



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0041436
(43) 공개일자 2024년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/22 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)
C02F 101/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

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

(21) 출원번호 10-2022-0120425

(22) 출원일자 2022년09월23일

심사청구일자 2022년09월23일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

김주영

경남 진주시 진주역로73번길 33

배정원

경남 진주시 진주대로500번길 6

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김중석

전체 청구항 수 : 총 12 항

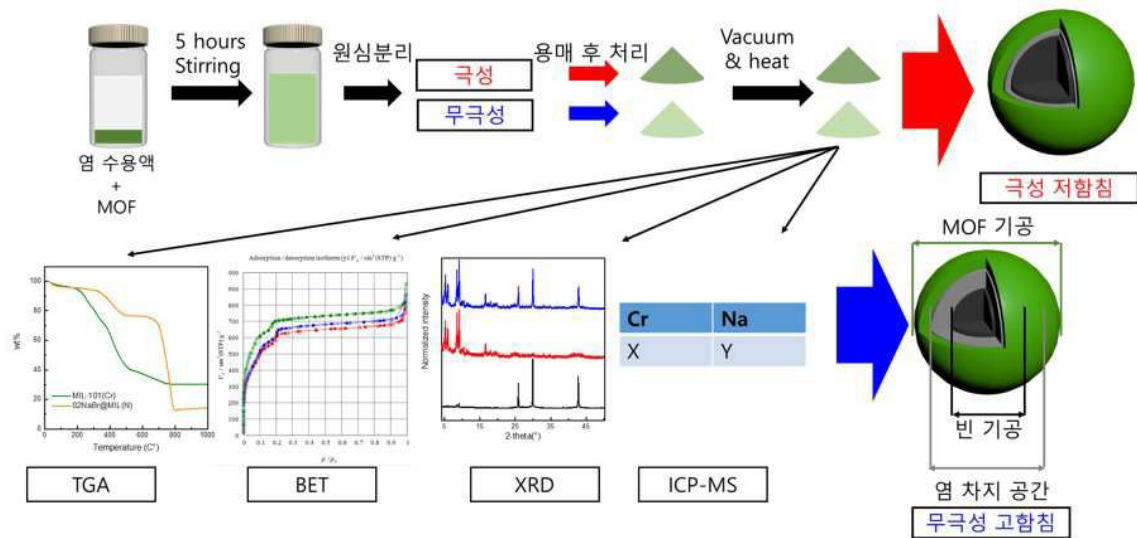
(54) 발명의 명칭 할로젠화 금속염이 기공 내 함침된 금속-유기 골격체 복합재 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 할로젠화 금속염이 기공 내 함침된 금속-유기 골격체 복합재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 다수의 기공을 가지는 금속-유기 골격체를 포함하며, 할로젠화 금속염이 상기 금속-유기 골격체의 기공 내부에 함침된 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체 복합재, 이의 제조방법 및 이의 용도를 제공한다.

본 발명에 따라 용매의 극성에 따른 후처리 방법을 통해 상기 기공 내부에 함침되는 할로젠화 금속염의 양을 조절할 수 있고, 이에 따라 가스의 흡탈착 성능을 제어할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/2808 (2013.01)
B01J 20/28083 (2013.01)
B01J 20/305 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
B01J 20/3236 (2013.01)
C02F 1/288 (2013.01)
B01D 2253/204 (2013.01)
B01D 2257/406 (2013.01)
C02F 2101/16 (2013.01)

김덕중

경남 진주시 가호로 28

(72) 발명자

구민규

경남 진주시 가좌길60번길 9

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345358497
과제번호	2019R1A6C1010042
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국기초과학지원연구원
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	핵심연구지원센터조성지원과제(광화학 나노소재 전문 핵심연구지원센터)
기 여 율	10/100
과제수행기관명	경상국립대학교 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415180555
과제번호	20212050100010
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지수요관리핵심기술개발(에텍)
연구과제명	전기화학적 압축기를 이용한 화학흡착식 히트펌프 시스템 개발
기 여 율	70/100
과제수행기관명	한국기계연구원
연구기간	2022.05.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711166206
과제번호	2020R1C1C1007568
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	배위결합 기반의 무기소재 자기조립체 개발과 응용
기 여 율	10/100
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345353356
과제번호	2021R1A6A3A13044147
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	금속-유기 골격체 기반의 삼차원 초소형 기관 개발 및 활용
기 여 율	10/100
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

