골격체는, MOF-808 및 MIL-101로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0059] 본 발명에 있어서, 상기 MOF-808은, 하기 [화학식 1]로 표시되는 것일 수 있다.

[0060] [화학식 1]

[0061] $Zr_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(BTC)_2(X^-)_6(H_2O)_y$

[0062] 상기 [화학식 1]에서 상기 X는 포르메테이트, 수산화이온, 아미노술폰산으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 음이온이며, 상기 y는 $0 \leq y \leq 6$로서 상기 X의 배위환경에 따라 결정되는 것일 수 있다.

[0063] 상기 MOF-808은 $[Zr_6O_4(OH)_4]$ 금속 클러스터가 1,3,5-benzenetricarboxylate (BTC) 리간드를 통해 연결되어 ca. 11.8 Å의 육각형 포털(portal) 및 ca. 18.4 Å의 내부 기공 직경을 가진 아다만테인(adamantane)과 유사한 형태의 케이지를 형성하는 (3,6)-c **spn** 형상을 나타내는 3D MOF인 것으로, 높은 다공성을 나타내는 것일 수 있다.

[0064] 또한, 상기 MOF-808은 잠재적으로 배위 리간드인 손님분자에 최대 12개의 금속 결합 부위를 제공하여 6개의 포르메이트($HCOO^-$) 이온을 교환할 수 있는 것으로, 손님 분자를 금속 이온에 결착된 형태 또는 자유 캡슐화된 형태로 캡슐화할 수 있는 것일 수 있다.

[0065] 본 발명에 있어서, 상기 MIL-101은, 하기 [화학식 2]로 표시되는 것일 수 있다.

[0066] [화학식 2]

[0067] $Cr_3(\mu_3\text{-}O)(BDC)_3(H_2O)_2(OH)$

[0068] 본 발명에 있어서, 상기 설파믹산은, 산성도가 0.8 내지 1.2 pK_a인 것일 수 있으며, 바람직하게는 0.9 내지 1.1 pK_a인 것일 수 있다. 상기 설파믹산은 산도가 아주 크지 않지만 광범위한 수소 결합이 가능한 것일 수 있다. 상기와 같이 적당한(moderate) 산성도로 인해 다양한 금속-유기 골격체에서 높은 양성자 전도도를 달성하기 위한 양성자 공급원으로 사용될 수 있으며, 상기 MOF에서 초수소이온 전도성을 나타내게 하는 것일 수 있다.

[0069] 본 발명에 있어서, 상기 설파믹산은, 양성자 주개인 암모늄이온 작용기($-NH_3^+$); 및 양성자 받개인 술폰산이온 작용기($-SO_3^-$);를 포함하는 양쪽성 이온 물질인 것일 수 있다. 상기 설파믹산은 상기 금속-유기 골격체 내부에 손님분자로 도입하여 광범위한 수소 결합 능력과 양쪽성 이온 효과로 인해 양성자 공급원일 뿐만 아니라 양성자 전도 매체 역할을 하는 것일 수 있다. 상기 설파믹산의 수소 결합 상호작용은 효율적인 양성자 수송을 위한 3차원(3D)의 광범위한 수소 결합 배열을 형성할 수 있는 것일 수 있다.

[0070] 본 발명에 있어서, 상기 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체는, 80 내지 90 ℃ 및 92 내지 99 %의 상대습도에서 2.0×10^{-1} 내지 3.5×10^{-1} S/cm의 수소이온 전도도를 갖는 것일 수 있다.

[0071] 본 발명에 있어서, 상기 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체는, 산성도가 -0.2 내지 2.8 pK_a인 것일 수 있다.

[0072] 상기 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체는 고온 다습한 조건에서도 장시간 동안 안정성이 유지되는 것일 수

있다.

[0073] 본 발명은 상기 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체를 포함하는 연료전지 양성자 분리막에 관한 것이다.

[0075] 손님분자 도입법을 통한 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속 유기 골격체 제조방법

[0076] 본 발명은 손님분자 도입법을 통한 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속 유기 골격체 제조방법에 관한 것이다.

[0077] 본 발명은 손님분자인 설파믹산을 메탄올 용액에 용해시켜 포화용액을 제조하는 단계; 상기 포화용액에 금속-유기 골격체(MOF)을 첨가하는 단계; 상기 금속-유기 골격체가 첨가된 포화용액을 교반하여 현탁액을 제조하는 단계; 상기 현탁액 중 침전물을 여과한 후 진공상태에서 활성화시키는 단계; 및 상기 활성화시키는 단계를 통해 활성화된 상기 금속-유기 골격체의 나노 기공 내부에 상기 손님분자인 설파믹산이 도입된 전도성 금속-유기 골격체를 수득하는 단계;를 포함하는, 손님분자 도입법을 통한 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속 유기 골격체 제조방법에 관한 것이다.

[0078] 상기 제조방법은 상기 포화용액의 손님분자인 상기 설파믹산이 상기 금속-유기 골격체의 기공으로 이동하고, 후속 여과로 인해 상기 설파믹산이 캡슐화된 금속-유기 골격체를 제조하는 것일 수 있다.

[0079] 본 발명에 있어서, 상기 제조방법에 따라 제조된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체는, 상기 금속-유기 골격체 나노 기공 부피 100 % 대비 상기 설파믹산이 30 내지 50 % 도입된 것일 수 있다. 상기 제조방법에 따라 제조된 금속-유기 골격체는 손님분자의 도입양이 제한된 것일 수 있다.

[0080] 본 발명에 있어서, 상기 금속-유기 골격체(MOF)을 첨가하는 단계의 상기 금속-유기 골격체는 MOF-808 및 MIL-101로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있으며, 상기 제조방법에 따라 제조된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체는, 4.5HSA-MOF-808-(bSA)$_2$ 및 3HSA-MIL-101로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

[0082] 새로운 손님분자 농도경사 도입법을 통한 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속 유기 골격체 제조방법

[0083] 본 발명은 새로운 손님분자 농도경사 도입법을 통한 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속 유기 골격체 제조방법에 관한 것이다.

[0084] 본 발명은 손님분자인 설파믹산을 메탄올 용액에 용해시켜 포화용액을 제조하는 단계; 상기 포화용액에 금속-유기 골격체(MOF)을 첨가하는 단계; 상기 금속-유기 골격체가 첨가된 포화용액을 교반하여 현탁액을 제조하는 단계; 상기 현탁액의 메탄올을 증발시키는 단계; 상기 증발 후 남은 반응액 중 침전물을 여과한 후 진공상태에서 활성화시키는 단계; 및 상기 활성화시키는 단계를 통해 활성화된 상기 금속-유기 골격체의 나노 기공 내부에 상기 손님분자인 설파믹산이 도입된 전도성 금속-유기 골격체를 수득하는 단계;를 포함하는, 손님분자 농도경사 도입법을 통한 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체 제조방법에 관한 것이다.

[0085] 상기 제조방법은 종래의 금속-유기 골격체 기공 내 게스트 분자의 최대 부하를 허용하지 않는 한계를 극복할 수 있는 것으로, 금속-유기 골격체의 기공 내 손님분자의 최대량을 캡슐화하기 위한 지속 농도 구배 방법인 새로운 손님분자 농도경사 도입방법에 의한 제조방법인 것일 수 있다.

[0086] 본 발명에 있어서, 상기 현탁액을 증발시키는 단계는, 40 내지 60 ℃에서 16 내지 24시간 동안 현탁액의 65 내지 85 %를 증발시키는 것일 수 있다.

[0087] 본 발명에 있어서, 상기 현탁액을 여과한 후 진공상태에서 활성화시키는 단계는, 70 내지 110 ℃에서 상기 침전물을 가열하는 단계;를 포함하며, 상기 가열하는 단계에서는, 한자리 배위된 상기 침전물 내에 포함된 상기 손님분자인 설파믹산의 음이온이 두자리 배위로 바뀌는 것일 수 있다.

[0088] 본 발명에 있어서, 상기 제조방법에 따라 제조된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체는, 상기 금속-유기 골격체 나노 기공 부피 100 % 대비 상기 설파믹산이 70 내지 90 % 도입된 것일 수 있다. 상기와 같은 제조방법으로 제조된 상기 금속-유기 골격체는 많은 양의 상기 손님분자가 상기 금속-유기 골격체 내부에 도입하는 것일 수

있다.

[0089] 본 발명에 있어서, 상기 제조방법에 따라 제조된 설파믹산이 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체는, 80 내지 90 ℃ 및 92 내지 99 %의 상대습도에서 2.0×10^{-1} 내지 3.5×10^{-1} S/cm의 수소이온 전도도를 갖는 것일 수 있다. 상기 금속-유기 골격체는 고온 다습한 조건에서도 장시간 동안 수소이온 전도성이 유지되는 것일 수 있으며, 5 내지 10일 동안 안정성을 유지하는 것일 수 있다.

