

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 7월 11일 (11.07.2019) WIPO | PCT

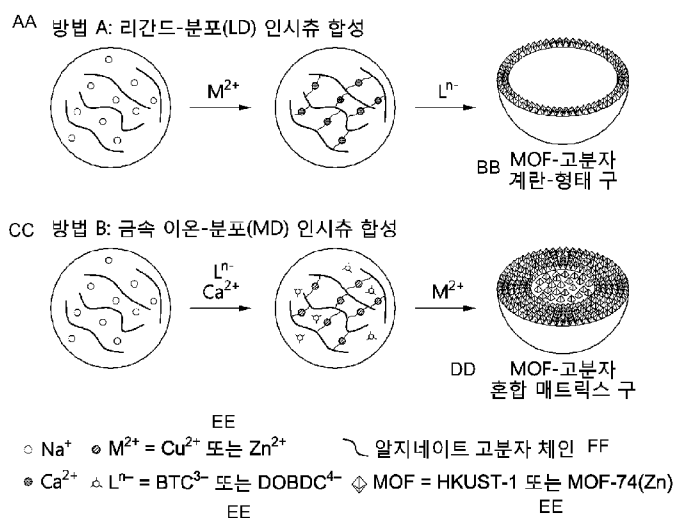


(10) 국제공개번호
WO 2019/135565 A1

- (51) 국제특허분류: C08J 3/215 (2006.01) C08K 9/08 (2006.01)
C08J 3/02 (2006.01) C07F 1/08 (2006.01)
C08L 5/04 (2006.01) B01J 20/22 (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01) B01D 53/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/016894
- (22) 국제출원일: 2018년 12월 28일 (28.12.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0000424 2018년 1월 2일 (02.01.2018) KR
10-2018-0005245 2018년 1월 15일 (15.01.2018) KR
- (71) 출원인: 재단법인대구경북과학기술원 (DAEUG GYEONGBUK INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 42988 대구시 달성군 현풍면 테크노중앙대로 333, Daegu (KR).
- (72) 발명자: 정낙천 (JEONG, Nak Cheon); 43016 대구시 달성군 유가읍 테크노대로5길 80, 207동 404호, Daegu (KR). 임정호 (LIM, Jeong Ho); 42708 대구시 달서구 호산동로35길 28-14, 102호, Daegu (KR). 이은지 (LEE, Eun Ji); 50532 경상남도 양산시 신명동로 43, 202동 706호, Gyeongsangnam-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 무한 (MUHANN PATENT & LAW FIRM); 06144 서울시 강남구 언주로 560, 8층 (역삼동, 진영빌딩), 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING, *IN SITU*, METAL-ORGANIC FRAMEWORK BY USING CONTROL OF DIFFUSION WITHIN IONIC POLYMER

(54) 발명의 명칭: 이온성 고분자 내의 확산 조절을 통한 금속-유기 구조체의 인-시츄 제조방법



AA ... Method A: ligand-distribution (LD) *in situ* synthesis
BB ... MOF-polymer egg-shaped sphere
CC ... Method B: metal ion-distribution (MD) *in situ* synthesis
DD ... MOF-polymer mixed matrix sphere
EE ... Or
FF ... Alginate polymer chain

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a metal-organic framework (MOF)-containing matrix, comprising the steps of: 1) preparing a mixture solution by mixing an organic ligand precursor solution and a solution containing an anionic polymer; and 2) adding a metal salt to the mixture solution. In addition, the present disclosure provides an MOF-containing matrix prepared according to the preparation method, and an adsorbent comprising the same. Furthermore, a method for performing fluid separation by using the MOF-containing matrix prepared according to the preparation method is disclosed.