다수의 기공을 가지는 금속-유기 골격체를 포함하며,

할로젠화 금속염이 상기 금속-유기 골격체의 기공 내부에 함침된 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체 복합재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체는,

MIL-47, MIL-53, MIL-100, MIL-101, MIL-102, MIL-110, MIL-125, MIL-127, UiO-66, UiO-67, UiO-68, MOF-805, MOF-806, MOF-808, MOF-841, NU-1000, DUT-67, CAU-6, CAU-10, MOF-303 또는 이의 혼합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체 복합재.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 할로젠화 금속염은,

NaBr, NaCl, NaI, LiF, LiCl, LiBr, CaF₂, CaCl₂, NiCl₂, NiBr₂, PbCl₂, 및 BaCl₂ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체 복합재.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 기공은,

평균 직경이 0.6 nm 내지 3.4 nm 인 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체 복합재.

청구항 5

금속-유기 골격체를 준비하는 단계;

상기 준비된 금속-유기 골격체를 전처리하는 단계;

상기 전처리된 금속-유기 골격체 및 할로젠화 금속염을 혼합하는 단계;

상기 혼합된 용액을 원심분리하여 상층액을 제거하고 침전물을 용매에 분산시켜 후처리하는 단계; 및

상기 후처리된 침전물을 건조시키는 단계;를 포함하는, 할로젠화 금속염이 기공 내 함침된 금속-유기 골격체 복합재 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 전처리하는 단계는,

진공 오븐에서 110 내지 130℃로 1 내지 3시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체 복합재 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 원심분리는,

4000 내지 6000 rpm 으로 10 내지 20분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체 복합재 제조방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 용매는,

물, 에탄올, n-헥산, 아세톤, 메탄올, 또는 이의 혼합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체 복합재 제조방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 후처리하는 단계는,

상기 기공 내부에 함침된 할로젠화 금속염의 양을 조절하는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체 복합재 제조방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 금속-유기 골격체 복합재 또는 제 5 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따라 제조된 금속-유기 골격체 복합재를 포함하는, 흡착용 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 조성물은,

암모니아, 물 또는 이의 혼합물을 흡착하는 것을 특징으로 하는, 흡착용 조성물.

청구항 12

제 10 항의 조성물을 유효성분으로 포함하는, 암모니아 흡착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 할로젠화 금속염이 기공 내 함침된 금속-유기 골격체 복합재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 미세 기공을 가진 금속-유기 골격체(MOF)의 기공 내부가 할로젠화 금속염으로 함침되어 가스 흡탈착 성능이 향상된 금속-유기 골격체 복합재, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 산업 사회의 급속한 발달로 인하여 각종 공장에서 배출되는 산업 폐수, 산업 폐기물, 특히 유독성 오염물질의 함량은 계속 증가하는 추세에 있다. 특히, 암모니아는 강한 부식성 및 독성 혹은 악취를 일으키는 문제점을 갖고 있어, 폐수에 함유된 채 그대로 방류되거나 하수처리 시설 혹은 매립지에서 암모니아 가스 형태로 배출되어 하천 생태계를 파괴하고 부영양화 등 수질 오염을 유발하거나, 대기 중에 배출되어 주요 시설 혹은 구조물을 부식시키거나 강한 악취를 발생하여 환경 오염을 일으킨다.

[0004] 이러한 오염물질을 제거하기 위한 기존 공정에는 흡착법(adsorption method), 전기화학적 처리법(electrochemical treatment), 미생물 분해법(microbial degradation), 막분리법(membrane filtration) 등이 있으며, 이 방법 중 흡착법은 공정상의 편의성, 경제성, 효율성 등의 장점이 있어 널리 사용되고 있다.

[0005] 흡착법의 경우, 단독으로 활용되기보다는 다른 공정과 연계하여 사용되는 것이 일반적인데, 범용 흡착제인 활성탄, 알루미나 및 실리카 등을 이용하여 짧은 시간 내에 효과적으로 암모니아와 같은 오염물질을 흡착 제거할 수 있는 특징이 있다. 그러나 이러한 흡착제에 의한 제거 흡착 방법은 대개 흡착제 표면에서의 단순한 물리적 결합력에 의한 물리 흡착에 의하여 이루어지기 때문에 흡착제 단위 무게당 오염물질의 흡착량이 그다지 크지 않으며, 따라서 만족할 만한 수준의 흡착 효율을 얻기 위해서는 과량의 흡착제를 투여하여야만 하는 문제점이 있다.