[0090] 본 발명에 있어서, 상기 금속-유기 골격체(MOF)을 첨가하는 단계의 상기 금속-유기 골격체는 MOF-808 및 MIL-101로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있으며, 상기 제조방법에 따라 제조된 설파믹산이 손님분자로 도입된 초수소이온 전도성 금속-유기 골격체는, 10HSA-MOF-808-(bSA)$_2$ 및 8HSA-MIL-101로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

[0091] 상기 10HSA-MOF-808-(bSA)$_2$는 상기 4.5HSA-MOF-808-(bSA)$_2$보다 1.6 내지 3.0배의 설파믹산을 손님분자로 도입한 것일 수 있으며, 상기 8HSA-MIL-101는 상기 3HSA-MIL-101보다 2.4 내지 2.8배의 설파믹산을 손님분자로 도입한 것일 수 있다.

[0093] 실시예

[0094] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.

[0095] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0097] **<제조예 1> MOF-808-OH 제조**

[0098] 9.00 mmol의 지르코늄 옥시클로라이드 8수화물(zirconium oxychloride octahydrate) 2.89 g 및 3.0 mmol의 1,3,5-벤젠트리카르복실산(1,3,5-benzenetricarboxylic acid) 0.63 g을 250 mL 유리 플라스크에 넣은 후 90 mL의 디메틸포름아미드(DMF)와 90 mL의 포름산(formic acid)을 첨가였다. 상기 용액을 10분 동안 음파 파쇄하여 현탁액을 형성하였다. 이후 상기 현탁액을 100 ℃에서 18시간 동안 가열한 후 생성된 흰색 침전물을 회수하여 DMF로 세척한 후, 메탄올에 2일 동안 3번 2차 세척하였다. 이후, 상기 생성물을 플라스크에 넣은 후 150 ℃에서 12시간 동안 진공 하에서 가열하여 MOF-808-OH를 수득하였다.

[0100] **<실시예 1-1> MOF-808(C,90V)**

[0101] 상기 제조예 1에서 제조된 MOF-808-OH 300 mg을 0.5 M의 설파믹산-메탄올 용액 20 mL에 첨가한 후 1일 동안 쉐이커에 보관하여 교반시켜 반응액을 제조하였다. 상기 반응액 중의 침전물을 여과하여 90 ℃에서 1일간 진공 하에서 가열하여 생성된 4.5HSA-MOF-808-(mSA)$_2$인 MOF-808(C,90V)를 수득하였다.

[0103] **<실시예 1-2> MOF-808(G,90V)**

[0104] 상기 제조예 1에서 제조된 MOF-808-OH 300 mg을 0.5 M 설파믹산-메탄올 용액 20 mL에 첨가한 후 1일 동안 쉐이커에 보관하여 교반시켜 반응액을 제조하였다. 상기 반응액을 45 ℃에서 18시간 동안 가열하여 약 17 mL의 메탄올을 증발시켰다. 상기 메탄올이 증발된 반응액 중의 침전물을 여과하여 90 ℃에서 1일간 진공 하에서 가열하여 생성된 10HSA-MOF-808-(bSA)$_2$인 MOF-808(G,90V)를 수득하였다.

[0106] **<비교예 1-1> MOF-808(C,30V)**

[0107] 상기 제조예 1에서 제조된 MOF-808-OH 300 mg을 0.5 M의 설파믹산-메탄올 용액 20 mL에 첨가한 후 1일 동안 쉐이커에 보관하여 교반시켜 반응액을 제조하였다. 상기 반응액 중의 침전물을 여과하여 30 ℃에서 1일간 진공 하에서 가열하여 생성물인 MOF-808(C,30V)를 수득하였다.

[0109] **<비교예 1-2> MOF-808(G,30V)**

[0110] 상기 제조예 1에서 제조된 MOF-808-OH 300 mg을 0.5 M 설파믹산-메탄올 용액 20 mL에 첨가한 후 1일 동안 쉐이커에 보관하여 교반시켜 반응액을 제조하였다. 상기 반응액을 45 ℃에서 18시간 동안 가열하여 약 17 mL의 메탄올을 증발시켰다. 상기 메탄올이 증발된 반응액 중의 침전물을 여과하여 30 ℃에서 1일간 진공 하에서 가열하여 생성물인 MOF-808(G,30V)를 수득하였다.

[0112] **<비교예 1-3> MOF-808(G,90V,MW)**

[0113] 상기 실시예 1-2에서 제조된 MOF-808(G,90V) 100 mg을 메탄올로 세척하여 기공 내부에 존재하는 10 설파믹산 손님 분자를 제거한 후 30 ℃에서 1일간 진공하에서 가열하여 생성된 MOF-808-(bSA)$_2$인 MOF-808(G,90V,MW)를 수득하였다.

[0115] **<비교예 1-4> MOF-808(G,30V,MW)**

[0116] 상기 비교예 1-2에서 제조된 MOF-808(G,30V) 100 mg을 메탄올로 세척하여 기공 내부에 존재하는 10 설파믹산 손님 분자를 제거한 후 30 ℃에서 1일간 진공하에서 가열하여 생성물인 MOF-808(G,30V,MW)를 수득하였다.

[0118] **<비교예 1-5> MOF-808-HSU 제조**

[0119] 상기 제조예 1에서 제조된 MOF-808-OH 200 mg을 0.3 M의 황산(HSU) 수용액 20 mL에 1일 동안 바이알(vial)에 보관하여 반응액을 제조하였다. 상기 반응액 중의 침전물을 여과한 후 60 ℃에서 12시간 동안 진공 하에서 가열하여 생성물인 MOF-808-HSU를 수득하였다.

[0121] **<제조예 2> MIL-101 제조**

[0122] 10.0 mmol의 크롬 염화물 헥사수화물(chromium chloride hexahydrate) 2.66 g 및 10.0 mmol의 1,4-테레프탈산(1,4-terephthalic acid) 1.66 g을 테플론 용기에 넣은 후 90 mL의 H_2O를 첨가하여 190 ℃에서 16시간 동안 가열한 후 참전된 초록색 침전물 여과한 후 회수하였다. 상기 회수한 침전물을 100 mL의 에탄올에 6일 동안 환류하에서 2번 세척하였다. 상기 세척한 침전물을 150 ℃에서 12시간 동안 진공 하에서 가열 후 MIL-101을 수득하였다.

[0124] **<실시예 2-1> MIL-101(C) 제조**

[0125] 제조예 2에서 제조된 MIL-101 300 g을 0.5 M의 설파믹산-메탄올 용액 20 mL에 첨가한 후 1일 동안 쉐이커에 보관하여 교반시켜 반응액을 제조하였다. 상기 반응액 중의 침전물을 여과하여 90 ℃에서 1일간 진공 하에서 가열하여 생성된 3HSA-MIL-101인 MIL-101(C)를 수득하였다.

[0127] **<실시예 2-2> MIL-101(G) 제조**

[0128] 제조예 2에서 제조된 MIL-101 300 mg을 0.5 M의 설파믹산-메탄올 용액 200 mL에 첨가한 후 1일 동안 쉐이커에 보관하여 교반시켜 반응액을 제조하였다. 상기 반응액을 45 ℃에서 18시간 동안 가열하여 약 17 mL의 메탄올을 증발시켰다. 상기 메탄올이 증발된 반응액 중의 침전물을 여과하여 90 ℃에서 1일간 진공 하에서 가열하여 생성된 8HSA-MIL-101인 MIL-101(G)를 수득하였다.

[0130] **<실험예 1> X선 회절 분석**

[0131] MOF-808, 제조예 1, 실시예 1-1 및 1-2, MIL-101, 제조예 1 및 실시예 2-1 및 2-1에서 제조된 금속-유기 골격체의 결정성을 분말 X선 회절 분석기(PXRD)를 이용하여 측정하고, 이에 대한 결과를 도 2로 나타내었다.

[0132] 도 2 (A)에 나타난 바와 같이, 상기 제조예 1, 상기 실시예 1-1 및 1-2에서 제조된 모든 MOF-808은 종래의 MOF-808과 유사한 PXRD 패턴이 나타났다.

[0133] 또한, 도 2 (B)에 나타난 바와 같이, 상기 제조예 2, 상기 실시예 2-1 및 2-2에서 제조된 모든 MIL-101은 종래의 MIL-101과 유사한 PXRD 패턴이 나타났다.

[0134] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 설파믹산이 손님분자로 도입된 금속-유기 골격체는 설파믹산의 개수에 관계없이 고결정성이 유지되어 구조적 안정성이 높은 것을 확인하였으며, 상기 설파믹산이 본 발명에 따른 MOF-808 및 MIL-101에 손님 분자로 도입되어도 결정질 불순물이 별도로 존재하지 않는 것을 확인하였다.

[0136] **<실험예 2> SEM 관측**

[0137] 제조예 1, 2 및 실시예 1-1, 1-2, 2-1 및 2-2에서 제조된 금속-유기 골격체 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 관측하고, 이에 대한 결과를 도 3으로 나타내었다.