[다음 쪽 계속]

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 역
내 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), 유
럽 (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 제21조(3))

(57) 요약서: 본 개시는 1) 음이온성 고분자 함유 용액 및 유기 리간드 전구체 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및
2) 상기 혼합 용액에 금속염을 가하는 단계;를 포함하는 금속-유기 구조체(MOF)-함유 매트릭스의 제조방법을 제공한다. 또
한, 본 개시는 상기 제조방법에 따라 제조된 금속-유기 구조체 함유 매트릭스, 및 이를 포함하는 흡착제를 제공한다. 나아가,
본 개시는 상기 제조방법에 따라 제조된 금속-유기 구조체 함유 매트릭스를 이용하여 유체를 분리하는 방법을 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 이온성 고분자 내의 확산 조절을 통한 금속-유기 구조체의 인-시츄 제조방법

기술분야

- [1] 본 개시내용은 음이온성 고분자를 이용한 금속-유기 구조체(MOF)-함유 매트릭스를 제조하는 방법; 이에 의해 제조된 매트릭스; 상기 매트릭스를 포함하는 흡착제; 및 상기 매트릭스를 이용해 유체를 분리하는 방법을 제공한다.

배경기술

- [2] 금속-유기 구조체(Metal-Organic Framework: MOF)는 무기 마디(inorganic nodes)(금속 이온 또는 금속 산화물 클러스터) 및 다중결합자리 유기 링커(multitopic organic linker)의 배위 결합이 다중 연결되어 2차 또는 3차원 골격을 형성하고 있는 다공성 물질로서, "다공성 배위고분자 (porous coordination polymers)" 또는 "다공성 유무기 혼성체"로도 지칭된다. 상기 금속-유기 구조체는 잘 정의된 기공 뿐만 아니라, 금속 중심에 비어있는 배위결합 자리를 가져, 게스트 분자를 포집하거나 분자들을 분리하는데 사용되어 흡착제, 기체 저장 물질, 화학물질 분리, 센서, 멤브레인, 기능성 박막, 약물전달 물질, 산화환원 화학물질, 불균일 촉매, 촉매 담체 등에 적용 가능하기 때문에 최근에 활발히 연구되어 왔다.
- [3] 최근 이러한 금속-유기 구조체를 혼합된 매트릭스 (mixed matrices, MMs)의 형태를 제조하는 것에 대한 관심이 증대하고 있다. 특히, 친환경적인 고분자를 이용한 MOF-고분자 혼합 매트릭스가 분자 흡착, 화학적 분리, 화학적 센서 분야에서 매우 유망하고 현재 이에 대한 전세계적 수요가 빠르게 증가하고 있다.
- [4] 종래, MOF-고분자 혼합 매트릭스를 제조하기 위한 한 방법으로, MOF를 먼저 제조한 후, 제조된 MOF 결정을 고분자와 혼합하여 매트릭스를 형성하는 후-제조방법(post-fabrication)이 제안되었다(Michael S. Denny, Jr. 등 *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 9029 -9032). 그러나, 후-제조방법은 몇 가지 문제점이 있는데, 고분자 매트릭스 내에 MOF 입자들이 불균일하게 분산되고, MOF 결정과 고분자 매트릭스 간의 접합 및 접촉이 매우 떨어진다. 특히, MOF 결정과 고분자 매트릭스 간의 빈틈(void)으로 분자가 흡착 또는 통과될 수 있어, MOF 내에 존재하는 윈도우의 크기에 따른 물질의 선택성을 감소시키는 문제를 야기할 수 있다. 또한, MOF 결정을 먼저 성장시켜야 하는데, MOF 결정의 성장을 위해 10시간 이상의 시간이 소요되고, 100°C에서의 가열을 필요로 하는 등 공정상 편의성이 크게 떨어진다 (Zhonghua Zhu 등, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 32041 - 32049).
- [5] 나아가, MOF 결정들이 성장하여 내부에 일정한 크기 윈도우를 갖는 결정구조를 갖게 되는데, MOF-고분자 혼합 매트릭스 내의 MOF 결정의 윈도우

크기가 균일하지 못하게 성장되는 경우 역시 윈도우의 크기에 따른 분리 물질의 선택도를 감소시키는 문제의 원인이 된다.

