



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0023557
(43) 공개일자 2022년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 1/08 (2006.01) B01D 59/26 (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 1/08 (2013.01)
B01D 59/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0105433
(22) 출원일자 2020년08월21일
심사청구일자 2020년10월30일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
숙명여자대학교산학협력단
서울특별시 용산구 청파로47길 100 (청파동2가, 숙명여자대학교)
(72) 발명자
오현철
경상남도 진주시 새평거로 30, 114동 2602호 (평거동, 엠코타운더프라하)
최경민
서울특별시 양천구 목동동로 50, 1208동 106호 (신정동, 목동신시가지아파트12단지)
(74) 대리인
특허법인 무한

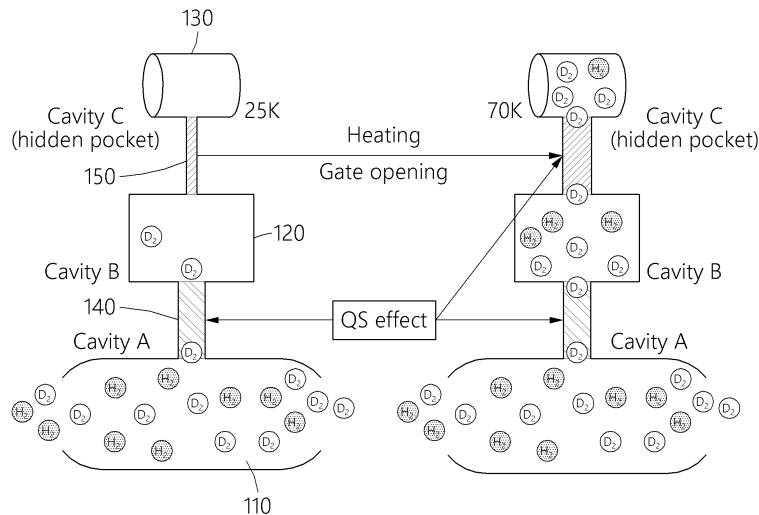
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체 및 이를 이용한 동위원소 분리 방법

(57) 요약

본 발명은 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체 및 이를 이용한 동위원소 분리 방법에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는, 적어도 3 개 이상의 기공; 및 상기 기공을 각각 연결하는 개구;를 포함하고, 상기 개구는 서로 상이한 크기를 가지는 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/226 (2013.01)

(72) 발명자

지서현

서울특별시 관악구 신림로29길 8, 106동 1511호 (신림동, 신림현대아파트)

정민지

경상남도 진주시 가좌길74번길 1, 306호 (가좌동)

박재우

경상남도 진주시 진주대로930번길 23, 302호 (칠암동, 스타빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711112222
과제번호	2019R1A2C2005162
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	고효율 동위원소 분리추출을 위한 초고감도 양자나노다공성 소재 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경남과학기술대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711112838
과제번호	2019R1A2C4069764
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	분자촉매를 가지는 금속유기-단위입자의 합성을 통한, 고효율 및 고안정성의 광, 유
기 및 전기촉매 개발	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	숙명여자대학교산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 3 개 이상의 기공; 및
상기 기공을 각각 연결하는 개구;
를 포함하고,
상기 개구는 서로 상이한 크기를 가지는 것인,
국소적으로 유연한 금속 유기 골격체.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 기공은, 제1 기공, 제2 기공 및 제3 기공을 포함하고,
상기 개구는,
상기 제1 기공 및 상기 제2 기공을 연결하는 제1 개구; 및
상기 제2 기공 및 상기 제3 기공을 연결하는 제2 개구;
를 포함하는 것이고,
상기 제1 개구의 직경은 3 Å 내지 5 Å이고,
상기 제2 개구의 직경은 1 Å 이상 3 Å 미만인 것인,
국소적으로 유연한 금속 유기 골격체.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는,
외부 자극이 가해지면 상기 개구 크기가 국소적으로 1 Å 이상 3 Å 미만에서 3 Å 내지 6 Å으로 변화되고,
상기 외부 자극은, 온도, 압력 또는 이 둘을 포함하는 것인,
국소적으로 유연한 금속 유기 골격체.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는,
Zn, Fe, Cu, Mg, V, Ni, Mn, Co, Ti, Zr, Cr, Mo, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Tc, Re, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Hg, Sr, Ba, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb 및 Bi로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

국소적으로 유연한 금속 유기 골격체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는,

FMOFCu인 것인,

국소적으로 유연한 금속 유기 골격체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는,

두 종류 이상의 동위원소 분자들을 운동 양자체 효과(kinetic quantum sieving effect)에 의해 분리하는 것이고,

상기 동위원소는,

중수소와 수소; 헬륨의 동위 원소; 질소의 동위 원소; 산소의 동위 원소; 및 탄소의 동위원소;로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

국소적으로 유연한 금속 유기 골격체.

청구항 7

국소적으로 유연한 금속 유기 골격체에 두 종류 이상의 동위원소 분자들을 주입하는 단계; 및

상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체의 개구 크기를 변화시켜 개구가 작은 개구에서 큰 개구로 변하는 중에, 상기 개구에 상기 동위원소 분자 중 일부 분자가 선택적으로 포집되도록 하는 단계;

를 포함하는,

국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 이용한 동위원소 분리 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는,

적어도 3 개 이상의 기공; 및

상기 기공을 각각 연결하는 개구;

를 포함하고,

상기 기공은, 제1 기공, 제2 기공 및 제3 기공을 포함하고,

상기 개구는, 상기 제1 기공 및 상기 제2 기공을 연결하는 제1 개구; 및 상기 제2 기공 및 상기 제3 기공을 연결하는 제2 개구;를 포함하고,

상기 제1 개구의 직경은 3 Å 내지 5 Å이고,

상기 제2 개구의 직경은 1 Å 이상 3 Å 미만인 것인,

국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 이용한 동위원소 분리 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체의 개구 크기를 변화시켜 개구가 작은 개구에서 큰 개구로 변하는 중에, 상기 개구에 상기 동위원소 분자 중 일부 분자가 선택적으로 포집되도록 하는 단계는,

외부 자극을 가하여 상기 개구의 크기를 변화시켜 상기 동위원소 분자 중 일부 기체 분자를 선택적으로 포집하는 것이고,

상기 외부 자극은, 온도, 압력 또는 이 둘을 포함하는 것인,

국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 이용한 동위원소 분리 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 외부 자극은, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 77 K 이상의 극저온 환경에 노출시키는 것인,

국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 이용한 동위원소 분리 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 압력은, 1 mbar 내지 100 mbar 인 것인,

국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 이용한 동위원소 분리 방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 선택적으로 포집되는 일부 기체 분자는,

상기 동위원소 분자들 중 무거운 분자인 것인,

국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 이용한 동위원소 분리 방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 이용한 동위원소 분리 방법은,

포집되는 특정 동위원소 분자 수 : 포집되지 않는 특정 동위원소 분자 수의 비(분리 효율)가 3 이상인 것인,

국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 이용한 동위원소 분리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체 및 이를 이용한 동위원소 분리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 중수소는 인공태양이라고 불리는 핵융합에 필요한 핵심 에너지원으로 여러 산업과 연구 분야에서도 필요한 미래 자원이다.

[0004] 그러나, 지구상에 존재하는 중수소가 수소 동위원소 혼합물에서 차지하는 비율이 매우 낮고 (0.016 %), 수소와 중수소의 크기나 모양 물리·화학적 성질이 매우 비슷해 분리하기가 어렵기 때문에 중수소를 얻는 일은 쉽지 않다.

[0005] 이러한 동위원소의 분리 방법에 대한 시도는 수소와 중수소의 동위원소에 대하여 시도되어 왔다. 그 중 하나인 극저온증류(cryogenic distillation) 분리 방법은 절대온도 근처인 대략 영하 250 도에서만 수소 동위원소 분리가 가능해 극저온 도달을 위해 고가의 액체헬륨 (3만원/리터)을 사용해야 했다. 따라서, 분리에 많은 에너지가 필요할 뿐만 아니라 분리 효율 ($S_{D2/H2} < 1.5$) 이 매우 낮은 문제가 있었다.

[0006] 종래의 방식들에 따르면 높은 에너지를 들였음에도 분리 효율이 우수하게 구현되지 않았기 때문에 완전히 새로운 방식으로, 낮은 에너지를 이용하더라도 가능하고, 간단하면서도 높은 효율로 동위원소를 분리하기 위한 접근 방식이 필요한 상황이다. 따라서, 수소 혼합물에서 중수소를 효율적으로 분리하는 일이 현대 분리기술 중 여전히 중요한 도전과제이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 낮은 에너지를 이용하더라도 고온에서 동위원소 입자들의 혼합물 중 선택적으로 동위원소 분자만을 높은 효율로 분리해낼 수 있는 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체 및 이를 이용한 동위원소 분리 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는, 적어도 3 개 이상의 기공; 및 상기 기공을 각각 연결하는 개구;를 포함하고, 상기 개구는 서로 상이한 크기를 가지는 것이다.

[0012] 일 실시형태에 있어서, 상기 기공은, 제1 기공, 제2 기공 및 제3 기공을 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 일 실시형태에 있어서, 상기 개구는, 상기 제1 기공 및 상기 제2 기공을 연결하는 제1 개구; 및 상기 제2 기공 및 상기 제3 기공을 연결하는 제2 개구;를 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 개구의 직경은 3 Å 내지 5 Å이고, 상기 제2 개구의 직경은 1 Å 이상 3 Å 미만인 것일 수 있다.

[0015] 일 실시형태에 있어서, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는, 외부 자극이 가해지면 상기 개구 크기가 국소적으로 변화되고, 상기 외부 자극은, 온도, 압력 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 일 실시형태에 있어서, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는, 상기 외부 자극이 가해지면, 상기 개구 크기가 1 Å 이상 3 Å 미만에서 3 Å 내지 6 Å으로 변화되는 것일 수 있다.

[0017] 일 실시형태에 있어서, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는, Zn, Fe, Cu, Mg, V, Ni, Mn, Co, Ti, Zr, Cr, Mo, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Tc, Re, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Hg, Sr, Ba, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb 및 Bi로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

- [0018] 일 실시형태에 있어서, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는, FMOFCu인 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 있어서, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는, 두 종류 이상의 동위원소 분자들을 운동 양자체 효과(kinetic quantum sieving effect)에 의해 분리하는 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 있어서, 상기 동위원소는, 중수소와 수소; 헬륨의 동위 원소; 질소의 동위 원소; 산소의 동위 원소; 및 탄소의 동위원소;로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 다른 실시예에 따른 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 이용한 동위원소 분리 방법은, 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체에 두 종류 이상의 동위원소 분자들을 주입하는 단계; 및 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체의 개구 크기를 변화시켜 개구가 작은 개구에서 큰 개구로 변하는 중에, 상기 개구에 상기 동위원소 분자 중 일부 분자가 선택적으로 포집되도록 하는 단계;를 포함한다.
- [0022] 일 실시형태에 있어서, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는, 적어도 3 개 이상의 기공; 및 상기 기공을 각각 연결하는 개구;를 포함하고, 상기 기공은, 제1 기공, 제2 기공 및 제3 기공을 포함하고, 상기 개구는, 상기 제1 기공 및 상기 제2 기공을 연결하는 제1 개구; 및 상기 제2 기공 및 상기 제3 기공을 연결하는 제2 개구;를 포함하고, 상기 제1 개구의 직경은 3 Å 내지 5 Å이고, 상기 제2 개구의 직경은 1 Å 이상 3 Å 미만인 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 있어서, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체의 개구 크기를
- [0024] 변화시켜 개구가 작은 개구에서 큰 개구로 변하는 중에, 상기 개구에 상기 동위원소 분자 중 일부 분자가 선택적으로 포집되도록 하는 단계는, 외부 자극을 가하여 상기 개구의 크기를 변화시켜 상기 동위원소 분자 중 일부 기체 분자를 선택적으로 포집하는 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시형태에 있어서, 상기 외부 자극은, 온도, 압력 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0026] 일 실시형태에 있어서, 상기 외부 자극은, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 77 K 이상의 극저온 환경에 노출시키는 것일 수 있다.
- [0027] 일 실시형태에 있어서, 상기 외부 자극은, 1 mbar 내지 100 mbar 압력 조건인 것일 수 있다.
- [0028] 일 실시형태에 있어서, 상기 외부 자극이 가해지면, 상기 제2 개구 크기가 1 Å 이상 3 Å 미만에서 3 Å 내지 6 Å으로 변화되는 것일 수 있다.
- [0029] 일 실시형태에 있어서, 상기 선택적으로 포집되는 일부 기체 분자는, 상기 동위원소 분자들 중 무거운 분자인 것일 수 있다.
- [0030] 일 실시형태에 있어서, 상기 동위원소는, 중수소와 수소; 헬륨의 동위 원소; 질소의 동위 원소; 산소의 동위 원소; 및 탄소의 동위원소;로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0031] 일 실시형태에 있어서, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 이용한 동위원소 분리 방법은, 포집되는 특정 동위원소 분자 수 : 포집되지 않는 특정 동위원소 분자 수의 비(분리 효율)가 3 이상인 것일 수 있다.
- [0032] 일 실시형태에 있어서, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체의 개구 크기를 변화시키는 것은, 운동 양자체 효과(kinetic quantum sieving effect)에 의한 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는, 외부 자극에 의해 금속 유기 골격체의 개구 구조가 국소적 유연하게 변화하는 현상을 이용하여, 액체질소 온도 이상의 고온에서도 동위원소를 분리할 수 있는 최적의 기공 크기를 손쉽게 얻어냄으로써 동위원소 혼합물에서 특정 원자량을 가지는 분자들을 높은 선택도를 가지도록 효율적으로 분리할 수 있는 효과가 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 이용한 동위 원소 분리 방법은, 간단한 공정으로 동위 원소 분리 기능을 갖는 다공성 금속-유기 골격체를 이용하여 동위 원소에 대한 비용 및 에너지 효율적이고 대규모의 동위 원소 분리 시스템을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0037]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체 구조 및 온도-트리거 게이트-개구 효과의 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 기공 B와 C 사이의 개구 높이에서 절단된 ac 평면을 보여주는 트리-모달 구조화된 FMOFCu의 2-D구조이다. 같은 색상은 각각 같은 기공 영역을 나타낸다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 FMOFCu의 단위 셀 (a-c) 및 결정 구조 (e-g) 각각 기공 A, B 및 C의 부피를 나타낸다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 FMOFCu의 결정 구조 및 프로브 구의 그리드 공간이 0.1 Å인 기공 네트워크 분석 결과이다. 프로브 크기에 따라 3 개의 기공 (A, B, C)을 식별하고 연결할 수 있다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 FMOFCu 프레임 워크의 SEM 이미지이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 FMOFCu에 대한 열 중량 분석결과이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따라 (a) 합성된, (b) 시뮬레이션된 FMOFCu의 PXRD 패턴이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 FMOFCu (열은 회색) 및 CPHFP (검정색)의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 N₂ (위)를 사용하여 1 bar 및 77 K, H₂ (아래)를 사용하여 20 K에서 샘플 FMOFCu의 BET 등온선이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 압력 범위 0-1 bar에서 다양한 온도 (25-120 K)에서 FMOFCu의 H₂ 흡착 (단함) 및 탈착 (열림)에 대한 등온선이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 다양한 온도에서 FMOFCu의 수소 흡착 및 탈착 등온선 : (a) 19.5K, (b) 25K, (c) 40K, (d) 60K, (e) 77K, (f) 100K 및 (g) 120K. 닫힌 기호와 열린 기호는 흡착과 탈착을 나타낸다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 다양한 온도에서 FMOFCu의 중수소 흡착 및 탈착 등온선이다 ((a) 23K, (b) 25K, (c) 40K, (d) 60K, (e) 77K, (f) 100K 및 (g) 120K). 닫힌 기호와 열린 기호는 흡착과 탈착을 나타낸다.