[0006] 이러한 문제점을 극복하기 위하여 흡착제에 여러 가지 종류의 첨가제를 혼합하거나 혹은 흡착제의 표면 개질을 통하여 흡착 성능을 향상시킴으로써 폐수 중의 유기 또는 무기 오염 물질의 흡착 제거능을 개선시키기 위한 많은 시도가 이루어져 왔으나, 이러한 방법 역시 처리 비용이 비싸서 경제적이지 못하다거나 또는 오염물질을 충분히 제거할 수 있는 수준으로 흡착 성능이 크게 개선되지는 않는다거나 하는 여러 가지 이유로 인하여 상용화 단계에 이르지 못하고 있다.

[0007] 이에, 종래의 문제점을 해소하여 다양한 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있는 새로운 기술이 필요할 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2008-0080870호 (2008년09월05일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 가스 흡탈착 성능이 향상된 금속-유기 골격체 복합재료 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 다수의 기공을 가지는 금속-유기 골격체를 포함하며, 할로젠화 금속염이 상기 금속-유기 골격체의 기공 내부에 함침된 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체 복합재를 제공한다.

[0013] 상기 금속-유기 골격체는, MIL-47, MIL-53, MIL-100, MIL-101, MIL-102, MIL-110, MIL-125, MIL-127, UiO-66,

UiO-67, UiO-68, MOF-805, MOF-806, MOF-808, MOF-841, NU-1000, DUT-67, CAU-6, CAU-10, MOF-303 또는 이의 혼합물에서 선택될 수 있다.

[0014] 상기 할로젠화 금속염은, NaBr, NaCl, NaI, LiF, LiCl, LiBr, CaF₂, CaCl₂, NiCl₂, NiBr₂, PbCl₂, 및 BaCl₂로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0015] 상기 기공은, 평균 직경이 0.6 nm 내지 3.4 nm 일 수 있다.

[0016] 본 발명은 금속-유기 골격체를 준비하는 단계; 상기 준비된 금속-유기 골격체를 전처리하는 단계; 상기 전처리된 금속-유기 골격체 및 할로젠화 금속염을 혼합하는 단계; 상기 혼합된 용액을 원심분리하여 상층액을 제거하고 침전물을 용매에 분산시켜 후처리하는 단계; 및 상기 후처리된 침전물을 건조시키는 단계;를 포함하는, 할로젠화 금속염이 기공 내 함침된 금속-유기 골격체 복합체 제조방법을 제공한다.

[0017] 상기 전처리하는 단계는, 진공 오븐에서 110 내지 130℃로 1 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.

[0018] 상기 원심분리는, 4000 내지 6000 rpm 으로 10 내지 20분 동안 수행될 수 있다.

[0019] 상기 용매는, 물, 에탄올, n-헥산, 아세톤, 메탄올, 또는 이의 혼합물에서 선택될 수 있다.

[0020] 상기 후처리하는 단계는, 상기 기공 내부에 함침된 할로젠화 금속염의 양을 조절할 수 있다.

[0021] 본 발명은 상기 금속-유기 골격체 복합체 또는 상기의 제조방법에 따라 제조된 금속-유기 골격체 복합체를 포함하는, 흡착용 조성물을 제공한다.

[0022] 상기 조성물은, 암모니아, 물 또는 이의 혼합물을 흡착할 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기의 흡착용 조성물을 유효성분으로 포함하는, 암모니아 흡착제를 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 복합체는 높은 다공성을 가지는 금속-유기 골격체의 기공 내부에 할로젠화 금속염을 도입함으로써, 가스의 흡탈착, 분리 및 열전달 성능을 향상시킬 수 있다.

[0026] 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 복합체의 제조방법에서 용매의 극성에 따른 후처리 방법을 통해 상기 기공 내부에 함침되는 할로젠화 금속염의 양을 조절할 수 있고 이에 따라 가스의 흡탈착 성능을 제어함으로써, 암모니아 등의 오염물질을 효과적으로 흡착 및 제거할 수 있다.