[0138] 도 3 (A)에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1-1 및 1-2에서 제조된 MOF-808(C,90V) 및 MOF-808(G,90V)는 상기 제조예 1에서 제조된 MOF-808-OH와 동일한 형태를 유지하였으며, 설파믹산이 표면에 존재하거나 결정성 불순물로 존재하지 않는 것으로 나타났다.

[0139] 또한, 도 3 (B)에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 2-1 및 2-2에서 제조된 MIL-101(C) 및 MIL-101(G)는 상기 제조예 2에서 제조된 MIL-101과 동일한 형태를 유지하였으며, 설파믹산이 표면에 존재하거나 결정성 불순물로 존재하지 않는 것으로 나타났다.

[0140] 상기와 같은 결과를 통해, 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 설파믹산이 손님분자로 도입된 금속-유기 골격체는 상기 설파믹산이 금속-유기 골격체의 기공 내부로 도입되어 상기 금속-유기 골격체의 형태를 변형시키지 않음과 동시에 표면에 존재하지 않으며, 결정질 불순물이 별도로 존재하지 않는 것을 확인하였다.

[0142] **<실험예 3> TGA 분석**

[0143] 제조예 1, 2 및 실시예 1-1, 1-2, 2-1 및 2-2에서 제조된 금속-유기 골격체의 열정 안정성 및 도입된 설파믹산의 양을 확인하기 위해 공기 조건에서 열중량분석기(TGA)를 이용하여 분석하고, 이에 대한 결과를 도 4로 나타내었다.

[0144] 도 4 (A)에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1-1 및 1-2에서 제조된 MOF-808(C,90V) 및 MOF-808(G,90V)는 상기 제조예 1에서 제조된 MOF-808-OH와 유사한 열적 안정성을 나타냈다. 또한, 기공 내 증가된 설파믹산의 양에 의해 상기 MOF-808(G,90V)가 제일 크게 무게 감소가 일어났으며, 이어서 상기 MOF-808(C,90V) 및 상기 MOF-808-OH 순의 무게 감소가 일어났다.

[0145] 또한, 도 4 (B)에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 2-1 및 2-2에서 제조된 MIL-101(C) 및 MIL-101(G)는 상기 제조예 2에서 제조된 MIL-101과 유사한 열적 안정성을 나타냈다. 또한, 기공 내 증가된 설파믹산의 양에 의해 상기 MIL-101(G)가 가장 크게 무게 감소가 일어났으며, 이어서 상기 MIL-101(C) 및 상기 MIL-101 순의 무게 감소가 일어났다.

[0146] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 설파믹산이 손님분자로 도입된 금속-유기 골격체는 상기 설파믹산의 개수가 증가하더라도 높은 열적 안정성을 나타내며, 기공 내 증가된 설파믹산의 양이 증가함에 따라 무게 감소가 크게 일어나는 것을 확인하였다.

[0148] **<실험예 4> N_2 흡착 등온선 분석**

[0149] 제조예 1, 2 및 실시예 1-1, 1-2, 2-1 및 2-2에서 제조된 금속-유기 골격체를 90 ℃에서 12시간 동안 진공 하에서 가열한 후 전처리하였다. 상기 전처리된 금속-유기 골격체를 77 K 및 1기압 하에서 질소(N_2) 흡착 실험을 수행하고, 이에 대한 결과를 도 5로 나타내었다.

[0150] 도 5 (A)에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1-1 및 1-2에서 제조된 금속-유기 골격체의 기공 내부에 손님분자로 도입된 설파믹산의 개수가 증가함에 따라 설파믹산이 MOF-808의 기공 내부를 차지하게 되어 질소 흡착량이 감소되는 것으로 나타났다.

[0151] 또한, 도 5 (B)에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 2-1 및 2-2에서 제조된 금속-유기 골격체의 기공 내부에 손님분자로 도입된 설파믹산의 개수가 증가함에 따라 설파믹산이 MIL-101의 기공 내부를 차지하게 되어 질소 흡착량이 감소되는 것으로 나타났다.

[0152] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 설파믹산이 손님분자로 도입된 금속-유기 골격체는 설파믹산이 손님분자로 금속-유기 골격체의 기공 내부로 도입되는 것을 확인하였으며, 손님분자 농도경사 도입법에 의해 제조된 금속-유기 골격체인 MOF-808(G,90V) 및 MIL-101(G)에서 손님분자 도입법에 의해 제조된 금속-유기 골격체인 MOF-808(C, 90V) 및 MIL-101(C) 보다 더 많은 손님분자를 도입한 것을 확인하였다.

[0154] **<실험예 5> FT-IR 분석**

[0155] 제조예 1, 2 및 실시예 1-1, 1-2, 2-1, 2-2 및 양쪽성 이온인 설파믹산(zwitterionic HSA)을 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 분광법을 통해 분석을 진행하고, 이에 대한 결과를 도 6으로 나타내었다.

[0156] 도 6 (A)에 나타난 바와 같이, 상기 제조예 1, 상기 실시예 1-1 및 1-2에서 제조된 MOF-808-OH, MOF-808(C,90V) 및 MOF-808(G,90V)에서 S-O 스트래칭 밴드인 950 내지 1300 cm^{-1} 대역에서 상기 양쪽성 이온인 설파믹산의 피크와 일치하는 피크가 나타났다.

[0157] 또한, 도 6 (B)에 나타난 바와 같이, 상기 제조예 2, 상기 실시예 2-1 및 2-2에서 제조된 MIL-101, MIL-101(C) 및 MIL-101(G)에서 S-O 스트래칭 밴드인 950 내지 1300 cm^{-1} 대역에서 상기 양쪽성 이온인 설파믹산의 피크와 일치하는 피크가 나타났다.

[0158] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 설파믹산 손님분자로 도입된 금속-유기 골격체는 금속-유기 골격체 내부에 설파믹산이 손님분자로 성공적으로 도입된 양쪽성 물질임을 확인하였다.

[0160] **<실험예 6> 손님분자로 도입된 설파믹산이 제거된 금속-유기 골격체의 FT-IR분석**

[0161] 실시예 1-2 및 비교예 1-2 내지 1-4에서 제조된 금속-유기 골격체와 결합된 설파믹산 및 손님분자의 설파믹산의 결합형태 (또는 이온형태)를 추정하여 결합모드(결합 자리 수)를 확인하기 위해 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 분광법을 통해 분석을 진행하고, 이에 대한 결과를 도 7로 나타내었다.

[0162] 도 7에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1-2 및 상기 비교예 1-2 내지 1-4에서 제조된 모든 금속-유기 골격체에서 설파믹산의 작용기를 나타내는 S-O 스트레칭 밴드인 950 내지 1300 cm^{-1} 대역의 피크가 나타났다.

[0163] 또한, 상기 비교예 1-3 및 1-4에서 제조된 MOF-808(G,90V,MW) 및 MOF-808(G,30V,MW)에서도 설파믹산의 작용기를 나타내는 S-O 스트레칭 밴드인 950 내지 1300 cm^{-1} 대역이 강하게 결합된 것을 통해 메탄올로 세척하여 설파믹산을 제거한 후에도 상기 MOF-808에 설파믹산이 결합되어 있음을 나타낸다.

[0164] 또한, 30 ℃에서 가열한 비교예 1-2 및 1-4에서 제조된 MOF-808(G,30V) 및 MOF-808(G,30V,MW)와 비교하여 90 ℃에서 가열된 실시예 1-2 및 비교예 1-3에서 제조된 MOF-808(G,90V) 및 MOF-808(G,90V,MW)는 950 내지 1300 cm^{-1} 대역에서 피크의 변화가 발생한 것으로 나타났다. 이를 통해, 90 ℃에서 가열된 MOF-808에 배위되어 있는 설파믹산은 한자리 배위에서 두자리 배위로 바뀌는 것을 확인하였다.

[0166] **<실험예 7> X선 광전자 분광법(XPS) 분석**

[0167] 실시예 1-2 및 비교예 1-2 내지 1-4에서 제조된 금속-유기 골격체에 양이온성인 설파믹산의 존재를 확인하기 위해, X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 수행하여 N 원소에 대한 분석을 진행하고, 이에 대한 결과를 도 8로 나타내었다.

[0168] 도 8에 나타난 바와 같이, 상기 비교예 1-2에서 제조된 MOF-808(G,30V)에서 설파믹산은 손님분자의 특성을 나타내는 양이온 아미노 작용기($-NH_3^+$)와 MOF-808에 한자리 결합되어 있는 중성의 아미노 작용기($-NH_2$)가 동시에 존재하고 있음을 확인했다.

[0169] 또한, 상기 비교예 1-4에서 제조된 MOF-808(G,30V,MW)와 같이 메탄올로 세척하여 손님분자의 설파믹산이 제거된 MOF-808에 결합된 설파믹산이 중성임을 확인했다.

[0170] 또한, 상기 실시예 1-2에서 제조된 MOF-808(G,90V)에서 설파믹산은 손님분자의 특성을 나타내는 양이온 아미노 작용기와 두자리 결합 되어있는 양이온 아미노 작용기가 동시에 존재하는 것을 확인하였고, 이는 상기 비교예 1-3에서 제조된 MOF-808(G,90V,MW)와 같이 메탄올로 세척하여 손님분자의 설파믹산이 제거된 MOF-808에 결합된 설파믹산이 양이온임을 확인했다.