도 13은 본 발명의 실시예에 따른 중성자 분말 회절 (NPD)은 24 K에서 D₂의 진공 및 폴링 로딩 하에서 측정되었으며 가스 흡착에 의한 구조적 변화는 보이지 않았다.

도 14는 본 발명의 실시예에 따른 FMOFCu의 순수한 가스 H₂ (검정색) 및 D₂ (빨간색) 열 탈착 스펙트럼이다.

도 15는 본 발명의 실시예에 따른 다양한 노출 온도 (T_{exp})에서 10 분 동안 FMOFCu 상의 10 mbar 1/1 H₂/D₂ 동위 원소 혼합물의 H₂ (실선) 및 D₂ (점선) 열 탈착 스펙트럼이다 ((a) 25 K; (b) 40 K; (c) 60 K; (d) 77 K; (e) 87 K. (f) T_{exp}의 함수로서 상응하는 흡착된 양의 D₂ (실선) 및 선택도 (점선)).

도 16은 본 발명의 실시예에 따른 FMOFCu 및 MOF-74-Ni의 상이한 노출 온도 60 K, 77 K 및 87 K에 대해 10 mbar 1 : 1 동위 원소 혼합물 로딩의 비교 H₂ 및 D₂ 탈착 스펙트럼이다.

도 17은 본 발명의 실시예에 따른 흡착량의 함수로서 FMOFCu에 대한 수소 흡착의 등압 열을 나타낸 그래프이다.

도 18은 본 발명의 실시예에 따른 다양한 노출 온도 (T_{exp})에서 10 분 및 300 분 동안 FMOFCu상의 50mbar 1/1 H₂/D₂ 동위 원소 혼합물의 H₂ 및 D₂ 열 탈착 스펙트럼 (T_{exp})이다.

도 19는 본 발명의 실시예에 따른 25 K에서 FMOFCu의 동역학 효과 다른 노출 시간 동안 50 mbar 1 : 1 동위 원소 혼합물 로딩의 H₂ 및 D₂ 탈착 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038]

이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

- [0039] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0040] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 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 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0042] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0043] 또한, 실시 예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.
- [0044] 어느 하나의 실시 예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0046] 본 발명에서는 동위원소의 분리와 관련하여, 다공성 물질의 양자체(Quantum Sieving) 효과를 이용한다. 특히, 본 발명에서는 운동 양자체 효과(Kinetic Quantum Sieving Effect)를 이용하여 동위원소 중 상대적으로 무거운 입자를 효율적으로 분리 및 저장할 수 있는 기술을 이용한다.
- [0047] 운동 양자체 효과는 '극저온 환경의 크기가 한정된 기공에서는 수소(H₂)보다 중수소(D₂)가 더 빠르게 확산될 수 있다'는 내용이다. 이는 중수소의 드 브로이 파장이 수소보다 짧은 이유에서 기인하는 현상이다.
- [0048] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는 기공의 크기가 변화하면서 무거운 동위원소 분자가 상기 금속 유기 골격체의 내부로 더 빨리 확산되는 효과인 운동 양자체 효과를 이용할 수 있다.
- [0049] 이와 같은 운동 양자체 효과는, 일 예로서 수소와 중수소 동위원소의 혼합물에 적용하였을 경우 77 K(-196 °C) 이하 정도의 극저온 조건에서 6 옹스트롬(Å, 1 Å=10⁻¹⁰ m)보다 작은 수준의 기공 크기를 가지는 구조에서 일어날 수 있는 것으로 파악되었다. 일 예로서, 중수소 분리에 가장 적합한 운동 양자체 효과가 나타나는 기공 크기는 직경 3.0 Å 내지 3.4 Å 정도라는 게 실험적으로 확인되었다. 본 발명의 일 실시예에서는 이를 이용하여 동위원소 혼합물을 분리할 수 있다.
- [0051] 본 발명에서는 상기 다공성 물질로서 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 이용할 수 있다. 이러한 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 이용할 경우 온도의 변화에 따라 '기공을 연결하는 개구'의 크기가 분자의 열진동에 따라 국소적으로 변화되는 것일 수 있다.
- [0052] 본 발명에서는 이와 같이 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체의 개구의 크기를 변화시키는 과정에서 동위원소 입자의 혼합물 중 특정한 입자들만을 선별적으로 분리해낼 수 있다. 상기 금속 유기 골격체의 채널 내에 더 가벼운 동위원소의 확산을 막을 수 있는, 확산 장벽(kinetic diffusion barrier)으로 작용하여 더 무거운 동위원소를 선택적으로 분리할 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는, 적어도 3 개 이상의 기공; 및 상기 기공을 각각 연결하는 개구;를 포함하고, 상기 개구는 서로 상이한 크기를 가지는 것이다.

- [0055] 일 실시형태에 있어서, 상기 기공은, 제1 기공, 제2 기공 및 제3 기공을 포함하는 것일 수 있다.
- [0056] 일 실시형태에 있어서, 상기 개구는, 상기 제1 기공 및 상기 제2 기공을 연결하는 제1 개구; 및 상기 제2 기공 및 상기 제3 기공을 연결하는 제2 개구;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0057] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체 구조 및 온도-트리거 게이트-개구 효과의 모식도이다.
- [0058] 도 1은 동위원소 혼합물 중 일 예로서 수소 분자와 중수소 분자가 혼재된 혼합물을 예로 들었으나, 본 발명의 사상은 이에 한정되지 않는다.
- [0059] 도 1의 좌측 도면을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체 구조는 제1 기공(110) (cavity A), 제2 기공(120) (cavity B) 및 제3 기공(130) (cavity C)을 포함하는 것일 수 있다. 또한, 상기 제1 기공(110) 및 상기 제2 기공(120)을 연결하는 제1 개구(140) 및 상기 제2 기공(120) 및 상기 제3 기공(130)을 연결하는 제2 개구(150)를 포함한다.
- [0060] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 개구(140)의 직경은 3 Å 내지 5 Å이고, 상기 제2 개구(150)의 직경은 1 Å 이상 3 Å 미만인 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 제1 개구(140)의 직경은, 3 Å 내지 4 Å 이고, 상기 제2 개구(150)의 직경은 2 Å 내지 3 Å인 것일 수 있다. 상기 제1 개구(140)는 고정된 개구이고, 상기 제2 개구(150)의 크기는 77 K 이하의 온도에서 닫혀 있는 상태로 있다가, 외부 자극, 예를 들어, 77 K 이상의 온도에서 국소적으로 커지는 것일 수 있다.
- [0061] 일 실시형태에 있어서, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는, 외부 자극이 가해지면 상기 개구 크기가 국소적으로 변화되고, 상기 외부 자극은, 온도, 압력 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0062] 본 발명에 적용되는 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체의 일 예에 따르면 특정한 환경 하에서 기체를 주입할 경우, 기체의 온도와 압력에 따라 기공 크기가 달라지는 현상이 나타날 수 있다. 즉, 숨을 들이쉬고 내쉴 때 폐가 커지고 작아지는 것과 비슷하게, 호흡 현상이라고 부르는 현상이 발생할 수 있다.
- [0063] 도 1의 우측 도면은, 본 발명의 일 실시예에 따라 금속 유기 골격체가 호흡 현상에 의해 기공 크기가 변화하면서 수소와 중수소의 동위원소 혼합물 중 중수소 입자들을 높은 비율로 포집하여 중수소가 분리되는 과정을 나타내고 있다.
- [0064] 일 실시형태에 있어서, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는, 상기 외부 자극이 가해지면, 상기 개구 크기가 1 Å 이상 3 Å 미만에서 3 Å 내지 6 Å으로 변화되는 것일 수 있다. 상기 개구 크기가 변화되는 것은 상기 제2 개구의 크기가 변화되는 것일 수 있다. 상기 제2 개구 크기는 2 Å 내지 3 Å인 상태에서 외부 자극에 의해 3 Å 내지 6 Å으로 변화하는 것일 수 있다.
- [0065] 일 실시형태에 있어서, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는, Zn, Fe, Cu, Mg, V, Ni, Mn, Co, Ti, Zr, Cr, Mo, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Tc, Re, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Hg, Sr, Ba, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb 및 Bi로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0066] 일 실시형태에 있어서, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는, FMOFCu인 것일 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 예로서, 3 개의 기공을 가진 FMOFCu는 각 기공을 연결하는 개구(aperture)를 2 개씩 가지고 있다. 각 개구는 3.6 Å, 2.6 Å 크기로, 온도 77 K 이하에서는 수소기체 크기(2.89 Å) 보다 큰 3.6 Å 개구를 통해서만 동위원소가 통과되며, 2.6 Å 개구로 연결된 기공은 닫힌 상태로 존재한다. 그러나, 온도가 77 K 이상으로 올라가면 2.6 Å의 개구가 국소적으로 서서히 열리게 되어 새로운 통로를 만들게 된다. 이러한 국소적 유연성 현상을 이용하여 중수소 분리에 적합한 기공 크기(3.0~6.0 Å)를 고온에서도 연속적으로 생성해 중수소에 대한 높은 선택도를 가질 수 있다.
- [0068] 일 실시형태에 있어서, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는, 두 종류 이상의 동위원소 분자들을 운동 양자체 효과(kinetic quantum sieving effect)에 의해 분리하는 것일 수 있다.
- [0069] 일 실시형태에 있어서, 상기 동위원소는, 중수소와 수소; 헬륨의 동위 원소; 질소의 동위 원소; 산소의 동위 원소; 및 탄소의 동위원소;로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일 실시예에 따른 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는, 외부 자극에 의해 금속 유기 골격체의 개구 구조가 국소적 유연하게 변화하는 현상을 이용하여, 액체질소 온도 이상의 고온에서도 동위원소를 분리할 수

있는 최적의 기공 크기를 손쉽게 얻어냄으로써 동위원소 혼합물에서 특정 원자량을 가지는 분자들을 높은 선택도를 가지도록 효율적으로 분리할 수 있는 효과가 있다.