[0027] 또한, 암모니아 냉매의 흡착식 히트펌프의 흡착제로 활용하여 히트펌프의 성능 향상을 도모할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 금속 유기 골격체(MOF)의 복합체 제조 과정 및 분석 방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 분말 X-선 회절 분석법을 이용하여 실시예 1에 따라 제조된 NaBr이 기공 내 함침된 MIL-101 (NaBr@MIL-101)의 결정을 분석한 것으로, N은 세척 과정이 없는 시료, W1은 물로 1회 세척한 시료, W2는 물로 2회 세척한 시료, E1은 에탄올로 1회 세척한 시료, E2는 에탄올로 2회 세척한 시료, 및 H2는 헥산으로 2회 세척한 시료를 의미한다. 이하, 동일하게 적용된다.

도 3은 적외선 분광 분석법을 통해 NaBr@MIL-101의 분자구조를 분석한 것이다.

도 4는 전자현미경법을 통해 NaBr@MIL-101의 성분을 분석한 것으로, 위의 도면은 함침 전, 아래의 도면은 함침 후의 이미지이며, 함침 후 시료는 에탄올로 1회 세척되었다.

도 5는 비표면적 측정을 통해 NaBr@MIL-101의 다공성을 분석한 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

- [0032] 본 발명에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [0033] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [0035] 본 발명자는 미세기공을 가진 금속-유기 골격체에 할로젠화 금속염을 함침시켜 복합재를 제조하였고, 특히, 용매 극성에 따른 후처리 방법으로 함침되는 할로젠화 금속염의 양을 제어하고 흡탈착 성능을 조절할 수 있음을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.
- [0037] 본 발명은 할로젠화 금속염을 함유하는 금속-유기 골격체 복합재를 제공한다.
- [0038] 바람직하게는, 본 발명은 다수의 기공을 가지는 금속-유기 골격체를 포함하며, 할로젠화 금속염이 상기 금속-유기 골격체의 기공 내부에 함침된 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격체 복합재를 제공한다.
- [0039] 본 명세서에서, "금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF)"는 금속 이온이나 금속을 포함한 클러스터가 유기 리간드로 연결된 다공성 물질로, 3차원 구조를 형성하여 다공성을 가지면서도 강한 결합을 유지함으로써 가스 저장, 촉매, 약물 전달, 화학 센서 등 다양한 기능을 할 수 있는 배위 고분자의 일종이다.
- [0040] 본 발명에 있어서, 상기 금속-유기 골격체는 수분에 안정한 MOF를 모두 포함할 수 있고, 보다 구체적으로는, MIL계의 MIL-47, MIL-53, MIL-100, MIL-101, MIL-102, MIL-110, MIL-125, MIL-127, Zr 계열의 UiO-66, UiO-67, UiO-68, MOF-805, MOF-806, MOF-808, MOF-841, NU-1000, DUT-67, Al 계열의 CAU-6, CAU-10, MOF-303, 또는 이의 혼합물에서 선택될 수 있으며, 보다 바람직하게는 MIL-101 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 상기 MIL-101은 Cr^{3+} 금속 문치와 다리 리간드로 이루어져 있는 MOF로, 비표면적이 큰 편이며, 공기 및 수분에서 안정한 장점을 가진다.
- [0042] 상기 금속-유기 골격체는 다수의 기공을 가질 수 있고, 상기 기공은 평균 직경이 0.6 nm 내지 3.4 nm 인 미세기공일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 본 명세서에서, "할로젠화 금속염"은 할로젠(halogen) 원소를 함유하는 금속염으로, 보다 상세하게는, 금속 불화물염, 금속 염화물염, 금속 브롬화물염 등을 포함할 수 있다.
- [0044] 바람직하게는, 상기 할로젠화 금속염은 NaBr, NaCl, NaI, LiF, LiCl, LiBr, CaF_2 , CaCl_2 , NiCl_2 , NiBr_2 , PbCl_2 , 및 BaCl_2 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 상기 할로젠화 금속염이 상기 금속-유기 골격체의 기공에 함침됨으로써 흡착 성능이 향상될 수 있다.
- [0047] 본 발명은 할로젠화 금속염을 함유하는 금속-유기 골격체 복합재 제조방법을 제공한다.
- [0048] 바람직하게는, 본 발명은 금속-유기 골격체를 준비하는 단계; 상기 준비된 금속-유기 골격체를 전처리하는 단계; 상기 전처리된 금속-유기 골격체 및 할로젠화 금속염을 혼합하는 단계; 상기 혼합된 용액을 원심분리하여 상층액을 제거하고 침전물을 용매에 분산시켜 후처리하는 단계; 및 상기 후처리된 침전물을 건조시키는 단계;를 포함하는, 할로젠화 금속염이 기공 내 함침된 금속-유기 골격체 복합재 제조방법을 제공한다.
- [0049] 본 발명에 있어서, 상기 금속-유기 골격체를 준비하는 단계는, 금속-유기 골격체를 직접 합성하거나 또는 상용되는 것을 구매함으로써 수행될 수 있다.