[0172] **<실험예 8> 수분 흡착 특성 분석**

[0173] 제조예 1, 2 및 실시예 1-1, 1-2, 2-1 및 2-2에서 제조된 금속-유기 골격체를 90 ℃에서 12시간 동안 진공 하에서 가열한 후 전처리하였다. 상기 전처리된 금속-유기 골격체를 이용하여 수분 흡착 실험을 298 K 및 1기압에서 수행하고, 이에 대한 결과를 도 9로 나타내었다.

[0174] 도 9 (A)에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1-1 및 1-2에서 제조된 금속-유기 골격체의 기공 내부에 손님분자로 도입된 설파믹산의 개수가 증가함에 따라 설파믹산이 MOF-808의 기공 내부를 차지하게 되어 수분 흡착량이 감소하였으나 수분 흡착하기 시작하는 압력은 저압에서 시작하는 것으로 나타났다.

[0175] 또한, 도 9 (B)에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 2-1 및 2-2에서 제조된 금속-유기 골격체의 기공 내부에 손님분자로 도입된 설파믹산의 개수가 증가함에 따라 설파믹산이 MIL-101의 기공 내부를 차지하게 되어 수분 흡착량이 감소하였으나 수분 흡착하기 시작하는 압력은 저압에서 시작하는 것으로 나타났다.

[0176] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 설파믹산 손님분자로 도입된 금속-유기 골격체는 설파믹산이 손님분자로 금속-유기 골격체의 기공 내부로 도입되는 것을 확인하였으며, 손님분자 농도경사 도입법에 의해 제조된 금속-유기 골격체인 MOF-808(G,90V) 및 MIL-101(G)에서 손님분자 도입법에 의해 제조된 금속-유기 골격체인 MOF-808(C,90V) 및 MIL-101(C) 보다 더 많은 손님분자를 도입한 것을 확인하였고 금속-유기 골격체의 기공 내부에 친수성이 높은 설파믹산이 손님분자로 도입되어 있음을 확인하였다.

[0178] **<실험예 9> 수소이온 전도도 측정**

[0179] 제조예 1, 2 및 실시예 1-1, 1-2, 2-1 및 2-2에서 제조된 금속-유기 골격체의 수소이온 전도도를 확인하기 위해, 10 mV의 sinus amplitude을 갖는 개방 회로 전위에서 0.1 MHz 내지 1.0 Hz의 적용된 주파수 범위로 전극 사이에 배치된 고체 펠렛 샘플을 사용하여 임피던스 측정(impedance measurements)을 수행하고, 이에 대한 결과를 하기 [표 1]로 나타내었다.

표 1

[0180]

Entry	T (℃)	RH (%)	σ (S/cm)					
			제조예 1	실시예 1-1	실시예 1-2	제조예 2	실시예 2-1	실시예 2-2
1	25	60	2.20×10^{-6}	2.64×10^{-4}	9.65×10^{-5}	2.94×10^{-4}	2.40×10^{-3}	4.18×10^{-3}
2	25	70	5.31×10^{-6}	5.19×10^{-4}	6.18×10^{-4}	3.73×10^{-4}	4.17×10^{-3}	8.57×10^{-3}
3	25	80	1.62×10^{-5}	1.75×10^{-3}	4.20×10^{-3}	5.07×10^{-4}	8.11×10^{-3}	1.37×10^{-2}
4	25	90	2.45×10^{-5}	5.52×10^{-3}	3.08×10^{-2}	7.23×10^{-4}	1.83×10^{-2}	3.77×10^{-2}
5	25	98	3.14×10^{-5}	3.43×10^{-2}	5.90×10^{-2}	9.82×10^{-4}	4.16×10^{-2}	8.33×10^{-2}

6	30	98	5.04×10^{-5}	4.44×10^{-2}	6.71×10^{-2}	1.23×10^{-3}	5.09×10^{-2}	1.01×10^{-1}
7	40	98	1.30×10^{-4}	5.20×10^{-2}	8.32×10^{-2}	1.95×10^{-3}	7.29×10^{-2}	1.53×10^{-1}
8	50	98	2.11×10^{-4}	5.63×10^{-2}	9.91×10^{-2}	2.70×10^{-3}	9.28×10^{-2}	1.95×10^{-1}
9	60	98	2.83×10^{-4}	6.11×10^{-2}	1.17×10^{-1}	3.74×10^{-3}	1.13×10^{-1}	2.14×10^{-1}
10	70	98		6.72×10^{-2}	1.33×10^{-1}	4.65×10^{-3}	1.32×10^{-1}	2.43×10^{-1}
11	80	98		7.38×10^{-2}	1.96×10^{-1}	5.31×10^{-3}	1.50×10^{-1}	2.85×10^{-1}
12	85	98		8.13×10^{-2}	2.47×10^{-1}	5.86×10^{-3}	1.57×10^{-1}	3.06×10^{-1}
E_a (eV)			0.57	0.14	0.23	0.30	0.23	0.22

[0181] 상기 [표 1]에 나타난 바와 같이, 온도를 25 ℃로 유지하면서 60 내지 98 %의 다양한 상대습도 조건에서 수소이온 전도도를 측정한 결과, 기공 내부에 손님 분자가 가장 많이 도입된 상기 실시예 1-2에서 제조된 MOF-808(G,90V) 및 상기 실시예 2-2에서 제조된 MIL-101(G)에서 가장 높은 수소이온 전도도가 나타났으며, 손님 분자가 도입되지 않은 상기 제조예 1 및 2에서 제조된 MOF-808-OH 및 MIL-101에서 가장 낮은 수소이온 전도도가 나타났다. 이를 통해 기공 내부에 손님분자로 도입된 설파믹산의 개수가 증가함에 따라 수소이온 전도도가 증가하는 것을 확인하였다.

[0182] 또한, 상대습도 98 %로 일정하게 유지하면서 25 내지 85 ℃ 의 다양한 온도 조건에서 수소이온 전도도를 측정한 결과, 상기 결과와 같이 기공 내부에 손님분자로 도입된 설파믹산의 개수가 증가함에 따라 수소이온 전도도가 증가하는 것으로 나타났다. 특히, 60 ℃ 온도 조건에서는 기공 내부에 손님 분자가 가장 많이 도입된 상기 MOF-808(G,90V)는 손님 분자가 도입되지 않은 상기 MOF-808-OH의 400배 이상의 수소이온 전도도를 나타냈으며, 80 ℃ 온도 조건에서는 기공 내부에 손님 분자가 가장 많이 도입된 상기 MIL-101(G)는 손님 분자가 도입되지 않은 상기 MIL-101의 50배 이상의 수소이온 전도도를 나타냈다.

[0183] 또한, 상기 금속-유기 골격체의 수소이온 전도도로부터 계산된 수소이온 이동(proton transport)에 대한 활성화 에너지(E_a) 값은 각각 0.14 eV (실시예 1-1), 0.23 eV (실시예 1-2), 0.23 eV (실시예 2-1) 및 0.22 eV (실시예 2-2)로 나타났다. 이를 통해 상기 설파믹산이 도입된 금속-유기 골격체에서 그로터스 메커니즘(Grotthuss mechanism)을 통해 수소이온의 이동이 발생함을 확인하였다.

[0184] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 설파믹산 손님분자로 도입된 금속-유기 골격체는 양성자 주개와 양성자 받개 작용기를 동시에 가진 양쪽성 이온성 설파믹산이 수소이온 전도성을 향상시켜 우수한 수소이온 전도성을 나타내며, 나아가 설파믹산의 개수가 증가함에 따라 상기 금속-유기 골격체의 이온 전도성 또한 증가함을 확인하였다.

[0186] **<실험예 10> 산성도 분석**

[0187] 실시예 1-2에서 제조된 MOF-808(G,90V)의 산성도를 확인하기 위해 Hammett 지시약(H_0) 방법을 통해 분석하여 pK_a 값의 범위를 측정하고, 이에 대한 결과를 도 10으로 나타내었다.

[0188] 도 10에 나타난 바와 같이, 상기 MOF-808(G,90V)는 손님분자인 설파믹산의 산성도 (pK_a=1)와 유사하게 $-0.2 \leq H_0 \leq 2.8$의 산성을 나타냈다.

[0189] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 설파믹산 손님분자로 도입된 금속-유기 골격체의 산성도는 손님분자인 설파믹산에 의해 적당한(moderate) 산성도를 나타내는 것을 확인하였다.

[0191] **<실험예 11> 장기간 수명 평가**

[0192] 실시예 1-2에서 제조된 MOF-808(G,90V)의 수소이온 전도도를 7일 동안 85 ℃ 및 상대습도 98 %의 조건 하에서

측정하고, 이에 대한 결과를 도 11로 나타내었다.