- [0072] 본 발명의 다른 실시예에 따른 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 이용한 동위원소 분리 방법은, 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체에 두 종류 이상의 동위원소 분자들을 주입하는 단계; 및 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체의 개구 크기를 변화시켜 개구가 작은 개구에서 큰 개구로 변하는 중에, 상기 개구에 상기 동위원소 분자 중 일부 분자가 선택적으로 포집되도록 하는 단계;를 포함한다.
- [0073] 앞서 살펴본 도 1에서와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체 구조는 제1 기공(110) (cavity A), 제2 기공(120) (cavity B) 및 제3 기공(130) (cavity C)을 포함하는 것일 수 있다. 또한, 상기 제1 기공(110) 및 상기 제2 기공(120)을 연결하는 제1 개구(140) 및 상기 제2 기공(120) 및 상기 제3 기공(130)을 연결하는 제2 개구(150)를 포함한다.
- [0074] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 개구(140)의 직경은 3 Å 내지 5 Å이고, 상기 제2 개구(150)의 직경은 1 Å 이상 3 Å 미만인 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 제1 개구(140)의 직경은, 3 Å 내지 3.8 Å 이고, 상기 제2 개구(150)의 직경은 2 Å 내지 2.8 Å인 것일 수 있다.
- [0075] 도 1의 우측 도면은, 본 발명의 일 실시예에 따라 금속 유기 골격체가 호흡 현상에 의해 기공 크기가 변화하면서 수소와 중수소의 동위원소 혼합물 중 중수소 입자들을 높은 비율로 포집하여 중수소가 분리되는 과정을 나타내고 있다.
- [0076] 일 실시형태에 있어서, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체의 개구 크기를 변화시켜 개구가 작은 개구에서 큰 개구로 변하는 중에, 상기 개구에 상기 동위원소 분자 중 일부 분자가 선택적으로 포집되도록 하는 단계는, 외부 자극을 가하여 상기 개구의 크기를 변화시켜 상기 동위원소 분자 중 일부 기체 분자를 선택적으로 포집하는 것일 수 있다.
- [0077] 일 실시형태에 있어서, 상기 외부 자극은, 온도, 압력 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0078] 일 실시형태에 있어서, 상기 외부 자극은, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 77 K 이상의 극저온 환경에 노출시키는 것일 수 있다. 바람직하게는, 77 K 이상, 87 K 이상, 100 K 이상의 고온에서 노출하는 것일 수 있다.
- [0079] 종래의 기술에 따르면, 중수소 분자와 수소 분자 간의 상기 동위원소의 분리 방법 중 체로 거르듯(sieving) 무게가 다른 동위원소를 분리하는 연구는, 영하 200도 이하의 극저온에서만 가능해 고가의 액체헬륨을 사용할 수밖에 없어 어려움이 있었다. 이와 비교하면, 본 발명의 분리 방법은 3 개의 기공을 가지는 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체의 기공을 연결하는 개구의 크기가 온도에 따라 변화하는 온도-트리거 게이트-기공 효과 (temperature-triggered gate-opening effect)에 의한 과정 중에 운동 양자체 효과를 효율적으로 일으키는 기공 크기를 제공할 수 있는 것을 이용하여, 동위원소 혼합물을 액체질소 온도이상의 고온에서도 효율적으로 분리할 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0080] 일 실시형태에 있어서, 상기 외부 자극은, 1 mbar 내지 100 mbar 압력 조건인 것일 수 있다.
- [0081] 일 실시형태에 있어서, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체는, 상기 외부 자극이 가해지면, 상기 개구 크기가 1 Å 이상 3 Å 미만에서 3 Å 내지 6 Å으로 변화되는 것일 수 있다. 상기 개구 크기가 변화되는 것은 상기 제2 개구의 크기가 변화되는 것일 수 있다. 상기 제2 개구 크기는 2 Å 내지 2.8 Å인 상태에서 외부 자극에 의해 3 Å 내지 3.8 Å으로 변화하는 것일 수 있다.
- [0082] 일 실시형태에 있어서, 상기 선택적으로 포집되는 일부 기체 분자는, 상기 동위원소 분자들 중 무거운 분자인 것일 수 있다.
- [0083] 일 실시형태에 있어서, 상기 동위원소는, 중수소와 수소; 헬륨의 동위 원소; 질소 의 동위 원소; 산소의 동위 원소; 및 탄소의 동위원소;로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0084] 일 실시형태에 있어서, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 이용한 동위원소 분리 방법은, 포집되는 특정 동위원소 분자 수 : 포집되지 않는 특정 동위원소 분자 수의 비(분리 효율, 선택도)가 3 이상인 것일 수 있다. 상기 선택도는, 5 이상, 10 이상, 20 이상 또는 100 이상일 수 있다.

- [0085] 일 예에 따르면, 상기 분리 효율은 중수소와 수소의 혼합물을 예로 들면, 포집하여 분리된 기체에 존재하는 중수소의 분자 수 / 수소 분자 수를 의미하는 것일 수 있다.
- [0086] 종래의 기술에 따르면 중수소 분자와 수소 분자 간의 상기 동위원소의 분리 효율은 1.5 미만 정도로 알려진 바 있다. 이와 비교하면, 본 발명의 분리 방법은 획기적인 효율의 동위원소 분리 기술임을 확인할 수 있다.
- [0087] 일 실시형태에 있어서, 상기 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체의 개구 크기를 변화시키는 것은, 운동 양자체 효과(kinetic quantum sieving effect)에 의한 것일 수 있다.
- [0088] 본 발명의 일 실시예에 따른 국소적으로 유연한 금속 유기 골격체를 이용한 동위 원소 분리 방법은, 간단한 공정으로 동위 원소 분리 기능을 갖는 다공성 금속-유기 골격체를 이용하여 동위 원소에 대한 비용 및 에너지 효율적이고 대규모의 동위 원소 분리 시스템을 제공할 수 있다.
- [0089] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 국소적 유연한 금속 유기 골격체를 이용하여 동위 원소 분리 방법은 다른 동위원소나 가스 혼합물을 분리하는 데도 응용될 수 있을 것으로 기대된다. 고온에서 분리할 수 있는 다공성 물질의 지능형 설계에 실마리가 될 것으로 기대된다.
- [0091] 이하, 하기 실시예 및 비교예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상이 그에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0093] **FMOFCu의 준비**
- [0094] FMOFCu는 이전에 보고된 것처럼 수열합성에 의해 제조되었다 (Liu, J.; Fernandez, C. A.; Martin, P. F.; Thallapally, P. K.; Strachan, D. M. A two-column method for the separation of Kr and Xe from process off-gases. Ind. Eng. Chem. Res. 2014, 53 (32), 12893- 12899.). 구리질산(3수화물) (Copper nitrate trihydrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 0.024 g, 0.1 mmol, Sigma-Aldrich) 및 2,2-비스(4-카르복시페닐)헥사플루오로프로판 (2,2-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane, CPHFP; 0.122 g, 0.31mmol, TCI)을 탈이온수 (5 mL)에 용해시키고 150 °C에서 12 시간 동안 수열 반응기(hydrothermal reactor)에서 반응시켰다. 반응의 몰비는 1 : 3 : 2776이었다. 생성물을 DMF (10 mL, Aldrich) 및 메탄올 (10 mL, SAMCHUN)로 반복 세척하고 실온에서 진공 오븐에서 건조시켰다.
- [0096] **특성 측정**
- [0097] 주사 전자 현미경 (scanning electron microscope, JEOL, JSM-7600F)을 사용하여 표면 형태 및 입자 크기를 측정하였다. 열중량/열량 분석기 (simultaneous thermal analyzer, SINCO, TGA 4000)를 사용하여 열분해 공정 및 상 변환을 연구하기 위해 시차열 분석 (Differential thermal analysis, DTA) 및 열중량 분석 (thermogravimetry, TG)을 수행했다. 샘플을 5 °C/min의 속도로 가열하였다. 분말 X-선 회절(Powder X-ray diffraction, XRD)을 Cu K α 방사선으로 회절계 (diffractometer, D8 Advance, Bruker AXS) 상에서 수행하고, 브래그-브렌타노 포커싱 지오메트리(Bragg-Brentano focusing geometry)를 사용하였다. 회절계는 단계 크기 (step size)가 0.01 ° 인 5-45 ° 2 θ 범위에서 수집되었다. 푸리에 변환 적외선 분광법 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)을 Thermo Fisher Scientific Nicolet IS50 분광기에서 수행하였다. ATR 다이아몬드 모드 측정(ATR diamond mode measurement) 및 4 cm⁻¹의 해상도로 60 스캔에 대해 샘플을 분석하였다. 전송 모드에서 스펙트럼을 기록했다.
- [0099] **가스 흡착 실험**
- [0100] 완전 자동화된 시버트 장치(fully automated Sieverts apparatus, Autosorb-iQ2, Quantachrome Instruments)를 사용하여 극저온 흡착 실험을 수행하였다. 교정 셀(calibration cell)은 각 실험의 동일한 온도 및 압력 범위에서 수행된 빈 분석(empty analysis)이었다; 흡착물의 샘플 부피 및 비선형성(nonlinearity)과 관련된 보정이 이루어졌다. 임의의 용매 분자를 제거하기 위해 약 50 mg의 샘플을 진공 하에서 400 K에서 12 시간 동안 활성화시켰다. Gifford-McMahon 사이클에 기초한 커플링 된 냉동 냉각기(coupled cryocooler)를 사용하여 샘플 온

도를 제어하였다. 냉각 시스템을 통해 온도 안정성이 <0.05 K 인 20 ~ 300 K의 온도를 측정하였다.

[0102] 수소 동위원소 분리(Hydrogen Isotope Separation)에 대한 TDS 연구

[0103] D_2/H_2 동위 원소 혼합물에 노출된 후의 선택적 흡착은 열 탈착 분광법 (thermal desorption spectroscopy, TDS)을 위해 내부에 설계된 셋업에 의해 직접 측정되었다. 전형적인 공정으로, 약 3.5 mg의 샘플을 샘플 홀더에 로딩하고 10 시간 동안 진공 하에서 400 K에서 활성화시켰다. 이어서, 같은 몰(equimolar) D_2/H_2 동위 원소 혼합물을 선택된 노출 시간 (exposure time, t_{exp}) 동안 고정된 온도(fixed temperature) (노출 온도(exposure temperature), T_{exp})에서 샘플 상에 로딩 하였다. 자유 기체를 배기시킨 후, 샘플을 흡착된 상태를 보존하기 위해 20 K로 냉각시켰다. 마지막으로, 0.1 K/s의 가열 속도로 20 K에서 실온으로 가열하는 동안, 기체가 탈착 될 때 샘플 챔버의 압력 증가를 인식하는 사중극자 질량 분석기(quadrupole mass spectrometer, QMS)를 사용하여 탈착 가스가 연속적으로 검출되었다. 탈착 피크 아래의 면적은 탈착된 가스량에 비례하며, 이는 TDS 장치의 세심한 교정 후에 정량화 될 수 있다.

[0105] 단결정 X-선 구조 분석

[0106] FMOFCu에 대한 결정학적 데이터: $[Cu_2(C_{17}H_8O_4F_6)_2-(C_{17}H_{10}O_4F_6)]$, FW = 1299.80 g/mol, 막대, 파랑, $0.038 \times 0.009 \times 0.009$ mm³, T = 100 (2) K, 단일 클리닉(monoclinic), 스페이스 그룹(space group) P2₁/n, a = 18.707(4) Å, b = 14.444(3) Å, c = 20.483(4) Å, $\beta = 106.72(3)^\circ$, V = 5301(2) Å³, Z = 4, D_c = 1.629 g/cm³, $\mu = 1.499$ mm⁻¹, F(000) = 2592, GOF = 1.065. 28365 반사(reflections) 중 8255는 고유(unique) ($R_{int} = 0.0791$), 5059는 $[I > 2\sigma(I)]$ 로 관찰되었으며, 이는 $R_1 = 0.0748$, $wR_2 = 0.1710$ 으로 정제되었고, 모든 데이터에 대해 $R_1 = 0.1166$, $wR_2 = 0.1975$ 이다. FMOFCu의 단결정은 파라톤-N 오일로 코팅되었고, 회절 데이터는 실리콘 (111) 이중-결정 모노 크로미터 (double-crystal monochromator, DCM)를 이용하여 2D SMC에서 ADSC Quantum-210 검출기 상에서 싱크로트론 방사선 (synchrotron radiation) ($\lambda = 0.8500$ Å)에 의해 측정되었다. 포항 가속기 연구소 (PAL; 한국 포항) ADSC Q210 ADX 프로그램 31은 데이터 수집 (검출기 거리 63 mm, ω 스캔: $\Delta\omega = 1^\circ$, 프레임 당 4 초의 노출 시간)에 사용되었으며, HKL2000sm (버전 703r)는 셀 정제, 환원 및 흡착 보정을 위해 사용되었다.

[0108] 결정 구조는 MOF에 SHELXT (2018/3)을 사용하는 직접 방법으로 해결되었으며 SHELXL (2018/3) 컴퓨터 프로그램을 사용하여 전체 행렬 최소 제곱 미세화(full-matrix least-squares refinement)로 수정되었다(refined). 모든 비-H 원자(non-H atoms)의 위치는 이방성 변위 인자(anisotropic displacement factors)로 수정되었다. 모든 H 원자는 승차 모델(riding model)을 사용하여 배치되었으며 SHELXL-2018에서 적절한 HFIX 명령을 사용하여 해당 원자의 위치가 상위 원자를 기준으로 제한되었다. 분자에 대한 X-선 회절 데이터는 싱크로트론 (synchrotron, PAL)을 사용하여 수집되었다. 본 발명에 대한 보충 결정 학적 데이터는 CCDC-1944259에 나와 있다. 데이터는 www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (또는 the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax + 44 1223 336033; e-mail deposit@ccdc.cam.ac.uk)에서 무료로 얻을 수 있다.

[0110] 인시츄(In Situ) 가스 흡착 중성자 분말 회절

[0111] 인시츄 중성자 분말 회절 실험은 E9 diffractometer of Helmholtz Centre Berlin for Materials and Energy의 E9 회절 분석기에서 수행되었다. 중성자 산란에 대한 작은 단면 때문에 알루미늄 합금으로 만들어진 샘플 셀이 사용되었다. 용매 분자를 제거하기 위해 약 200 mg의 샘플을 진공 하에서 12 시간 동안 400 K에서 활성화시켰다. 신호 배경에 기여하는 수소의 큰 비간섭 중성자 산란 단면을 최소화하기 위해 중수소(Deuterium)가 흡착 가스로 사용되었다. 24 K에서 D_2 가스 로딩에서 16 시간 동안 회절 패턴을 수집하였다. 데이터 수집을 위해 2.816 Å의 파장을 갖는 방사선을 선택하였다.