- [0050] 상기 금속-유기 골격체는 MIL 계열의 MIL-47, MIL-53, MIL-100, MIL-101, MIL-102, MIL-110, MIL-125, MIL-127, Zr 계열의 UiO-66, UiO-67, UiO-68, MOF-805, MOF-806, MOF-808, MOF-841, NU-1000, DUT-67, Al 계열의 CAU-6, CAU-10, MOF-303, 또는 이의 혼합물에서 선택될 수 있으며, 보다 바람직하게는 MIL-101 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0051] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 질산크로뮴 노나수화물($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 테레프탈산($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$), 및 탈이온수를 테프론 용기에 넣어 초음파 분산 후, 오토클레이브에서 반응시킨 다음 세척하고 상층액을 제거한 후, N,N-디메틸포름아미드를 넣고 초음파 분산을 진행한 다음, 오븐에서 반응시키고 세척 및 건조시켜 MIL-101을 제조하였다.
- [0052] 본 발명에 있어서, 상기 준비된 금속-유기 골격체를 전처리하는 단계는 상기 준비된 금속-유기 골격체를 진공 오븐에서 110 내지 130℃, 바람직하게는 120℃ 온도로, 1 내지 3시간, 바람직하게는 2시간 동안 처리함으로써 수행될 수 있다.
- [0053] 본 발명에 있어서, 상기 전처리된 금속-유기 골격체 및 할로젠화 금속염을 혼합하는 단계는 상기 전처리된 금속-유기 골격체와 고농도의 할로젠화 금속염 수용액을 교반함으로써 수행될 수 있다.
- [0054] 상기 할로젠화 금속염은 금속 불화물염, 금속 염화물염, 금속 브롬화물염 등을 포함할 수 있고, 바람직하게는, NaBr, NaCl, NaI, LiF, LiCl, LiBr, CaF_2 , CaCl_2 , NiCl_2 , NiBr_2 , PbCl_2 , 및 BaCl_2 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 상기 할로젠화 금속염은 고농도로 포함될 수 있고, 예를 들어, 본 발명의 일 실시예에 따른 NaBr의 농도는 3M 내지 6M 농도일 수 있다.
- [0056] 상기 혼합은 300 내지 500 rpm 으로 1 내지 3 시간 동안 교반함으로써 수행될 수 있다.
- [0057] 상기 전처리된 금속-유기 골격체 및 할로젠화 금속염은 1 : (50 내지 100), 바람직하게는 1 : (30 내지 35), 보다 바람직하게는 1 : 31의 중량비로 혼합될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 본 발명에 있어서, 상기 후처리하는 단계는, 상기 혼합된 용액을 원심분리하여 상층액을 제거하고 침전물을 용매에 분산시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0059] 상기 원심분리는 4000 내지 6000 rpm 으로, 바람직하게는 5000 rpm 으로, 10 내지 20분 동안 수행될 수 있다.
- [0060] 상기 용매는 물, 에탄올, n-헥산, 아세톤, 메탄올 또는 이의 혼합물에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 n-헥산일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 상기 후처리하는 단계를 통해 상기 기공 내부에 함침된 할로젠화 금속염의 양을 조절할 수 있다.
- [0062] 상기 후처리 단계는 2회 이상 반복적으로 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 본 발명의 일 실험예에 따르면, 극성이 낮은 용매일수록 비표면적이 감소하는 것으로 확인되어, 할로젠화 금속염의 함침량이 증가되는 것으로 판단할 수 있었으며, 특히 헥산으로 2회 이상 후처리한 경우, 기공 내부 할로젠화 금속염이 적절하게 함침되며, 기공 외부 잔류 할로젠화 금속염의 양도 최소화됨을 확인할 수 있었다.
- [0064] 본 발명에 있어서, 상기 건조시키는 단계는 상기 후처리된 침전물을 110 내지 130℃, 바람직하게는 120℃ 온도에서 5 내지 10 시간 동안 진공에서 수행될 수 있다.
- [0066] 또한, 본 발명은 상기 금속-유기 골격체 복합체 또는 상기의 제조방법에 따라 제조된 금속-유기 골격체 복합체를 포함하는, 흡착용 조성물을 제공한다.
- [0067] 본 명세서에서, "흡착(adsorption)"은 협의의 흡착 뿐만 아니라, 흡수(absorption), 수착(sorption) 등을 모두 포함하는 의미로 해석될 수 있다.
- [0068] 상기 흡착용 조성물은, 암모니아, 물 또는 이의 혼합물을 흡착할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0070] 또한, 본 발명은 상기의 흡착용 조성물을 유효성분으로 함유하는, 암모니아 흡착제를 제공한다.
- [0071] 바람직하게는, 상기 조성물은 암모니아 냉매의 흡착식 히트펌프의 흡착제로 활용하여 히트펌프의 성능 향상을 도모할 수 있다.
- [0073] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업