[0193] 도 11에 나타난 바와 같이, 상기 MOF-808(G,90V)는 7일 동안 수소이온 전도도가 거의 손실되지 않은 것으로 나타났다.

[0194] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 설파믹산 손님분자로 도입된 금속-유기 골격체는 장기간 수소이온 전도도의 안정성을 유지하는 것을 확인하였다.

[0196] **<실험예 12> 임피던스 측정 후 X선 회절 측정**

[0197] 실시예 1-2에서 제조된 MOF-808(G,90V)의 임피던스 측정 전후를 X선 회절 분석기(XRD)를 이용하여 측정하고, 이에 대한 결과를 도 12로 나타내었다.

[0198] 도 12에 나타난 바와 같이, 상기 MOF-808(G,90V)는 임피던스 측정 후에도 측정 전과 유사한 XRD 패턴이 나타났다.

[0199] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 설파믹산 손님분자로 도입된 금속-유기 골격체는 종래의 고체 양성자 전도체의 주요 문제인 전도도 측정 조건(고온, 다습)에서의 안정성 문제가 일어나지 않았음을 결정성이 유지하는 것을 통해 확인하였다.

[0201] **<실험예 13> 임피던스 측정 후 TGA 분석**

[0202] 실시예 1-2에서 제조된 MOF-808을 공기 조건에서 열중량분석기(TGA)를 이용하여 분석하고, 이에 대한 결과를 도 13으로 나타내었다.

[0203] 도 13에 나타난 바와 같이, 상기 MOF-808(G,90V)는 임피던스 측정 후에도 측정 전과 유사한 열적 안정성을 나타냈다.

[0204] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 설파믹산 손님분자로 도입된 금속-유기 골격체는 종래의 고체 양성자 전도체의 주요 문제인 전도도 측정 중의 손님분자의 침출이 나타나지 않아 열적 안정성을 유지하는 것을 확인하였다.

[0206] **<실험예 14> 손님분자의 산성도에 따른 X선 회절 측정**

[0207] 제조예 1 및 비교예 1-5에서 제조된 MOF-808-OH 및 MOF-808-HSU를 X선 회절 분석기(XRD)를 이용하여 측정하고, 이에 대한 결과를 도 14로 나타내었다.

[0208] 도 14에 나타난 바와 같이, 상기 제조예 1에서 제조된 MOF-808-OH와 달리, 상기 비교예 1-5에서 제조된 MOF-808-HSU에서는 결정화도가 나타나지 않았다. 이는 높은 산성도의 황산을 손님분자로 MOF-808-OH에 도입할 경우 상기 황산이 상기 MOF-808-OH의 결정성을 무너트리는 것을 나타낸다.

[0209] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 적당한 산성도의 설파믹산이 손님분자로 도입된 금속-유기 골격체는 MOF-808-OH에 높은 양성자 전도성을 달성할 수 있지만, 황산과 같은 강산을 상기 MOF-808-OH의 양성자 공급원으로 사용하는 것은 금속-유기 골격체의 결정성에 문제를 일으켜 불가능하며, 따라서 적당한 산성도를 나타내는 설파믹산이 양성자 공급원으로 적합한 것을 확인하였다.

[0211] **<실험예 15> 손님분자의 산성도에 따른 N_2 흡착 등온선 분석**

[0212] 제조예 1 및 비교예 1-5에서 제조된 MOF-808-OH 및 MOF-808-HSU를 90 ℃에서 12시간 동안 진공 하에서 가열한 후 전처리하였다. 상기 전처리된 MOF-808-HSU를 고산성 손님분자의 영향을 확인하기 위해 77 K 및 1기압 하에서 질소(N_2) 흡착 실험을 수행하고, 이에 대한 결과를 도 15로 나타내었다.

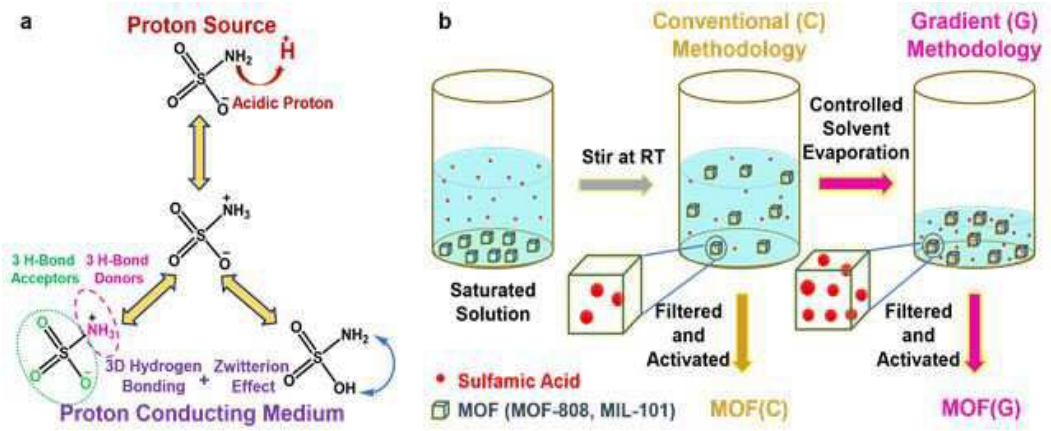
[0213] 도 15에 나타난 바와 같이, 상기 제조예 1에서 제조된 MOF-808-OH는 높은 N_2 흡착을 나타낸 반면, 상기 비교예 1-5에서 제조된 MOF-808-HSU는 거의 무시할 수 있는 N_2 흡착을 나타내었는데, 이는 강산성의 HSU가 금속-유기

골격체의 구조를 무너트려 상기 MOF-808-HSU의 금속-유기 골격체가 기공을 가지지 않음을 나타낸다.

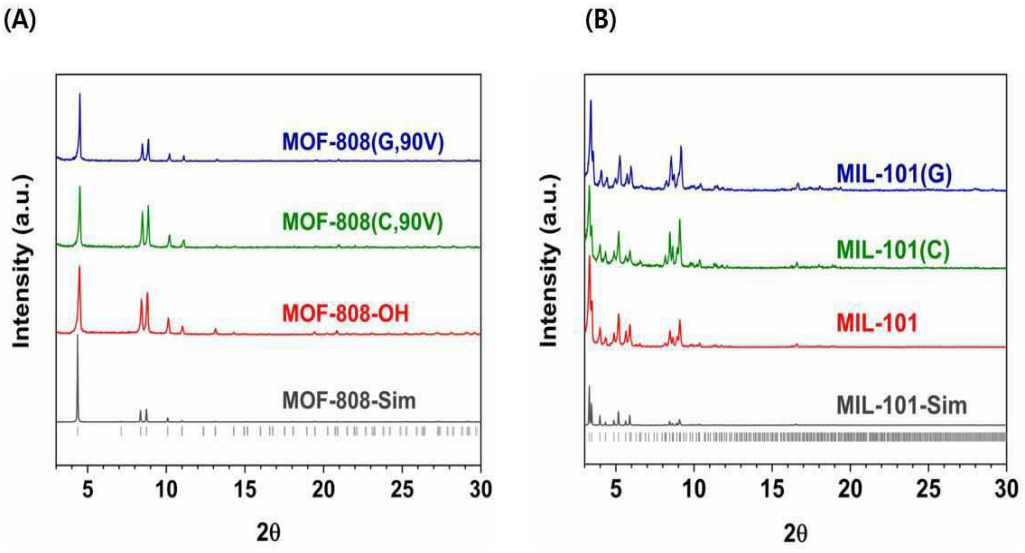
[0214] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 설파믹산 손님분자로 도입된 금속-유기 골격체는 MOF-808-OH의 높은 양성자 전도성을 달성하기 위해 황산과 같은 강산을 상기 MOF-808-OH의 양성자 공급원으로 사용하는 것은 상기 강산이 골격체의 결정성을 무너트리는 것으로 인해 불가능하며, 따라서 적당한 산성도를 나타내는 설파믹산이 양성자 공급원으로 적합한 것을 확인하였다.