- [0113] **결과 및 토의**
- [0114] FMOFCu는 이전에 보고된 절차를 기초로 성공적으로 합성되었다. FMOFCu는 Cu₂ 패들 휠(paddlewheels)에 정렬된 1D 채널을 포함하는 3D 2-폴드 상호 침투 구조(3D 2-fold interpenetrating structure)를 가지고 있다. 각 패들 휠 유닛은 CPHFP 리간드의 4 개의 카르복실레이트 그룹을 통해 4 개의 인접한 패들 휠 유닛에 연결되어 2D 네트워크를 형성한다. 리간드의 구부러진 형태 (평균 각도 110 °) 때문에, 2D 네트워크는 물결 모양의 시트 구조를 가지며, 이는 1D 다공성 채널을 갖는다. 2D 네트워크 구조는 H₂CPHFP (리간드 각도 102 °)를 사용하여 2D 네트워크를 연결함으로써 3D 프레임 워크 구조로 더욱 확장되었다. 2D 층의 연결은 불소 원자로 둘러싸인 새로운 숨겨진 기공(new hidden cavities)을 생성할 수 있음에 유의해야한다.
- [0116] 따라서, 이 다공성 물질은 독특한 바이모달 세공 구조를 나타내며, 여기서 관형 기공(tubular cavities)은 작은 기공(cavities)을 통해 불소화된 환경으로 연결된다. 또한, H₂CPHFP는 카르복실산을 탈양자화(deprotonating)시키지 않고 패들 휠의 축 방향 위치를 조정함으로써 2D 층을 연결한다; 결합은 적도 위치 (결합 길이 1.958 Å)에서 리간드의 결합보다 훨씬 약한 결합 (결합 거리 2.204 Å)이다. 다른 사람들에 의해 보고된 바와 같이 유연성을 제공할 수 있다. 본 발명의 실시예에서 합성된 생성물이 증류수로 세척되었다; 2 개의 파인 CPHFP 리간드는 남아 있고 인접한 Cu 중심을 연결하는 기둥을 생성한다.
- [0118] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 기공 B와 C 사이의 개구 높이에서 절단된 ac 평면을 보여주는 트리-모달 구조화된 FMOFCu의 2-D구조이다. 같은 색상은 각각 같은 기공 영역을 나타내고, 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 FMOFCu의 단위 셀 (a-c) 및 결정 구조 (e-g) 각각 기공 A, B 및 C의 부피를 나타낸다. (a) ac 평면, (b) bc 평면, (c) 단위 셀 구조의 ab 평면, (e-g) 프로브 구의 그리드 공간이 0.1 Å인 기공 네트워크 분석 결과이다. 프로브 크기에 따라 3 개의 기공 (A, B, C)을 식별하고 연결할 수 있다. 분홍색, 빨간색, 회색 및 파란색은 각각 구리, 산소, 탄소 및 불소 원자를 나타낸다.
- [0119] 도 3을 참조하면, FMOFCu의 결정 구조는 단결정 XRD 분석에 의해 얻어졌다. 독특한 구조는 직경 3.6 Å의 작은 구멍(aperture)으로 연결된 더 큰 관상 기공 A ($9.4 \times 9.2 \text{ Å}^2$)와 B ($5.6 \times 4.2 \text{ Å}^2$) 및 추가로 2.5 Å 너비의 구멍을 가진 플루오르화 창으로 구성된 1D 좁은 채널에 의해 두 관상 기공에 연결된 세 번째 숨겨진 기공 C ($8.8 \text{ Å} \times 4.7 \text{ Å}^2$)를 갖는 트리모달 기공 시스템을 포함했다. 이 구조에 기초하여, 프로브 구체(probe spheres)에 대해 0.1 Å의 단계 크기를 사용하여 Mercury 소프트웨어로 기공 네트워크를 분석하였다.
- [0120] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 FMOFCu의 결정 구조 및 프로브 구의 그리드 공간이 0.1 Å인 기공 네트워크 분석 결과이다. 프로브 크기에 따라 3 개의 기공 (A, B, C)을 식별하고 연결할 수 있다. 유효 프로브 크기가 3.6 Å인 경우, 기공 A와 B는 이미 연결되어 있는 반면, 기공 C는 채널과 완전히 분리되어 있다. 그러나, 유효 프로브 크기가 2.6 Å으로 감소하면 기공 C는 기공 B 및 채널과 연결되기 시작했다 (도 2, 도 3 및 도 4). 기공 A는 3.6 Å의 작은 창을 통해 기공 B에만 연결되는 반면, 기공 C는 2.5 Å의 더 작은 창으로 기공 B에 연결되며 온도가 충분히 높을 경우에만 가스로 접근할 수 있어 구멍의 열적 유연성을 허용한다.
- [0122] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 FMOFCu 프레임 워크의 SEM 이미지이다. 도 5를 참조하면, SEM 이미지는 잘 퍼진 수염 모양을 보여준다.
- [0123] 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 FMOFCu에 대한 열 중량 분석결과이다. 도 6을 참조하면, TGA 데이터는 물 분자의 손실에 해당하는 30 ~ 250 °C의 중량 손실을 4.6 % 보여준다.
- [0124] 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 (a) 합성된, (b) 시뮬레이션된 FMOFCu의 PXRD 패턴이다. 도 7을 참조하면, XRD 패턴은 또한 잘 정의된 피크를 나타내며, 이는 시뮬레이션 패턴과 일치하여 순수한 결정질 FMOFCu의 형성을 나타낸다.
- [0125] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 FMOFCu (열은 회색) 및 CPHFP (검정색)의 FT-IR 스펙트럼이다. 도 8을 참조하면, FMOFCu 및 CPHFP의 FTIR 스펙트럼은 1000-1400 cm⁻¹ 영역에서 피크를 나타내며, 두 샘플 모두에서 C-F 그룹

의 존재를 확인했다. CPHFP에서 $2500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 관찰된 밴드는 카르복실기에서의 O-H 스트레칭으로 인해 FMOFCu에서 $3200\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ 영역으로 이동하여 느슨하게 결합된 물 분자의 존재를 나타낸다.

[0126] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 N_2 (위)를 사용하여 1 bar 및 77 K, H_2 (아래)를 사용하여 20 K에서 샘플 FMOFCu의 BET 등온선이다. 닫힌 기호와 열린 기호는 샘플의 흡착 및 탈착을 나타낸다. 계산된 BET 표면적은 매우 낮아서 측정 오차 내에 있으며 20 K에서 H_2 와 77 K에서 N_2 에 대해 접근할 수 없는 개구를 의미한다.

[0127] 도 9를 참조하면, 병목 창(bottleneck window) (3.6 및 2.5 Å)을 갖는 FMOFCu에서 수행된 가스 흡착 측정은 77 K에서 N_2 와 20 K에서 H_2 중 어느 것도 개구의 유사한 크기와 프로브 분자의 운동 직경으로 인해 부분적으로 불소화된 MOF를 통과할 수 없음을 보여준다 (3.64 Å, N_2 ; 2.89 Å, H_2).

[0128] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 압력 범위 0-1 bar에서 다양한 온도 (25-120 K)에서 FMOFCu의 H_2 흡착 (닫힌) 및 탈착 (열린)에 대한 등온선이고, 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 다양한 온도에서 FMOFCu의 수소 흡착 및 탈착 등온선 : (a) 19.5K, (b) 25K, (c) 40K, (d) 60K, (e) 77K, (f) 100K 및 (g) 120K. 닫힌 기호와 열린 기호는 흡착과 탈착을 나타낸다.

[0129] 다양한 온도 (20-120 K)에서 얻은 저압 H_2 흡착 등온선은 도 10과 같이 FMOFCu의 고유한 흡착 거동을 명확하게 보여준다 (추가 등온선에 대해서는 도 11 참조). 일반적인 특성 등온선 (T 감소에 따른 높은 흡착)과 달리 FMOFCu의 수소 흡착은 25 K에서 시작하여 히스테리시스를 나타내며 77 K (1 bar에서 1.85 mmol/g)에서 최대 흡착에 도달했다. 관찰된 히스테리시스는 최대 77 K의 온도 범위에서 강해졌다가 87 K보다 약해져 고온에서 더 나은 평형을 나타낸다. 온도가 더 증가함에 따라 가스 흡착은 전형적인 흡착 등온선(sorption isotherms)에서처럼 감소했다. 77 K 미만의 FMOFCu의 이러한 고유한 (역) 흡착 거동은 두 개의 작은 병목 창에 의해 생성되는 강력한 확산 제한으로 인해 저온에서 합리적인 시간에 평형에 도달할 수 없다. 따라서, 25 내지 77 K에서 관찰되는 증가된 흡착량 및 히스테리시스는 2 개의 병목 창을 열 유도 게이트 개방으로 인해 더 많은 H_2 분자가 더 높은 온도에서 기공 시스템에 접근할 수 있음을 나타낸다.

[0130] 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 다양한 온도에서 FMOFCu의 중수소 흡착 및 탈착 등온선이다 ((a) 23K, (b) 25K, (c) 40K, (d) 60K, (e) 77K, (f) 100K 및 (g) 120K). 닫힌 기호와 열린 기호는 흡착과 탈착을 나타낸다. 도 12에 도시된 바와 같이, D_2 흡착에서도 동일한 현상이 관찰된다.

[0131] H_2 에 비해 약간 높은 D_2 흡착은 주로 D_2 의 더 높은 확산 속도 및 더 높은 흡착 열에 기인한다. 일반적으로, (H_2 및 D_2) 등온선 둘 다에 대해, 더 높은 T에서 감소하는 더 낮은 온도에서의 더 강한 히스테리시스는 상이한 개구 (병목)를 통해 구조의 기공을 관통하는 가스 분자의 온도 의존 확산 제한을 분명히 나타낸다. 또한, 40-77 K의 온도 범위에서 H_2 와 비교할 때 약간 약한 히스테리시스로 D_2 흡착이 높을수록 (도 12) 두 동위 원소 사이의 확산 운동(diffusion kinetics)의 차이가 추가로 나타난다.

[0133] 이 온도-의존적 게이팅 효과는 프레임 워크 내의 게이트로서 유연성 창을 열 진동에 기인할 수 있다. 충분히 낮은 온도에서, 개구에서 분자의 운동 에너지에 대한 잠재적 장벽의 과보상(overcompensation)으로 인해 개구는 H_2 분자에 접근할 수 없게 된다. 이 모델은 저온에서 관찰된 증가된 Kr/Xe 선택도를 설명하기 위해 Fernandez 등에 의해 보고된 것 (Fernandez, C. A.; Liu, J.; Thallapally, P. K.; Strachan, D. M. Switching Kr/Xe selectivity with temperature in a metal-organic framework. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134 (22), 9046-9049)에서도 유사하게 사용되었다. 이러한 결과는 FMOFCu에서 관찰된 유연성이 프레임 워크의 부피 변화를 나타내는 가장 잘 알려진 유연성 (호흡(breathing)) 프레임 워크 (예: MIL-53)와 달리 국소적 (구조적 변화 없음)임을 의미했다. FMOFCu의 가능한 구조 변화를 확인하기 위해 인시츄 중성자 분말 회절 (neutron powder diffraction; NPD) 실험도 수행되었다.

[0134] 도 13은 본 발명의 실시예에 따른 중성자 분말 회절 (NPD)은 24 K에서 D_2 의 진공 및 풀링 로딩 하에서 측정되었으며 가스 흡착에 의한 구조적 변화는 보이지 않았다. 도 13을 참조하면, 모든 회절 데이터는 진공 하에서 24 K에서 또는 D_2 로 실온에서 노출된 후 수집되었다. 회절 피크의 통계는 다소 나쁘지만, NPD 패턴은 FMOFCu에서

눈에 띄는 구조적 변화가 없음을 나타내며, 이는 기공 개구에서 CF_3 그룹의 열 진동에 기인한 국부적 유연성을 지지 할 수 있다.

[0135] 독특한 국부적 유연성으로 인해, 동위 원소 분리를 위한 전체 조건인 KQS에 대해 구멍에서의 극저온으로 방해를 받는 확산이 악용될 수 있다. 수소 동위 원소 분리 성능 및 FMOFCu의 바람직한 H_2 및 D_2 흡착 사이트를 검증하기 위해, 동일한 실험 조건 하에서 순수한 H_2 및 D_2 분위기를 각각 적용함으로써 극저온 TDS 측정이 수행되었다.

[0136] 도 14는 본 발명의 실시예에 따른 FMOFCu의 순수한 가스 H_2 (실선) 및 D_2 (점선) 열 탈착 스펙트럼이다. TDS 스펙트럼 결과는 도 14에 도시된 바와 같이, 20 K 및 150 K 사이에서 획득되었다. H_2 및 D_2 로 측정된 FMOFCu의 열탈착 스펙트럼은 2 개의 탈착 최대 값을 보여주는데, 이는 교대 바이모달 기공 및 숨겨진 포켓의 2 개의 서로 다른 유효 개구에 명확하게 할당될 수 있다. H_2 및 D_2 에 대한 첫 번째 탈착 피크는 ca. 55 K에서 나타났고, 두 번째 피크는 약 90 ~ 100 K의 다소 높은 온도에서 나타났다. 확산 장벽이 존재하지 않으면 TDS 스펙트럼의 탈착 최대치는 온도가 상승하는 약한 흡착 사이트에서 강한 흡착 사이트로 정상적으로 이동했다. FMOFCu의 결정 구조에 현저하게 강한 흡착 사이트 (예를 들어, 불포화 개방 금속 사이트)가 없기 때문에, 이 2 개의 구별 가능한 피크는 강한 확산 장벽을 야기하는 2 개의 (3.6 Å 및 2.5 Å) 좁은 창에 기인할 수 있다.

[0138] 따라서, 온도가 증가함에 따라 열적으로 활성화된 개구는 더욱 개방되고, 이 게이트 개방 온도는 양자 효과로 인해 동위 원소 H_2 및 D_2 에 대해 상이할 수 있다. 다른 가스에서도 비슷한 현상이 관찰되었다 (Ar , N_2). 탈착 피크 아래의 면적은 탈착된 가스의 양에 비례하며, 보정으로 정량화 할 수 있다. H_2 및 D_2 의 흡착(uptake)은 각각 2.1 mmol/g 및 3.1 mmol/g인 것으로 결정되었다. 더 낮은 H_2 흡착은 또한 개구에서 운동 장애를 암시하며, 여기서 H_2 는 동일한 조건 (압력, 온도 및 노출 시간) 하에서 D_2 와 비교하여 더 큰 확산 장벽을 만났다. 강한 확산 장벽을 생성하는 이러한 좁은 창은 두 동위 원소 모두에 대해 ca. 130K의 온도까지 확장되는 탈착 스펙트럼으로 이어진다는 점에 유의해야 한다. 이것은 개방 금속 사이트가 없는 다공성 물질에서 물리흡착된 수소 (physisorbed hydrogen)의 높은 탈착 온도를 나타내는 드문 예시들 중 하나이다.