계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0075] <실시예 1>

[0076] 1. 시약

[0077] 질산크로뮴 노나수화물 (chromium nitrate nonahydrate, 99%, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), 테레프탈산 (terephthalic acid, 98%, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, Sigma-Aldrich), 탈이온수 (18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ at 25 ° C, Merck Millipore Direct Q3 UV Water Purification System), 메틸 알콜 (99.5%, CH_3OH , Daejung), N,N-디메틸포름아미드 (N,N-dimethylformamide, 99.8%, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, Daejung), 에틸 알콜 (94.5%, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Samchun), n-헥산 (95%, C_6H_{14} , Daejung)를 구매하여 준비하였다.

[0079] 2. MIL-101 (MIL-Materials of Institut Lavoisier)의 합성

[0080] 테프론(teflon) 용기에 질산크로뮴 노나수화물 1.5 g, 테레프탈산 0.6225 g, 및 탈이온수 15 mL을 차례대로 넣어준 뒤 뚜껑을 닫고, 초음파 분산을 약 30초간 진행하였다. 테프론 라이닝된 오토클레이브 밤(teflon-lined autoclave bomb)에 넣고 잠근 다음, 218°C로 18시간 동안 오븐에 넣고 반응시켰다. 반응이 끝난 후, 오븐을 열고 약 3~5시간 정도 상온까지 냉각시킨 다음, 50 mL 코니칼 튜브에 생성물을 옮겼다. 원심분리 5000 RCF, 10 min 조건으로 생성물을 가라앉히고, 탈이온수 30 mL 1회, 메탄올 30 mL 1회, 및 아세톤 30 mL 1회로 분산시킨 후 원심분리로 생성물을 가라 앉히는 방식으로 세척을 진행하였다. 상층액을 모두 제거한 후, N,N-디메틸포름아미드 15 mL을 넣고 초음파 분산을 10분간 진행한 다음, 오븐에서 70°C로 15시간 반응시켰다. 상온으로 식힌 후, 50 mL 코니칼 튜브에 생성물 옮기고 위와 동일한 원심분리 조건으로 메탄올 30 mL 1회, 아세톤 30 mL 1회로 세척하였다. 상층액을 모두 제거한 후, 75°C 오븐에서 15시간 건조하였다.

[0082] 3. NaBr의 MIL-101 함침법 (NaBr@MIL-101)

[0083] 상기 실시예 1의 2에 따라 건조된 MIL-101 분말 0.1 또는 0.2 g을 20 mL 바이알에 넣어 진공 오븐에서 120°C로 2시간 동안 전처리한 후, 진공에서 약 2시간 동안 서서히 식혔다. 고농도의 NaBr 수용액 10 mL을 전처리한 MIL-101 분말이 든 바이알에 넣고, 400 RPM으로 2시간 동안 교반하였다. 교반이 끝난 후, NaBr 함침한 MIL-101 분말을 5000 RPM으로 10분 동안 원심분리하여 가라 앉히고, 상층액을 최대한 제거하였다. 그 후, 10 mL 용매 (탈이온수, 에탄올, 또는 n-헥산)에 분산시키고 원심분리를 진행한 다음, 상층액을 최대한 제거하였다. 시료에 따라 이 과정을 1회 더 진행한 후, 120°C로 6시간 동안 진공에서 건조하였다.