도면

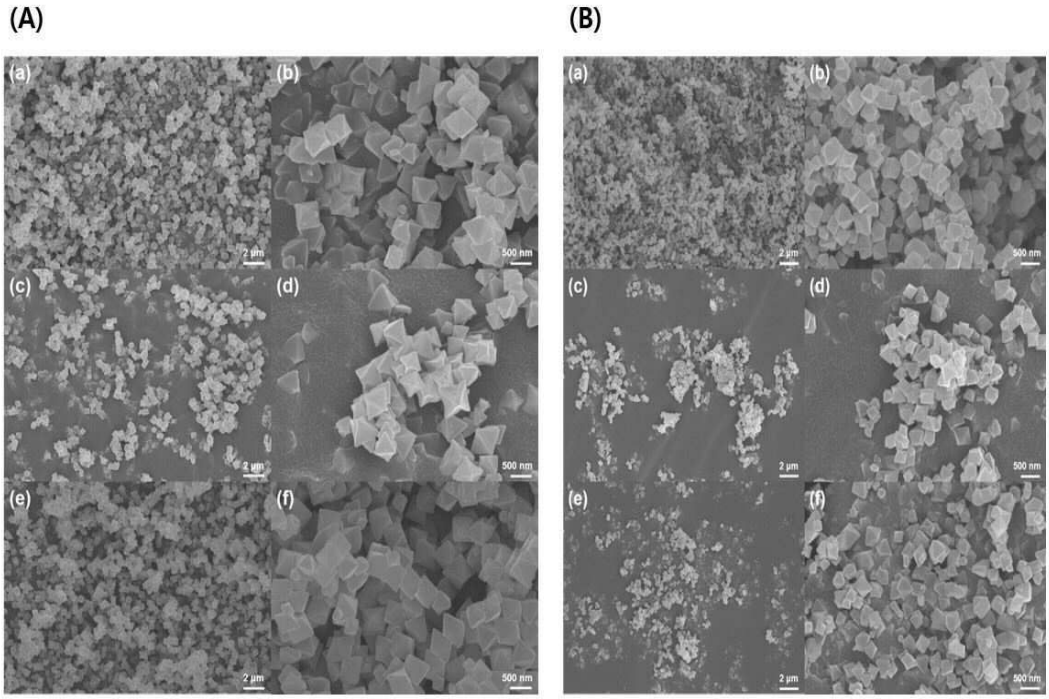
도면1



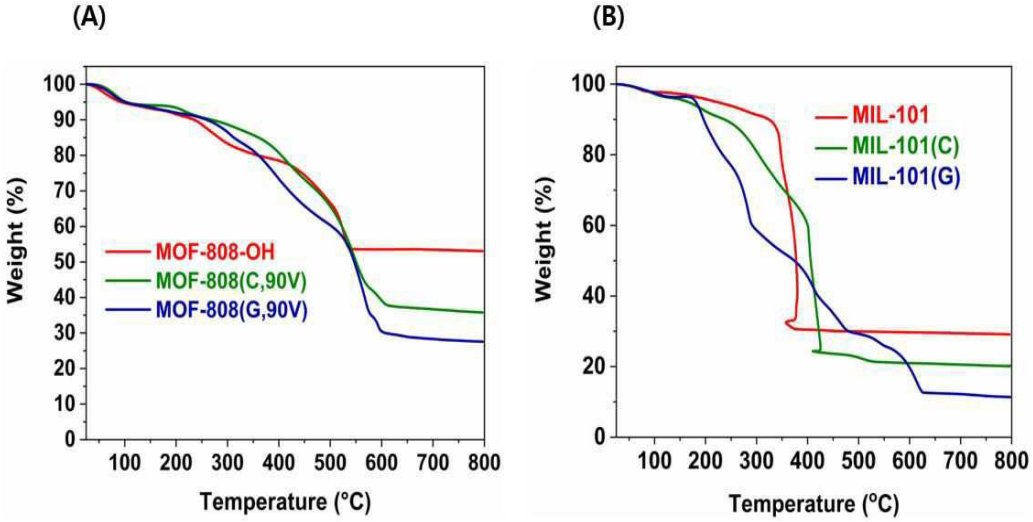
도면2



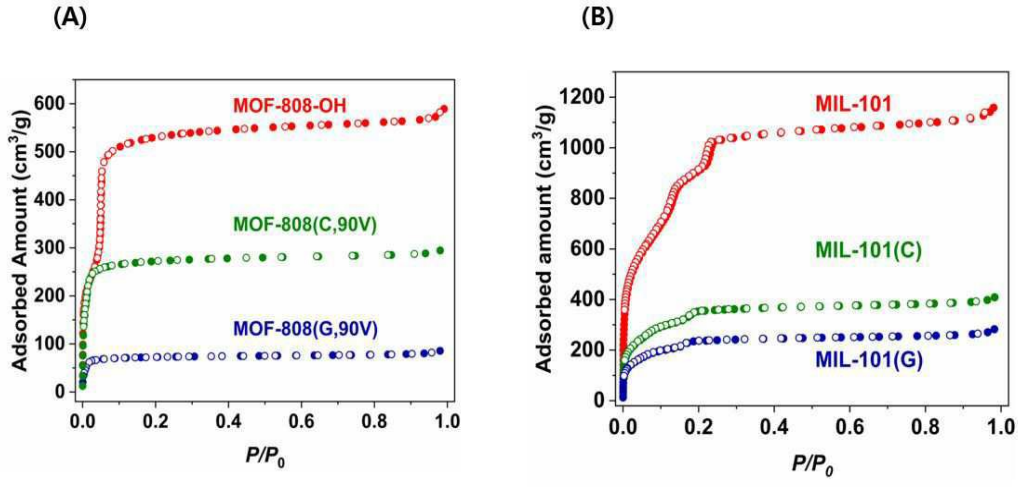
도면3


(A)
(B)
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
2 μm
500 nm

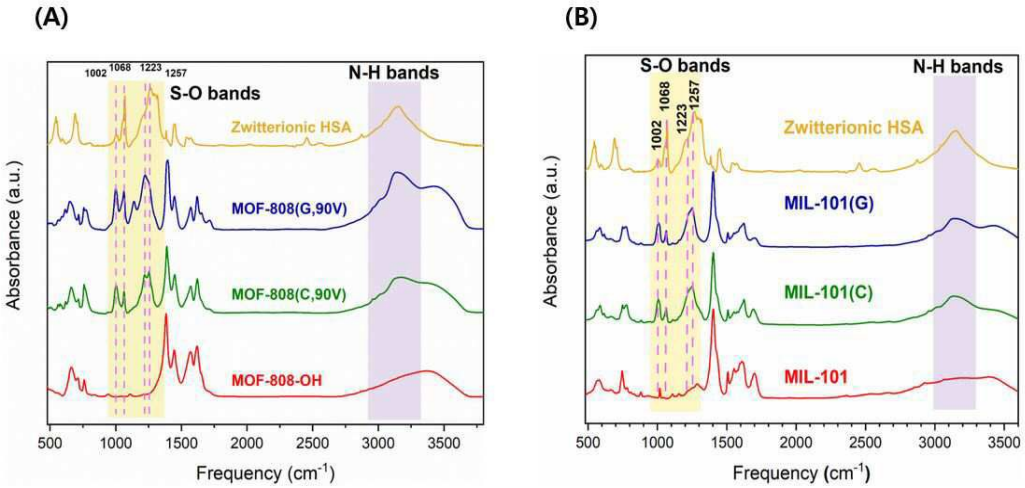
도면4


(A)
(B)
Weight (%)
Temperature (°C)
MOF-808-OH
MOF-808(C,90V)
MOF-808(G,90V)
MIL-101
MIL-101(C)
MIL-101(G)

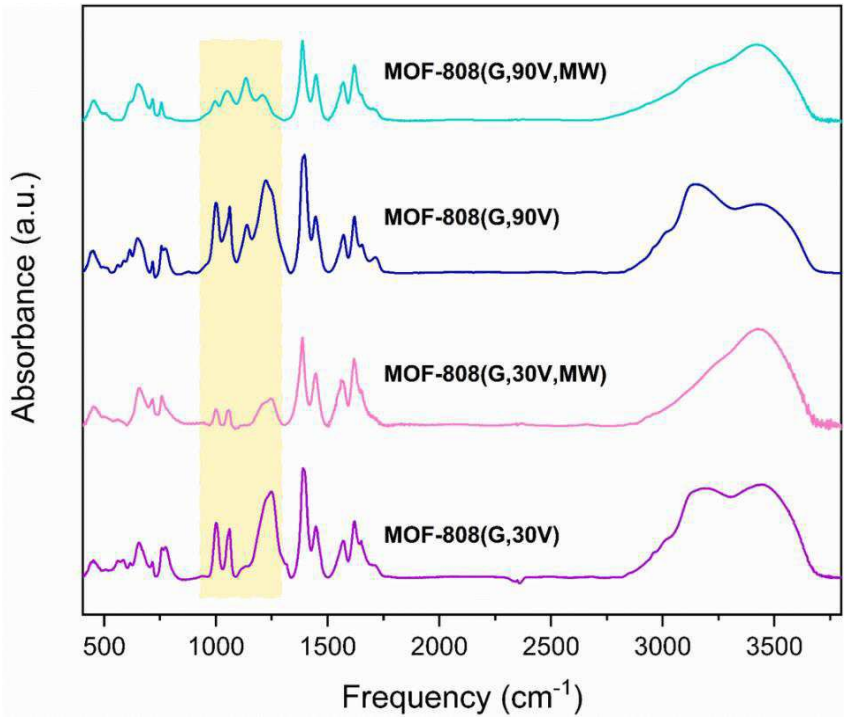
도면5


(A)
(B)
MOF-808-OH
MOF-808(C,90V)
MOF-808(G,90V)
Adsorbed Amount (cm³/g)
P/P0
MIL-101
MIL-101(C)
MIL-101(G)
Adsorbed amount (cm³/g)
P/P0