[0140] D_2 와 H_2 의 탈착된 양의 차이에 의해 동위 원소는 동위 원소 혼합물에 대한 직접 분리를 조사했다. 접근 가능한 내부 표면에서 선호되는 D_2 흡착과 개구 내로의 더 많은 동위 원소의 빠른 확산으로 인해 순수한 가스 실험으로부터의 D_2/H_2 몰비에 비해 더 높은 선택도가 예상될 수 있다.

[0141] 도 15는 본 발명의 실시예에 따른 다양한 노출 온도 (T_{exp})에서 10 분 동안 FMOFCu상의 10 mbar 1/1 H_2/D_2 동위 원소 혼합물의 H_2 (실선) 및 D_2 (점선) 열 탈착 스펙트럼이다 ((a) 25 K; (b) 40 K; (c) 60 K; (d) 77 K; (e) 87 K. (f) T_{exp} 의 함수로서 상응하는 흡착된 양의 D_2 (실선) 및 선택도 (점선)).

[0142] 도 15는 상이한 노출 온도에서 10 분 동안 FMOFCu를 10 mbar 1/1 H_2/D_2 동위 원소 혼합물에 노출시킨 후 수집된 TDS 스펙트럼을 보여준다. H_2 에 대한 D_2 의 선택도 (SD_2/H_2)는 교정 후 탈착 피크의 통합된 양(integrated amount)으로부터 직접 계산될 수 있다. 도 15의 (f)는 노출 온도 (T_{exp} 는 대략적으로 동위 원소 혼합물이 로딩되는 온도)의 함수로서 D_2/H_2 선택도와 이에 상응하는 D_2 흡착을 보여준다. 나노포어에서의 총 흡착은 온도가 상승함에 따라 증가하며, $T_{\text{exp}} = 60$ K에서 H_2 흡착 및 $T_{\text{exp}} = 40$ K에서 D_2 흡착이 87 K까지 다시 감소하기 전에 최대를 나타낸다.

[0144] 한편, 25 K에서 가장 높은 값 $\text{SD}_2/\text{H}_2 = 14$ 를 나타내는 T_{exp} 가 증가함에 따라 선택도가 감소한다. 일반적으로, 다공성 매체 내에 상이한 수착(sorption) 사이트가 존재하는 경우, 가장 낮은 로딩량에서 가장 강한 사이트 (고온 탈착 피크)가 먼저 점유된다. 그 후, 더 높은 가스 로딩에서 더 약한 사이트가 점유되어 추가적인 저온 탈착 피크를 초래한다. 즉, TDS 스펙트럼은 전형적으로 강한 (더 높은 탈착 온도)에서 약한 흡착 사이트 (더 낮은

탈착 온도)까지 순차적으로 충전되어 1, 2 또는 다중 최대 값을 나타낸다. 그러나, 도 15에서 FMOFCu의 H₂ 및 D₂ TDS 스펙트럼은 T_{exp}에 따라 형상 및 크기가 다양하며, 이는 상이한 결합 강도를 갖는 접근 가능한 사이트의 전형적인 순차적 충전 거동과 상반된다.

[0145] T_{exp} = 25 K에 대해 가장 높은 선택도가 관찰된 가장 낮은 흡착열뿐만 아니라 70 K 이상에서 동위 원소의 탈착이 발생하지 않아서 (도 15의 (a)) 거의 사라진 세 번째 탈착 피크를 초래했다. T_{exp} > 60 K의 경우, 스펙트럼의 두 번째 탈착 피크가 커지고 세 번째 피크가 동시에 나타난다. 누락된 저온 피크 (제1 탈착 피크)는 (1) T_{exp}에서 배기하는 동안 채널 밖으로 확산하기 위한 확산 장벽을 극복하고 (2) T_{exp}에서 개구의 국소 진동으로 충분한 운동 에너지를 갖는 동위 원소의 탈착에 기인한다. 이러한 온도 의존적 TDS 스펙트럼은 재료의 온도 트리거 게이트-개방 거동과 관련된 순수한 가스 등온선에서의 관찰과 일치했다.

[0147] 낮은 노출 온도 (T_{exp} = 25 K)의 경우 동위 원소 분리는 주로 3.6 Å 개구 (기공 A 및 B)를 통한 D₂의 더 빠른 확산에 의해 좌우되지만, 기공 C는 여전히 접근할 수 없다. Bhatia (Nguyen, T. X.; Jobic, H.; Bhatia, S. K. Microscopic observation of kinetic molecular sieving of hydrogen isotopes in a nanoporous material. Phys. Rev. Lett. 2010, 105 (8), 085901.)에 의해 보고된 바와 같이, D₂ 확산성은 3.0 Å의 기공 개구를 갖는 탄소 분자체 다케다 3A에서 50 K 미만의 H₂보다 현저히 빨라진다. 따라서, 25 K에서 3.6 Å의 한정된 개구는 강한 확산 장벽을 생성하여 D₂가 기공 A 및 B로 우선적으로 침투할 수 있게 하여 높은 선택도를 얻을 수 있다. 다른 한편으로, 이 강한 확산 장벽은 노출 시간 (10 분) 내에 약간의 가스 흡착을 초래한다. T_{exp}가 40 K로 증가할 때, 선택도가 감소함에 따라 증가하는 동위 원소 흡착은 국소 진동 및 분자의 충분한 운동 에너지에 의한 개구의 개방과 관련이 있으며, 여기서 양쪽 동위 원소의 접근성이 향상된다. T_{exp} > 60 K의 경우, 기공 C를 위한 2.5 Å 개구 연결은 열적으로 활성화되고 세 번째 탈착 피크가 나타난다.

[0148] 이러한 낮은 흡착 및 선택도에도 불구하고, T_{exp} = 77 K 및 87 K에서 동위 원소 혼합물에 노출된 후 탈착 최대 값은 각각 96 K 및 110 K에 집중되며, 이는 강한 흡착 사이트가 존재하지 않고 높은 탈착 온도를 나타내는 드문 경우이다. 일반적으로, 이러한 고온에서의 탈착 피크는 MOF-74의 개방 금속 사이트와 같은 강한 결합 부위의 존재를 나타낸다.

[0149] 도 16은 본 발명의 실시예에 따른 FMOFCu 및 MOF-74-Ni의 상이한 노출 온도 60 K, 77 K 및 87 K에 대해 10 mbar 1 : 1 동위 원소 혼합물 로딩의 비교 H₂ 및 D₂ 탈착 스펙트럼이다.

[0150] 총 흡착열에는 차이가 있지만 FMOFCu 및 MOF-74-Ni 고온 탈착 스펙트럼 (66 K, 77 K, 87 K)을 비교하는 것은 여전히 흥미롭다 (도 16). FMOFCu는 MOF-74-Ni가 불포화 Ni 사이트를 보유한 것에 비해 선택된 모든 노출 온도에서 최대 탈착 최대치를 나타낸다.

[0151] 도 17은 본 발명의 실시예에 따른 흡착량의 함수로서 FMOFCu에 대한 수소 흡착의 등압 열을 나타낸 그래프이다.

[0152] FMOFCu의 등가 흡착열은 Clausius-Clapeyron 방정식을 사용하여 3-3.5 kJ / mol (도 17)로 계산되었으므로, 이는 강력한 흡착 사이트가 없다는 명백한 증거이다. 따라서, 병목 개구의 크기는 온도 의존적이고 가스 분자가 이 게이트 개방 온도 이상에서만 작은 기공 C를 관통하거나 빠져나가게 한다. 가스 분위기 하에서 시스템이 개방 온도 이하로 냉각되면, 가스는 작은 기공에서 포집되며 개방 온도 이상으로 가열해야만 방출될 수 있다.

[0153] 따라서, 이 열적으로 유발된 국부적 유연성은 고온 탈착 피크의 원인이 된다. MOF 기공 구조에 병목 개구를 도입하면 수소에 대한 확산 장벽이 생겨서 탈착 온도를 다른 MOF의 열린 금속 사이트가 도달한 탈착 온도와 비교할 수 있는 수준으로 크게 높인다. FMOFCu는 매우 좁은 개구를 가지고 있기 때문에 흡착 공정은 평형에 도달하기에 충분한 시간이 필요하다. 노출 시간 (t_{exp}) 및 온도 (T_{exp})에 대한 동위 원소 분리 성능의 의존성을 파악하기 위해, TDS 측정은 상이한 t_{exp}에 대해 25 K-87 K에서 50 mbar 1/1 동위 원소 혼합물을 적용하여 수행되었다.

[0154] 도 18은 본 발명의 실시예에 따른 다양한 노출 온도 (T_{exp})에서 10 분 및 300 분 동안 FMOFCu 상의 50mbar 1/1 H₂/D₂ 동위 원소 혼합물의 H₂ 및 D₂ 열 탈착 스펙트럼 (T_{exp})이다. 25 K; 40 K; 60 K; 77 K; 87 K 및 순수한 가

스 H_2 및 D_2 열 탈착 스펙트럼 (검정색)은 접근 가능한 흡착 부위와 가스 흡착을 비교했다.

[0155] 도 19는 본 발명의 실시예에 따른 25 K에서 FMOFCu의 동역학 효과 다른 노출 시간 동안 50 mbar 1 : 1 동위 원소 혼합물 로딩의 H_2 및 D_2 탈착 스펙트럼이다 ((a) 10 분, (b) 60 분, (c) 120 분 및 (d) 300 최소 및 그에 상응하는 (e) 선택도 및 (f) D_2 흡착).

[0156] 도 19는 10 분 및 300 분의 노출 시간 동안 상이한 T_{exp} 에서 H_2 및 D_2 TDS 스펙트럼을 보여준다. 다른 t_{exp} (60, 120 분)에서 수집된 TDS 스펙트럼에 대해서는 도 19 참조) 주어진 t_{exp} 및 T_{exp} 에서 TDS의 단일 혼합물 측정은 각각의 수소 및 중수소 신호와 수소를 개별적으로 제공했다 (도 18의 상단). 중수소 (도 18의 하단) 신호는 시간과 온도의 의존성을 나타내기 위해 별도로 제시된다.

[0157] 도 18의 모든 검은색 곡선은 순수한 가스 TDS (실온에서 로딩한 후 20 K 미만으로 냉각하는 것; 도 14)를 의미하며, 여기서 모든 흡착 사이트는 두 동위 원소 모두에 접근할 수 있는 것으로 가정한다. 10 분의 노출 시간 (도 18 왼쪽)이 평형에 도달하기에 충분하지 않은 반면, 50 mbar 혼합물 노출에서 300 분 동안 t_{exp} (도 5 오른쪽), 다른 $T_{exp} = 25-87$ K에서 수집된 모든 D_2 스펙트럼의 합은 실온 노출에 대한 순수한 가스 TDS를 외피(envelope)로서 사용한다. 노출 온도를 증가시킴으로써 상이한 기공의 연속적인 충전은 도 1에 도시되어 있다. 최대 40 K의 낮은 노출 온도에서, 기공 A 및 B만이 기체 분자에 접근 가능하고, 기공 C에 대한 병목 개구는 여전히 폐쇄되어 있다. 더 높은 노출 온도에서, 이 작은 개구는 열적으로 활성화되고 가스가 기공 C로 침투할 수 있다. 따라서, 높은 선택도는, 개구가 거의 개방되지 않기 때문에 낮은 흡착을 가지는 $T_{exp} = 25$ K에서 초기에 관찰된다. 다음에, 개구의 오픈에 의해 온도에 따라 선택도가 감소하지만 60 K (도 15의 (f))에 비해 77 K 및 87 K에서 다시 증가하고, 기공 C의 개구가 오픈되고 다른 체(sieve)로서 작용한다 (도 1 참조).

[0159] 결론

[0160] 요약하면, 효율적인 수소 동위 원소 분리를 위해 부분적으로 불소화된 MOF, FMOFCu를 실험적으로 조사했다. 프레임 워크는 트리모달 기공 구조를 가지며, 작은 창과 연결된 대안적 큰 관형 기공에는 불소 창에 의해 차단된 숨겨진 포켓이 수반된다. 이 트리모달 구조는 온도 트리거 게이트 개구(temperature-triggered gate opening)의 고유한 특징을 나타낸다. 이 게이트 개구가 이용될 때, 작은 창의 적절한 기공 개구 크기에 의해 생성된 최적의 KQS 효과에 기초하여 25 K에서 14의 최고 선택도가 관찰될 수 있다. 열 활성화시 열리는 작은 병목 구멍에 의해 차단된 FMOFCu 구조에 숨겨진 기공의 추가 존재는 프레임 워크 내부에서 수소 동위 원소의 흡착을 증가시키기 위해 새로 액세스 할 수 있는 내부 표면을 제공하고 양자체(quantum sieving)을 위한 두 번째 좁은 채널을 제공했다. 이는 FMOFCu에 존재하지 않더라도 강한 흡착 사이트와 비슷한 100 K 이상의 탈착 온도로 이어진다. 또한, 노출 온도 77 K 및 87 K에서 3과 4 사이의 선택도가 여전히 달성되며, 액체 질소 온도 이상의 동위 원소 분리 가능성을 보여준다.