[0085] <실험예 1> NaBr@MIL-101의 결정성 분석

[0086] X-선 회절 분석(XRD)을 통해 상기 실시예 1의 NaBr 함침된 MIL-101 (NaBr@MIL-101)을 분석한 결과, 도 2에 나타난 바와 같이, NaBr 함침 후 세척 과정이 없는 시료, 에탄올로 1회 및 헥산으로 2회 세척한 시료에서 25° 및 30° 부근에서 NaBr에 대한 결정성 피크가 나타남을 확인할 수 있다. 헥산으로 2회 세척한 NaBr@MIL-101은 25° 및 30° 부근 NaBr의 결정성이 상대적으로 낮다.

[0087] 한편, 모든 시료에서 MIL-101의 결정성은 5~10° 에서 잘 확인되었다. 세척 과정이 없는 시료는 5~10° 에서 상대적으로 작은 X-선 회절 신호를 보이는데, 이는 NaBr의 결정성이 상대적으로 높음에 기인한다. 또한, 물보다 상대적으로 극성이 낮은 에탄올은 함침 과정에서 NaBr의 양을 상대적으로 많이 잔류하도록 허락하는 것으로 보인다. 결론적으로 헥산으로 세척하여 수득한 NaBr@MIL-101에서 기공 내 NaBr 함침이 가장 성공적이며, 기공 외부 잔류 NaBr 양도 최소화된 것으로 판단된다.

[0088] 더불어, 적외선 분광분석법(IR)을 통해 확인한 결과, 도 3에 나타난 바와 같이, NaBr 함침 후에도 MIL-101의 분자 구조에 변화가 없음을 확인할 수 있다.

[0090] <실험예 2> NaBr@MIL-101의 성분 분석

[0091] 전자현미경을 통해 성분 분석을 진행한 결과, 도 4에 나타난 바와 같이, NaBr 함침 후 시료에서 Br 신호가 명확하게 나옴에 따라 NaBr이 MIL-101 분말에 함침되어 있음을 판단할 수 있다.

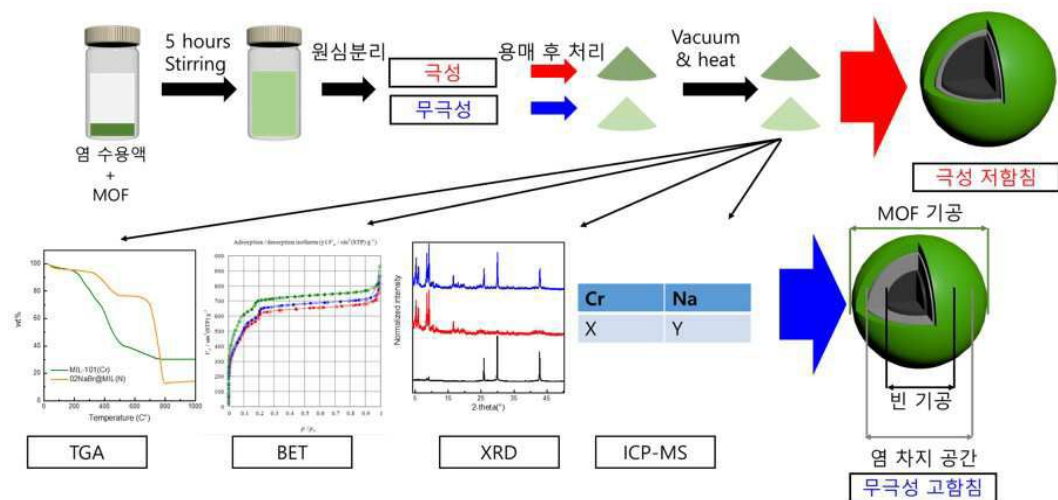
[0093] <실험예 3> NaBr@MIL-101의 기공 특성 분석

[0094] 비표면적 측정(BET)을 통해서 NaBr 함침 후 MIL-101 기공 특성 변화를 확인한 결과, 도 5에 나타난 바와 같이, 세척 후 대부분의 시료는 비표면적 감소가 미미하며, 세척하지 않은 시료는 NaBr이 다량 잔류하는 것으로 보이며 그에 따른 기공 폐쇄로 가장 낮은 비표면적을 보여주었다. 특이하게 헥산으로 세척한 시료는 세척이 없는 시료와 유사하게 큰 폭의 비표면적 감소를 확인할 수 있으며, 이를 통해 기공 내 NaBr 함침량이 많다는 것을 유추할 수 있다. 또한 기공 외부 잔류 NaBr이 미미한 것으로 추정되어 헥산으로 세척한 NaBr@MIL-101에서 NaBr 함침이 가장 잘 이루어졌다고 판단된다.