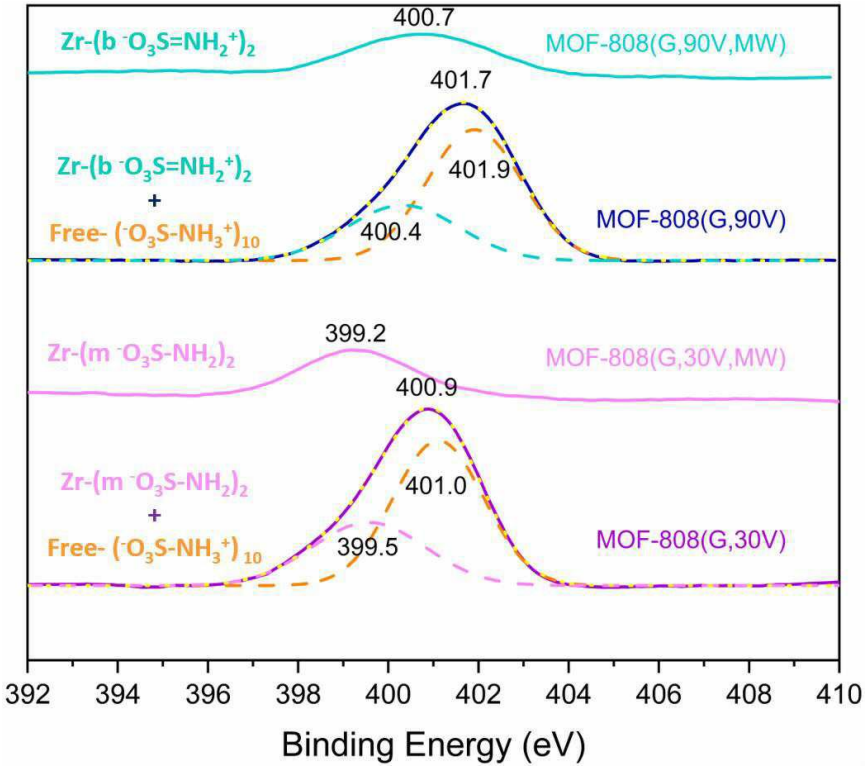
도면6


(A)
(B)
1002
1068
1223
1257
S-O bands
N-H bands
Zwitterionic HSA
MOF-808(G,90V)
MOF-808(C,90V)
MOF-808-OH
MIL-101(G)
MIL-101(C)
MIL-101
Absorbance (a.u.)
Frequency (cm⁻¹)

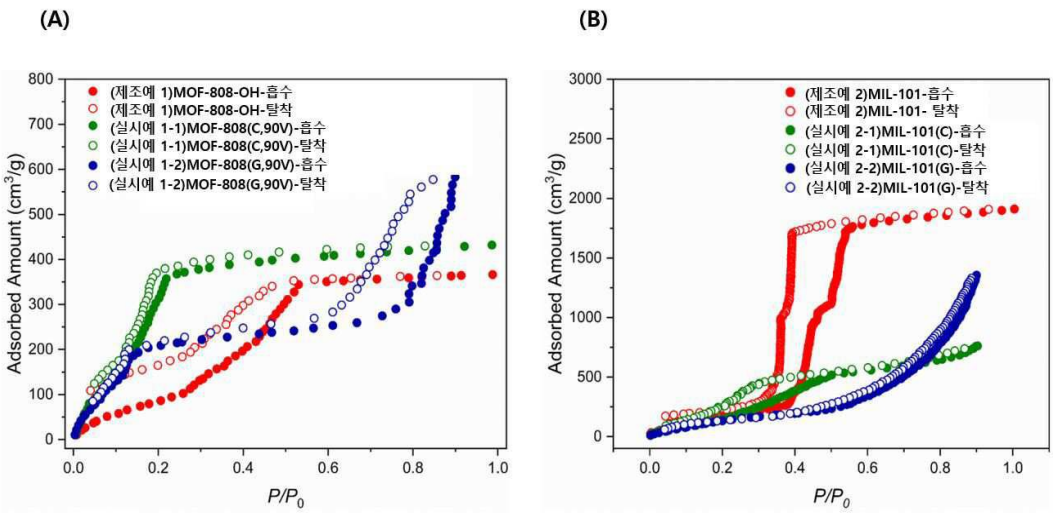
도면7


MOF-808(G,90V,MW)
MOF-808(G,90V)
MOF-808(G,30V,MW)
MOF-808(G,30V)
Absorbance (a.u.)
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
Frequency (cm-1)

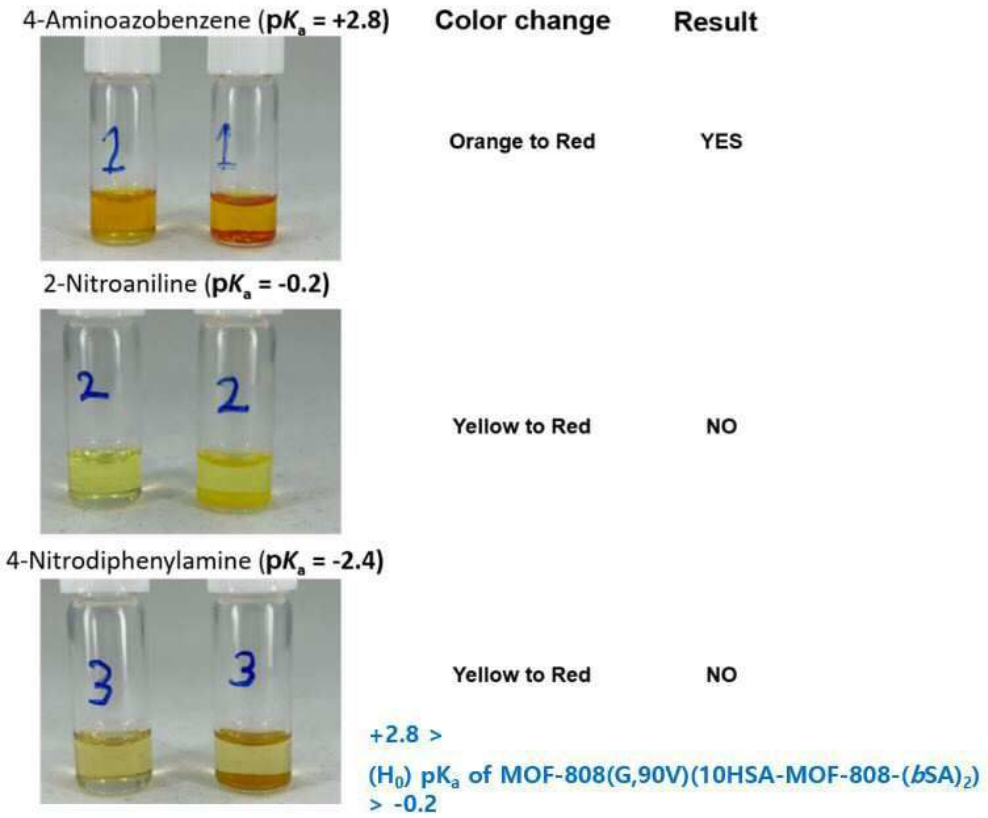
도면8


Zr-(b -O3S=NH2+)2
400.7
MOF-808(G,90V,MW)
401.7
Zr-(b -O3S=NH2+)2
+
Free- (-O3S-NH3+)10
401.9
400.4
MOF-808(G,90V)
Zr-(m -O3S-NH2)2
399.2
MOF-808(G,30V,MW)
400.9
Zr-(m -O3S-NH2)2
+
Free- (-O3S-NH3+)10
401.0
399.5
MOF-808(G,30V)
392
394
396
398
400
402
404
406
408
410
Binding Energy (eV)

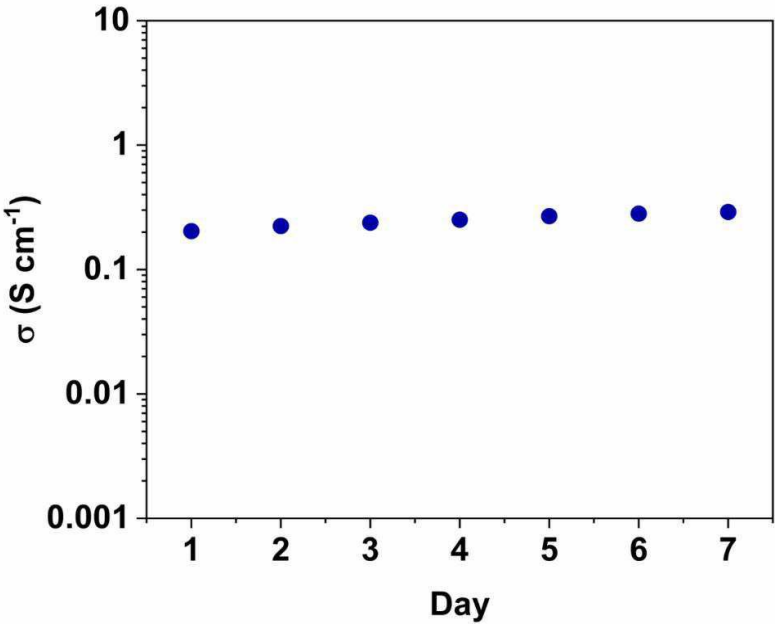
도면9


(A)
(B)
(제조예 1)MOF-808-OH-흡수
(제조예 1)MOF-808-OH-탈착
(실시예 1-1)MOF-808(C,90V)-흡수
(실시예 1-1)MOF-808(C,90V)-탈착
(실시예 1-2)MOF-808(G,90V)-흡수
(실시예 1-2)MOF-808(G,90V)-탈착
Adsorbed Amount (cm³/g)
P/P0
(제조예 2)MIL-101-흡수
(제조예 2)MIL-101- 탈착
(실시예 2-1)MIL-101(C)-흡수
(실시예 2-1)MIL-101(C)-탈착
(실시예 2-2)MIL-101(G)-흡수
(실시예 2-2)MIL-101(G)-탈착