[0162] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

[0163] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

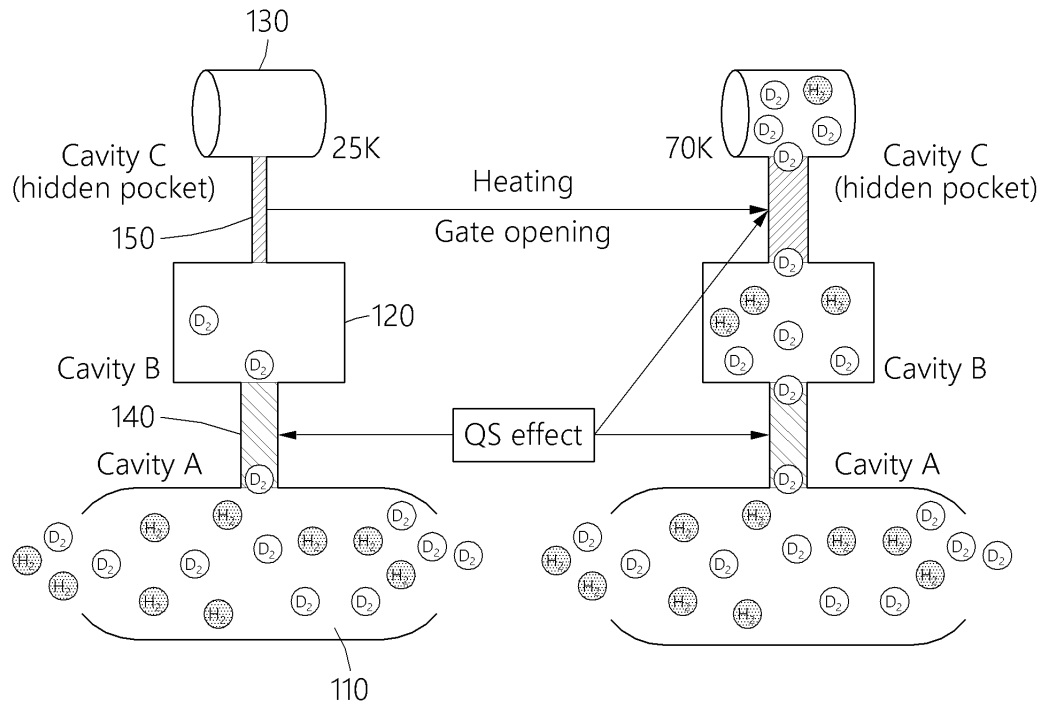
[0165] 110: 제1 기공
120: 제2 기공
130: 제3 기공

140: 제1 개구

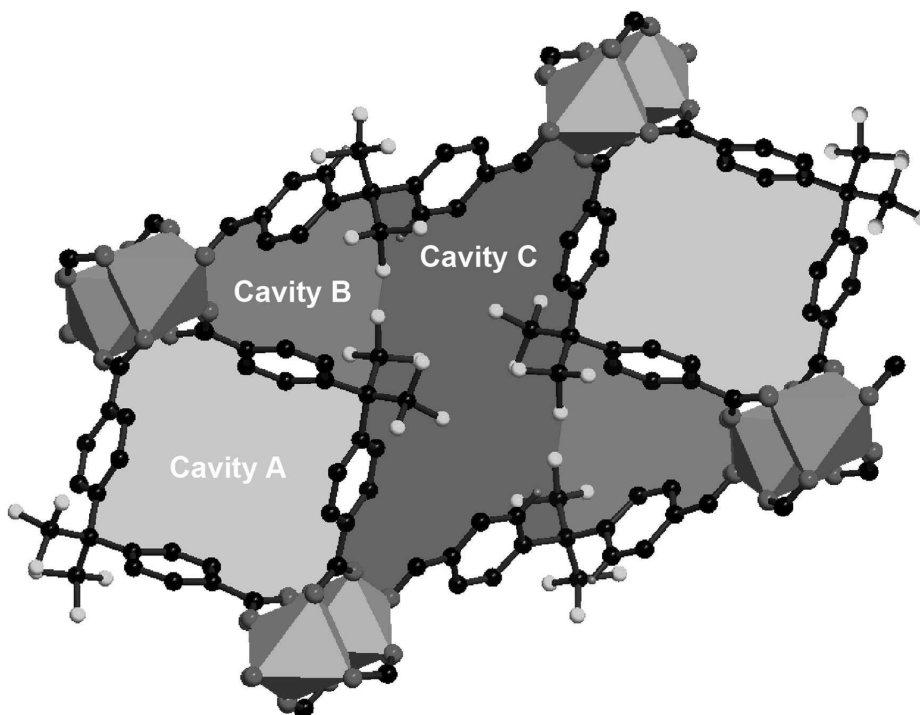
150: 제2 개구

도면

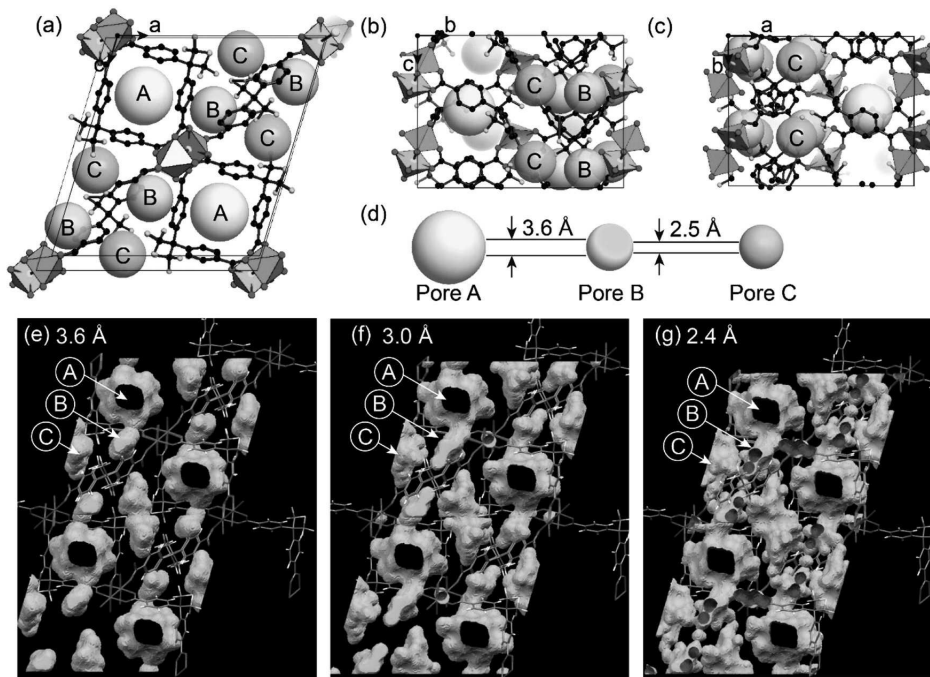
도면1



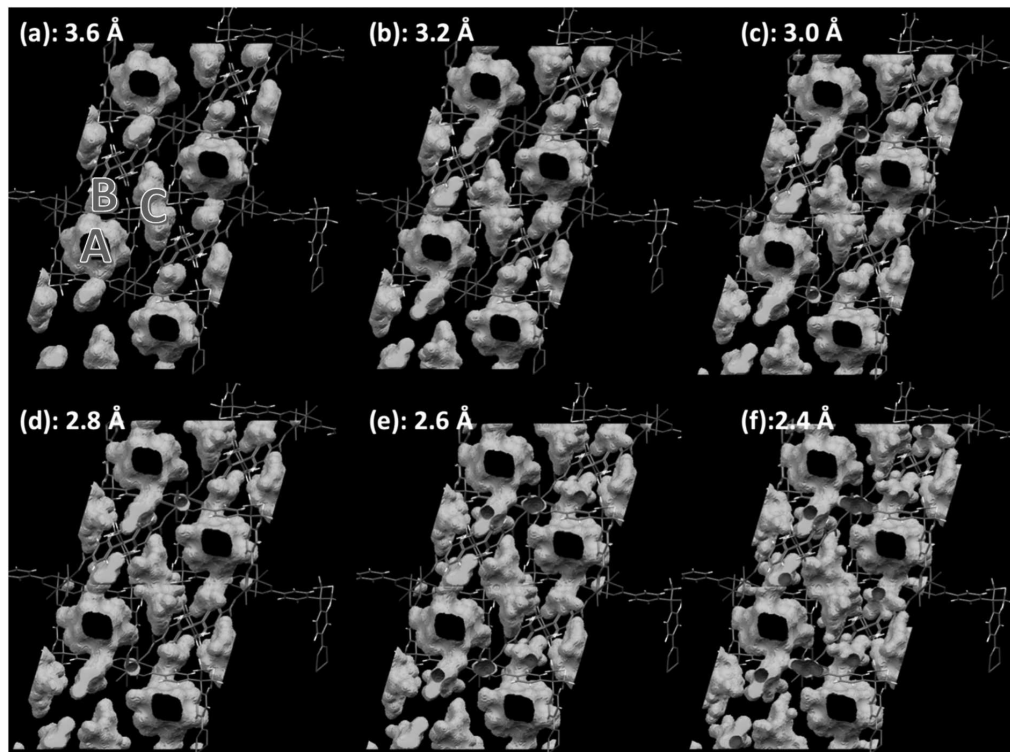
도면2