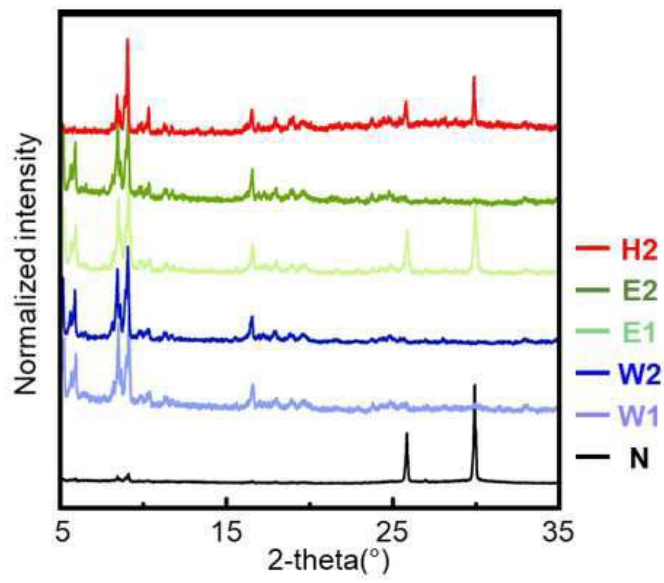
[0096] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

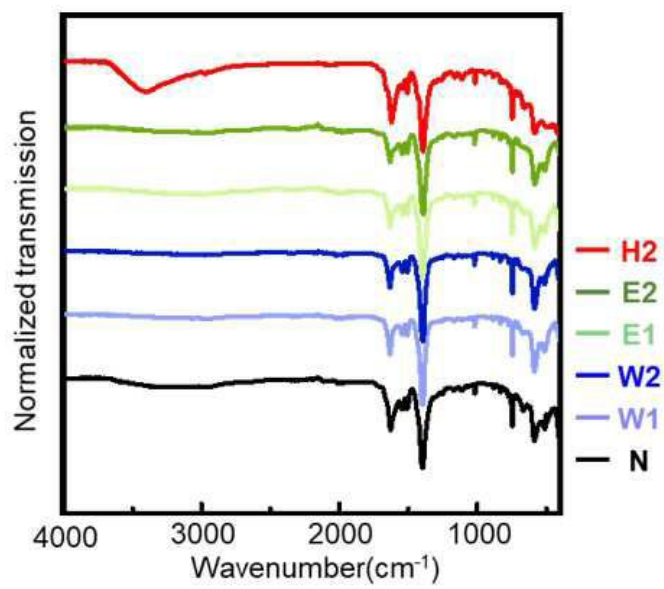
도면1



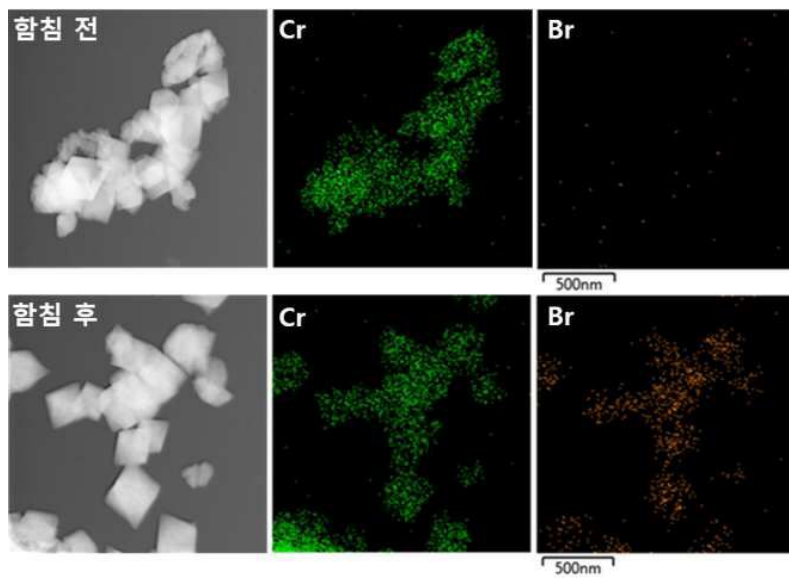
도면2



도면3



도면4



도면5