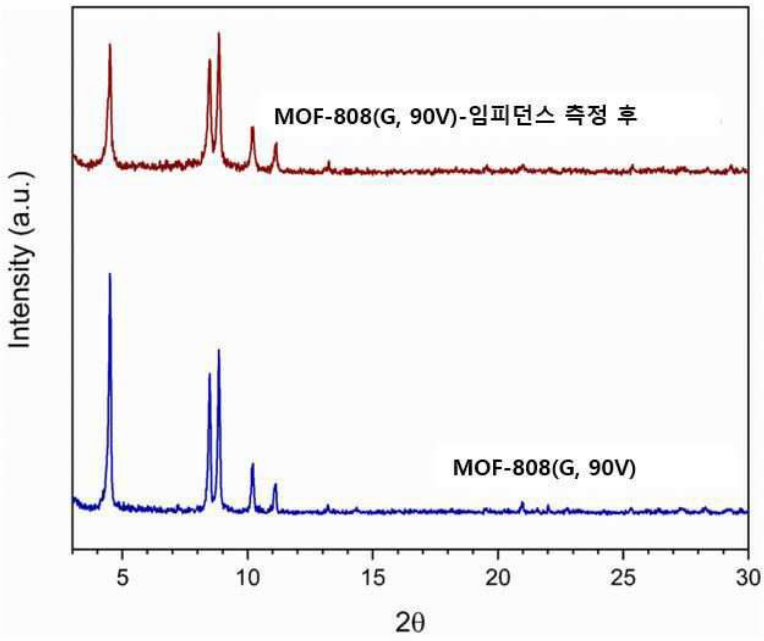
도면10


4-Aminoazobenzene (pKa = +2.8)
Color change
Result
Orange to Red
YES
2-Nitroaniline (pKa = -0.2)
Yellow to Red
NO
4-Nitrodiphenylamine (pKa = -2.4)
Yellow to Red
NO
+2.8 >
(H0) pKa of MOF-808(G,90V)(10HSA-MOF-808-(bSA)2)
> -0.2

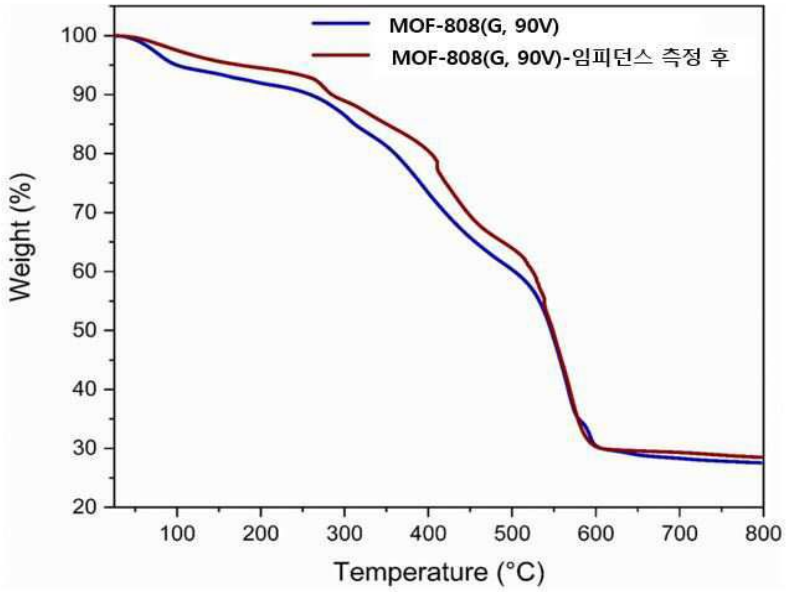
도면11


10
1
0.1
0.01
0.001
σ (S cm-1)
1
2
3
4
5
6
7
Day

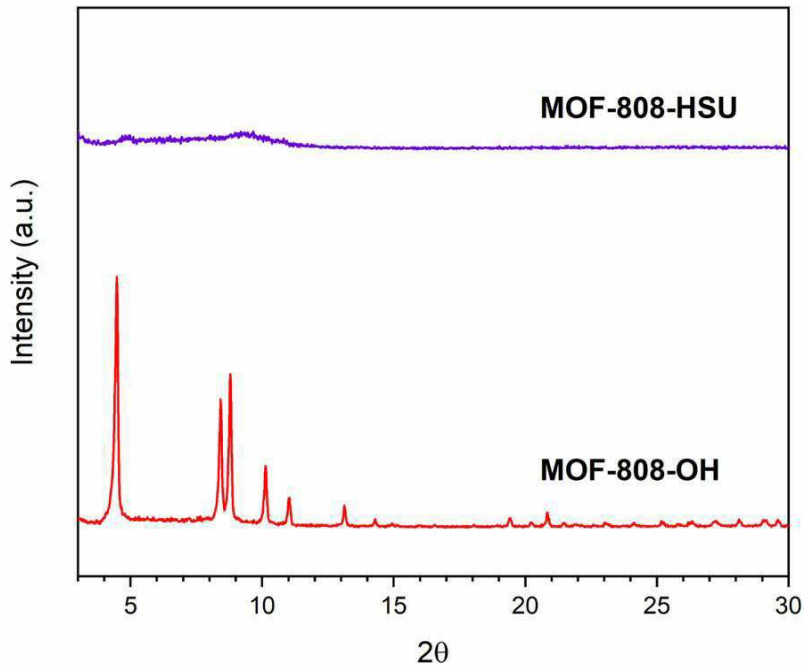
도면12


MOF-808(G, 90V)-임피던스 측정 후
MOF-808(G, 90V)
Intensity (a.u.)
5
10
15
20
25
30
2θ

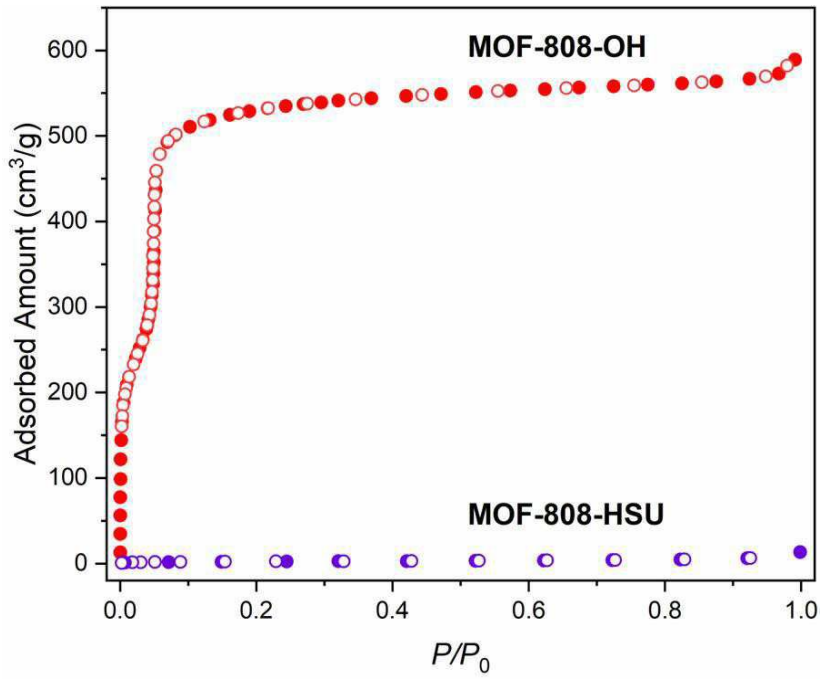
도면13


MOF-808(G, 90V)
MOF-808(G, 90V)-임피던스 측정 후
Weight (%)
Temperature (°C)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
100
200
300
400
500
600
700
800

도면14


MOF-808-HSU
MOF-808-OH
Intensity (a.u.)
2θ
5
10
15
20
25
30

도면15


MOF-808-OH
MOF-808-HSU
Adsorbed Amount (cm3/g)
P/P0
0
100
200
300
400
500
600
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0