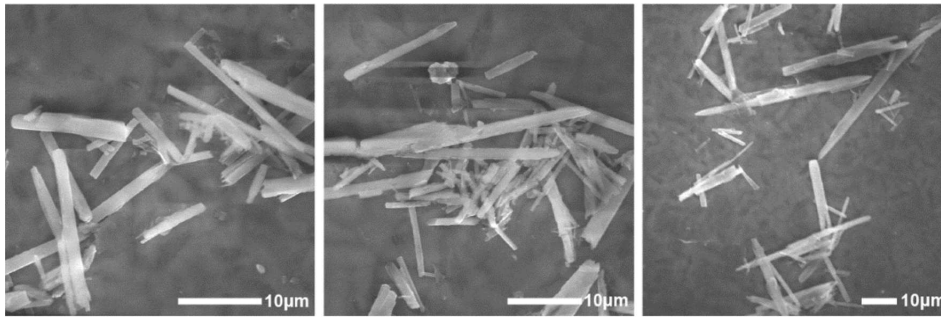
도면3



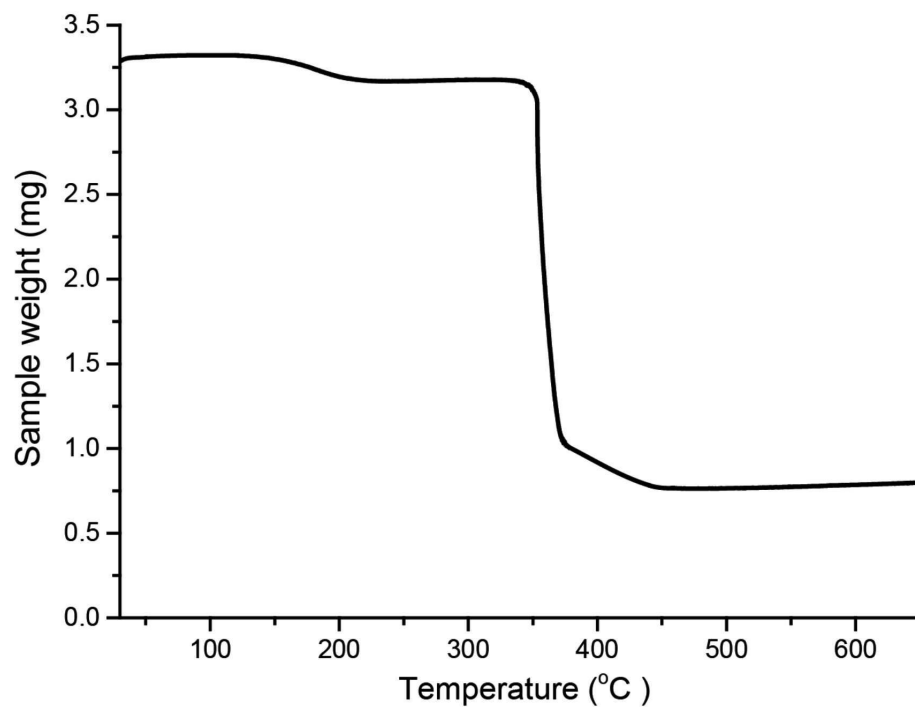
도면4



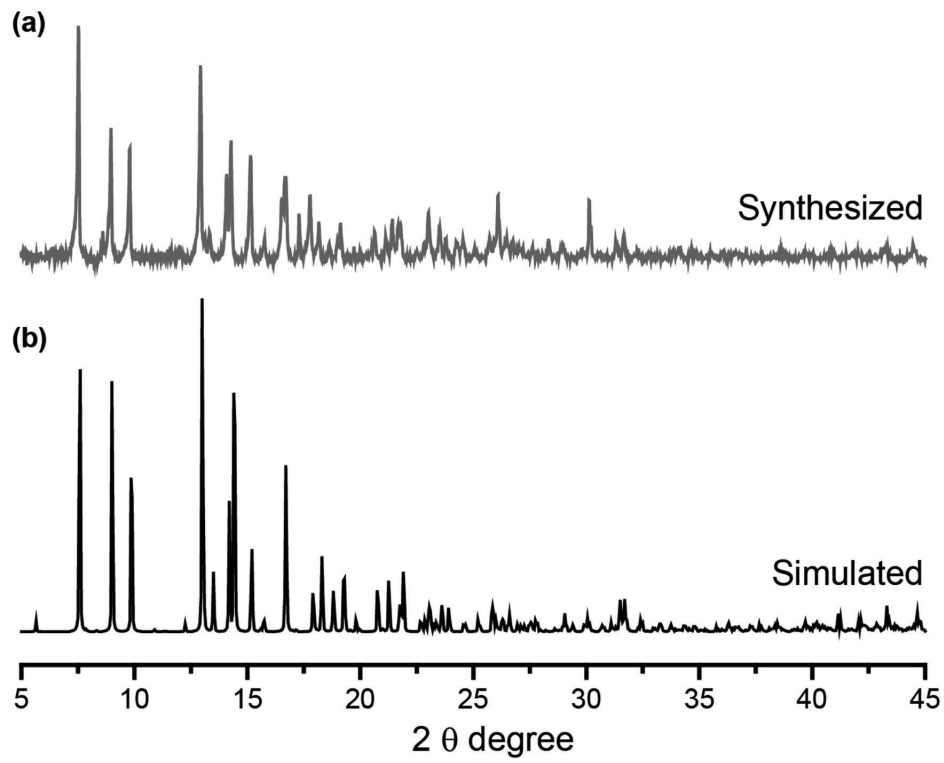
도면5



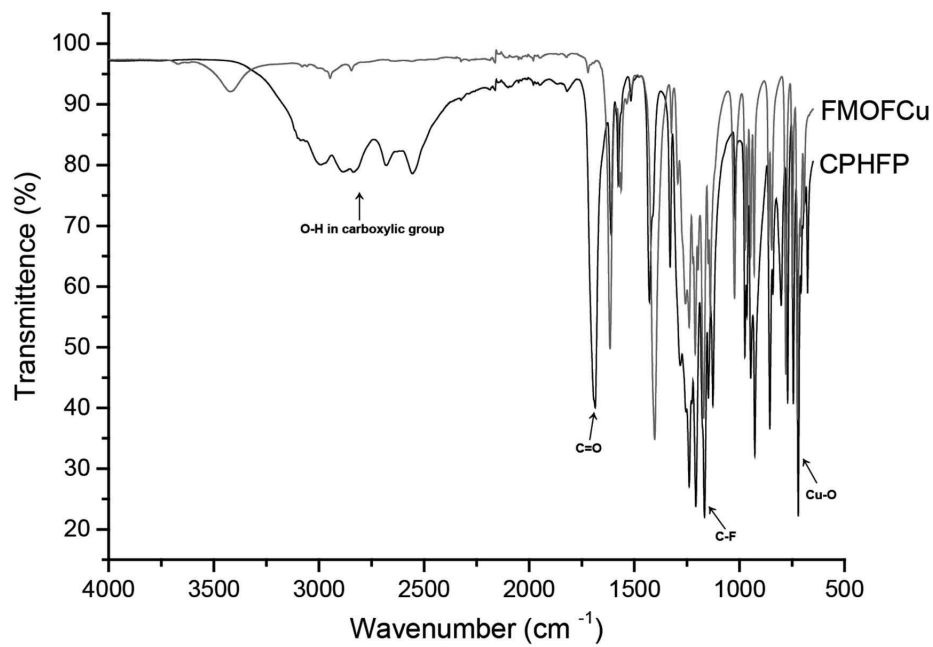
도면6



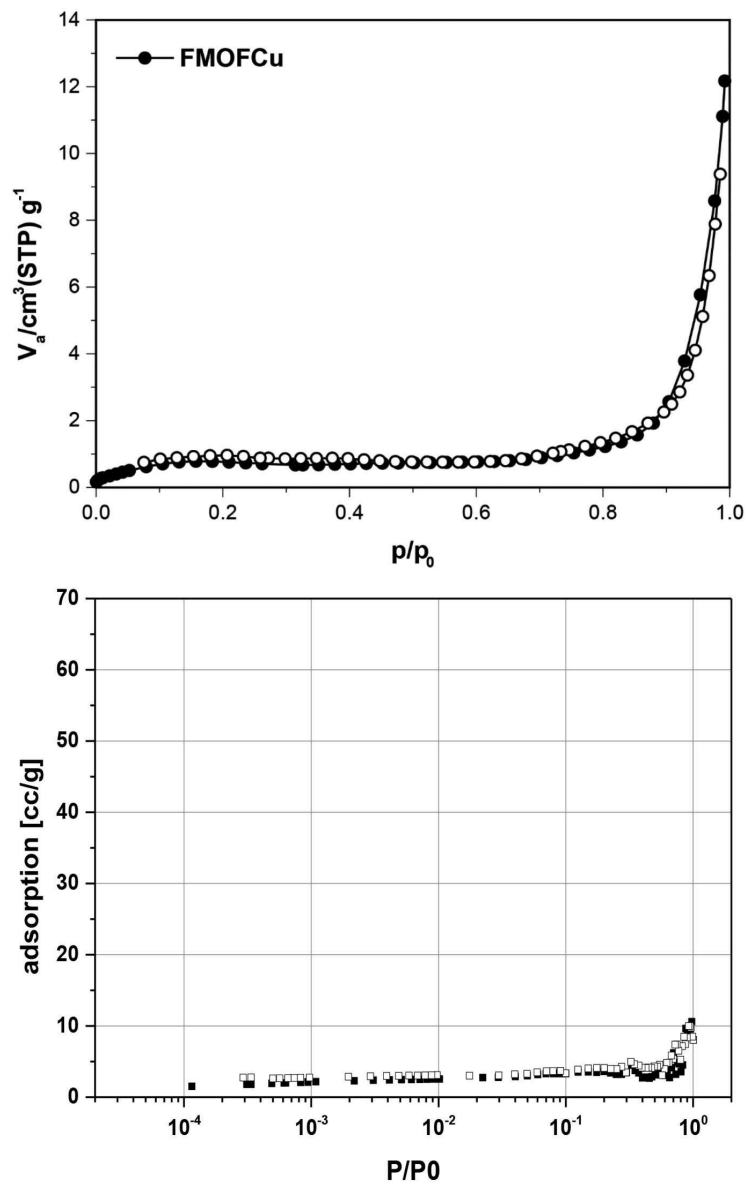
도면7



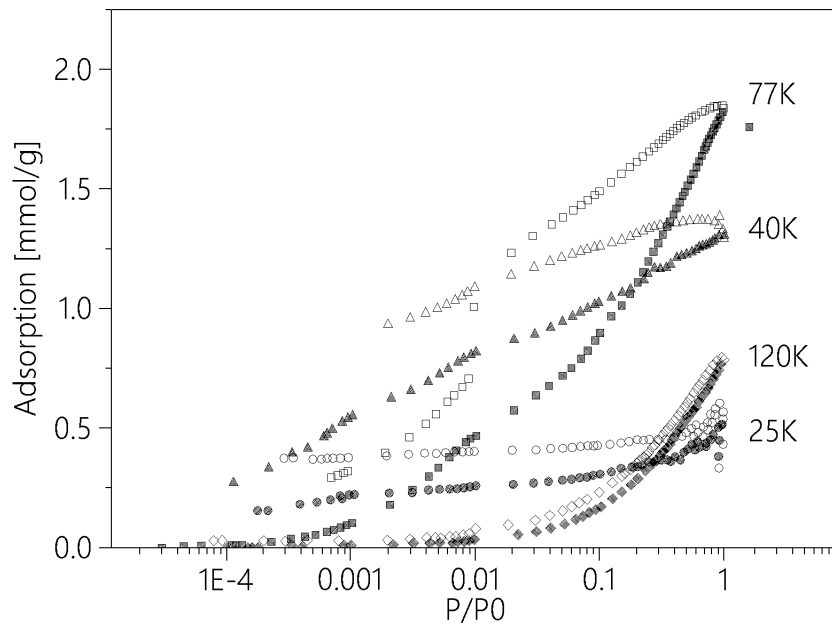
도면8



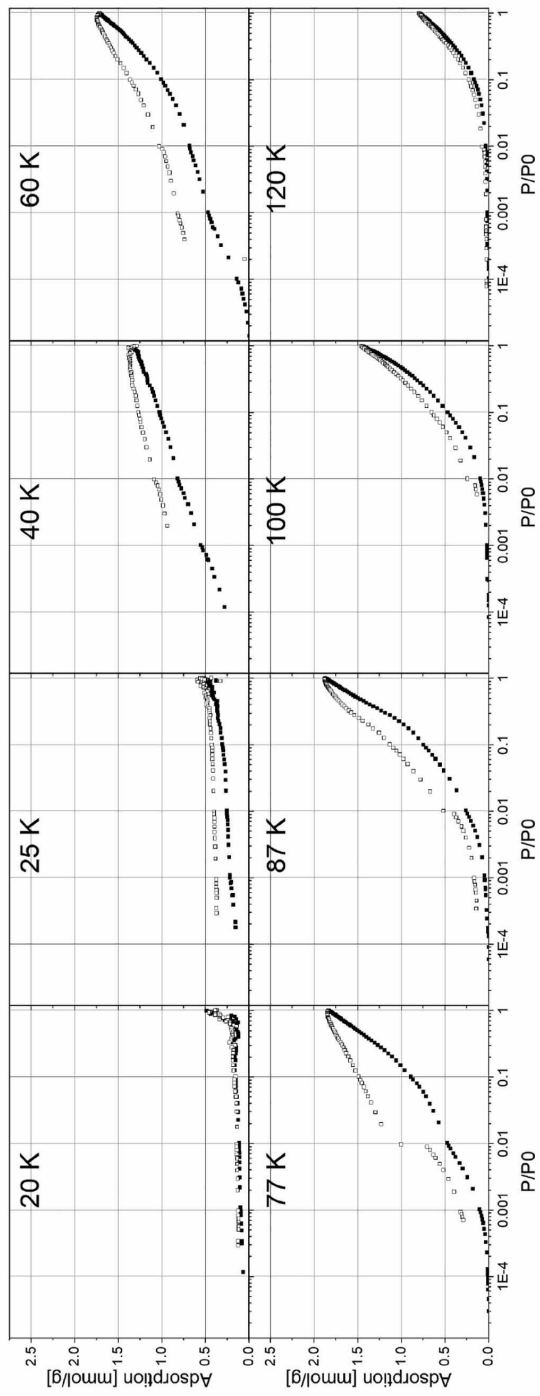
도면9



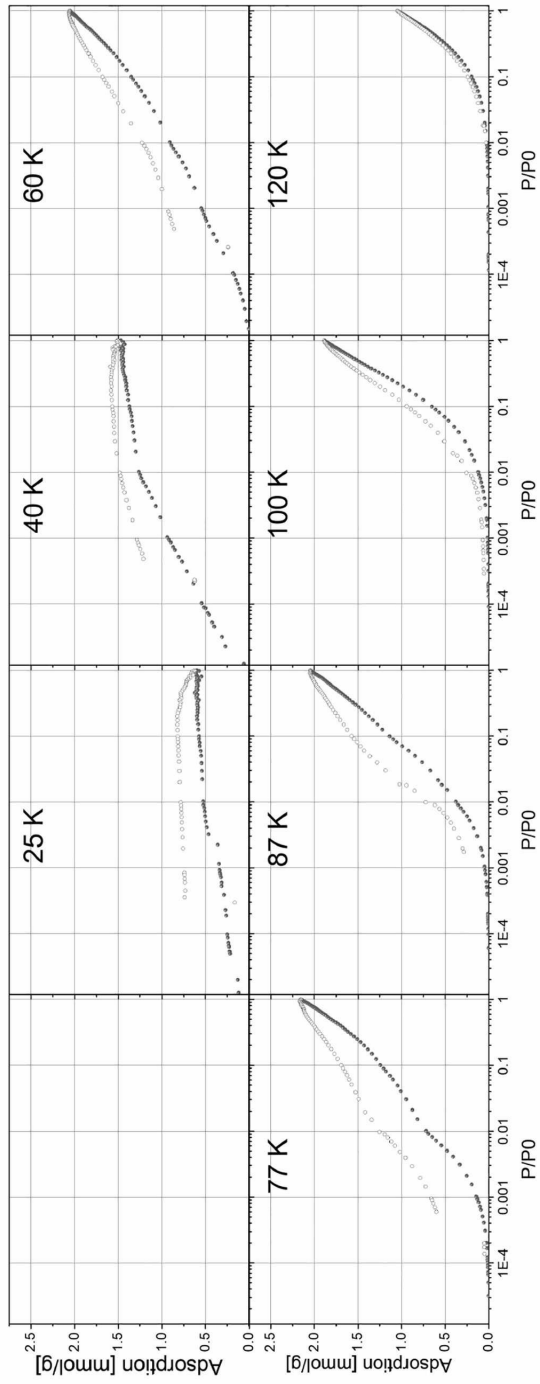
도면10



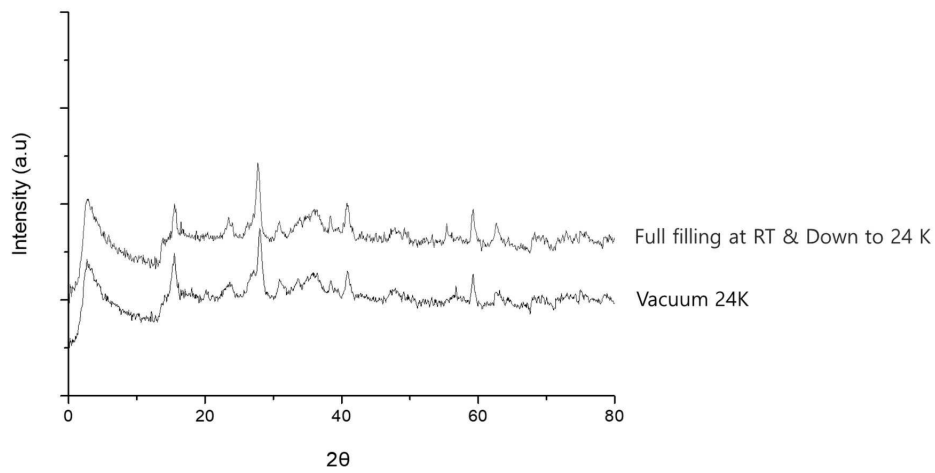
도면11



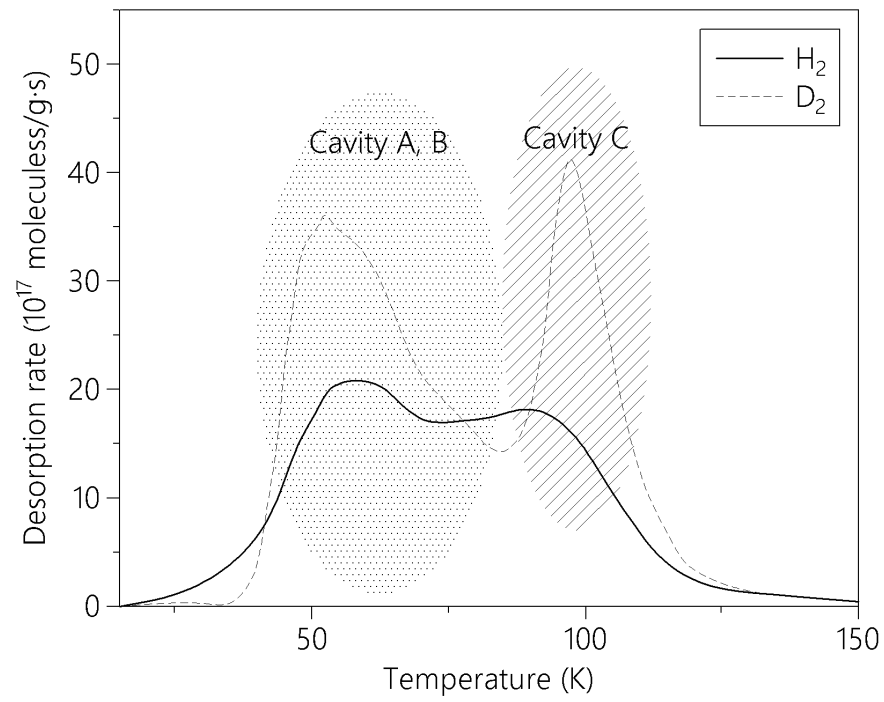
도면12



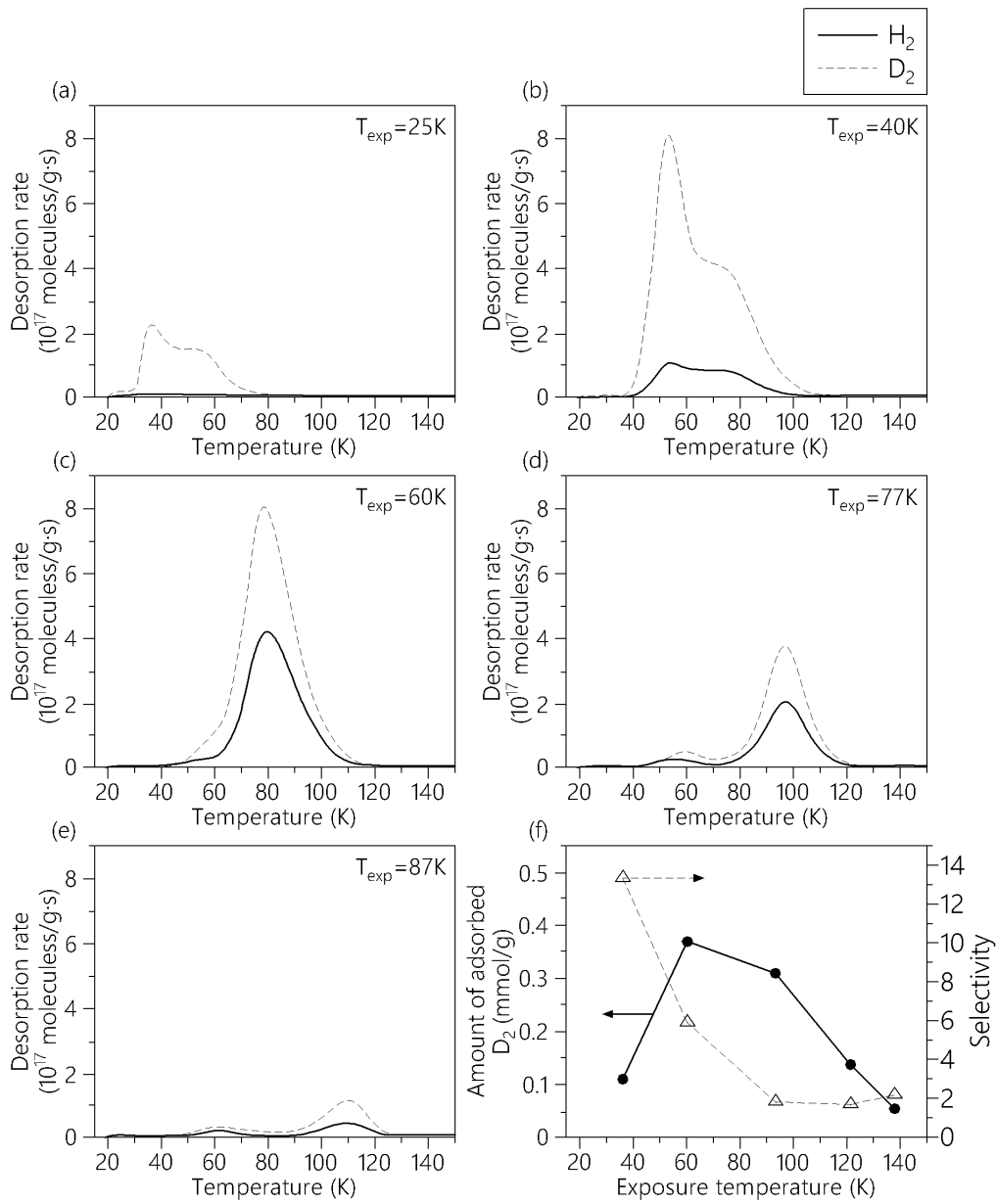
도면13



도면14

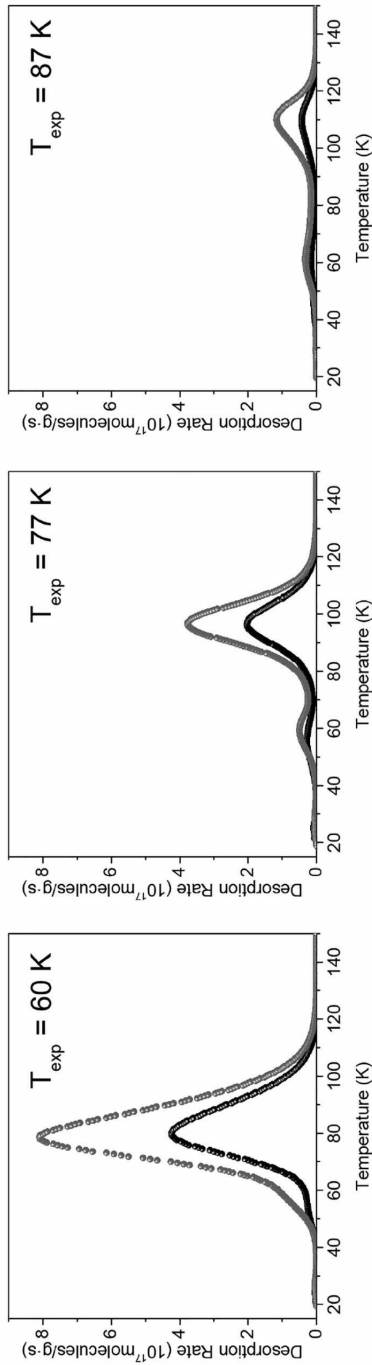


도면15

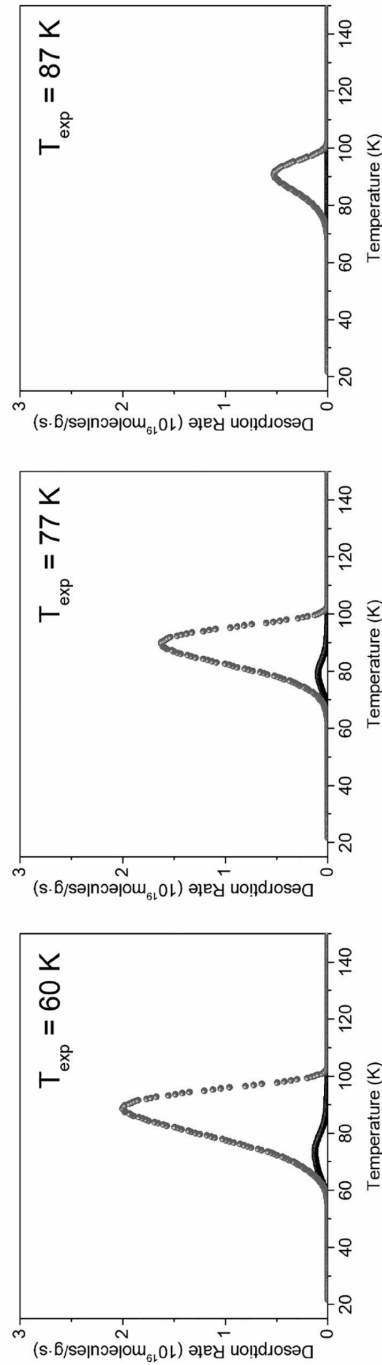


도면16

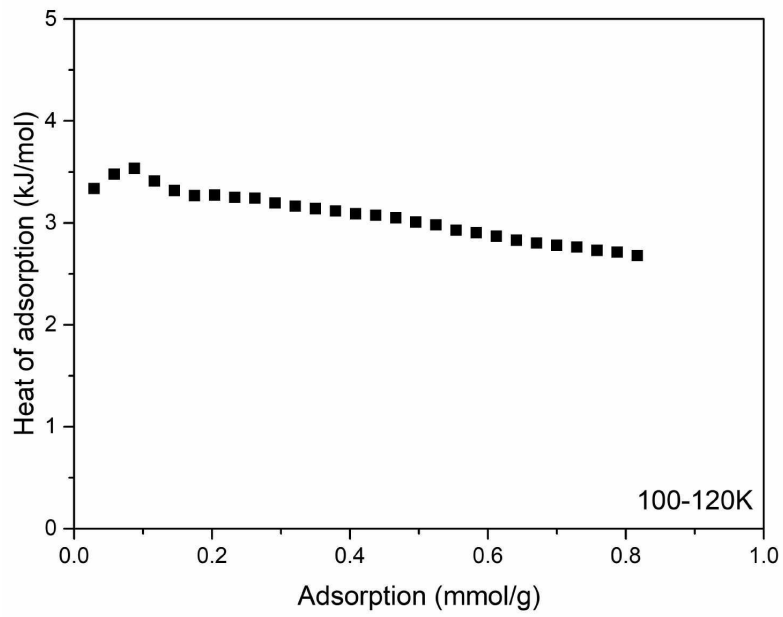
FMOFCu



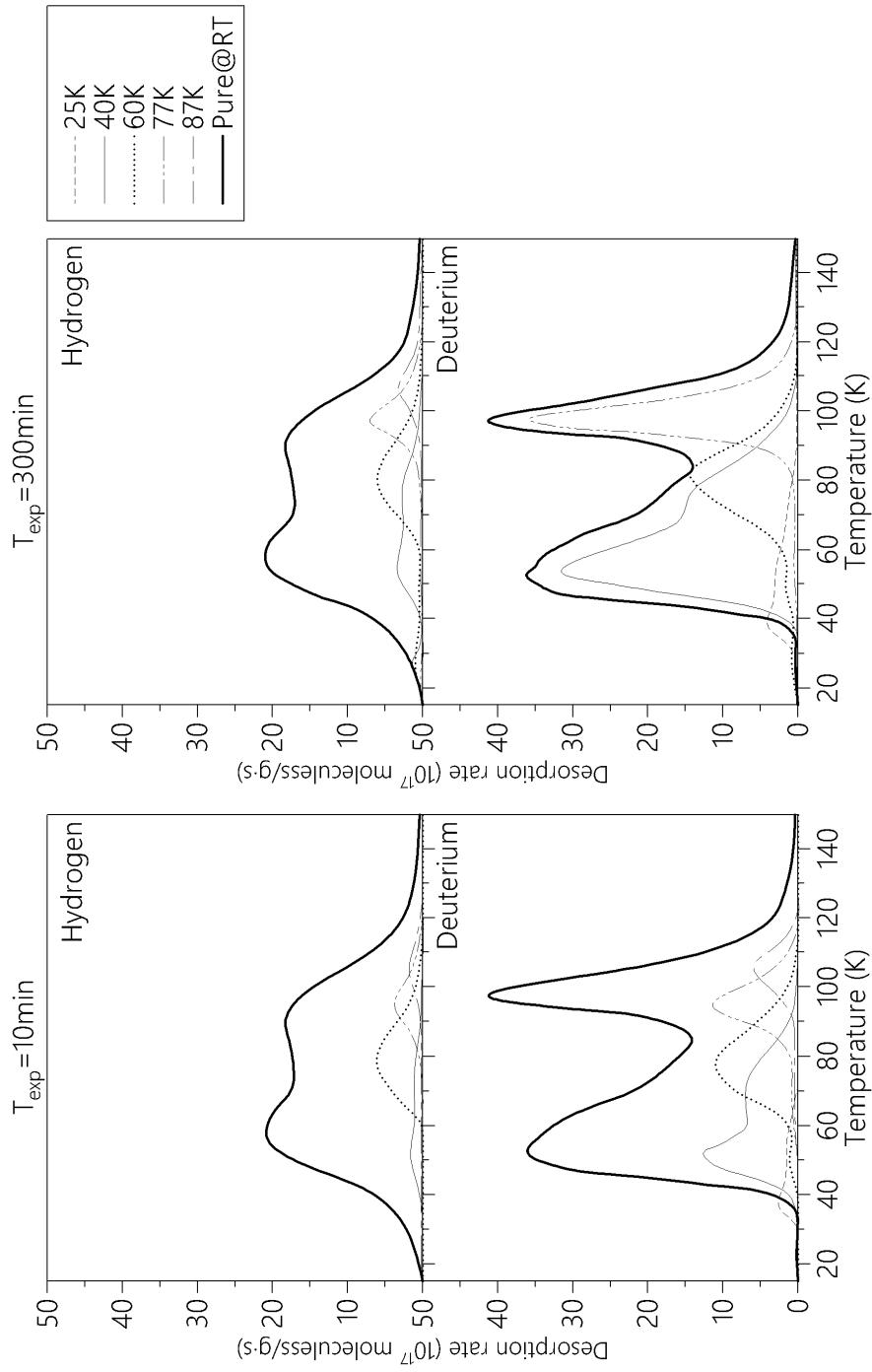
MOF-74-Ni



도면17



도면18



도면19