[6] 따라서, MOF 결정이 매트릭스 내에서 균일하게 분산되고, MOF 결정과 고분자 간의 접합성이 우수하면서, MOF 결정 내의 윈도우의 크기가 균일하여 분리될 물질에 대한 선택도가 증대된 MOF-고분자 혼합 매트릭스가 필요하다. 또한, 단시간 내에 간편한 공정을 통해 이러한 MOF-고분자 혼합 매트릭스를 제조하는 방법에 대한 필요성이 존재한다.

[7] 이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, MOF 결정을 먼저 생성하고 이를 후에 고분자와 혼합하는 방법이 아닌, 이온성 고분자와 리간드를 먼저 혼합하고 생성된 혼합액에 금속염을 확산시켜 MOF-고분자 혼합 매트릭스를 제조하는 경우, 가열과정 없이 단시간 내에 매트릭스 내에 MOF 결정이 균일하게 분산되고, 고분자와 리간드 간의 접합 또한 매우 우수한 혼합 매트릭스를 제조할 수 있음을 확인하여, 본 개시내용에 이르게 되었다.

[8] [선행기술문헌]

[9] (비특허문헌 1) Michael S. Denny, Jr. 등 Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 9029-9032

[10] (비특허문헌 2) Zhonghua Zhu 등, ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 32041-32049

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 개시내용의 첫 번째 목적은, 1) 음이온성 고분자 함유 용액 및 유기 리간드 전구체 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 2) 상기 혼합 용액에 금속염을 가하는 단계;를 포함하는 금속-유기 구조체(MOF)-함유 매트릭스의 제조방법을 제공하는 것이다.

[12] 본 개시내용의 다른 목적은 상기 제조방법에 의해 제조된 금속-유기 구조체 함유 매트릭스를 제공하는 것이다.

[13] 본 개시내용의 또다른 목적은 상기 금속-유기 구조체 함유 매트릭스를 포함하는 흡착제를 제공하는 것이다.

[14] 본 발명의 추가의 목적은 금속-유기 구조체 함유 매트릭스제1 단분자 크기(V1)를 갖는 제1 유체 및 제2 단분자 크기(V2)를 갖는 제2 유체를 포함하는 유체 혼합물로부터 제1 유체 또는 제2 유체를 분리하는 방법(이때, $V1 \neq V2$ 임)으로서, 상기 방법이 상기 제조방법에 따라 제조된 금속-유기 구조체 함유 매트릭스를 통해 상기 유체 혼합물을 통과시키는 단계를 포함하고,

[15] 상기 금속-유기 구조체는 상기 제1 유체를 통과시키고 제2 유체는 통과시키지 않는 윈도우 크기 또는 흡착 특성을 갖는 것인 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [16] 상기 목적을 달성하기 위한 본 개시내용의 제1 양태는 1) 음이온성 고분자 함유 용액 및 유기 리간드 전구체 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및
- [17] 2) 상기 혼합 용액에 금속염을 가하는 단계;를 포함하는 금속-유기 구조체(MOF)-함유 매트릭스의 제조방법을 제공한다.
- [18] 본 개시내용의 제2 양태는 상기 제조방법에 따라 제조된 금속-유기 구조체 함유 매트릭스를 제공한다.
- [19] 본 개시내용의 제3 양태는 상기 금속-유기 구조체 함유 매트릭스를 포함하는 흡착제를 제공한다.
- [20] 본 개시내용의 제4 양태는 제1 단분자 크기(V1)를 갖는 제1 유체 및 제2 단분자 크기(V2)를 갖는 제2 유체를 포함하는 유체 혼합물로부터 제1 유체 또는 제2 유체를 분리하는 방법(이때, $V1 \neq V2$ 임)으로서,
- [21] 상기 방법이 제1 양태에 기재된 방법에 따라 제조된 금속-유기 구조체 함유 매트릭스를 통해 상기 유체 혼합물을 통과시키는 단계를 포함하고, 상기 금속-유기 구조체는 상기 제1 유체를 통과시키고 제2 유체는 통과시키지 않는 윈도우 크기 또는 흡착 특성을 갖는 것인, 방법을 제공한다.
- [22] 이하 본 명세서의 각 양태(embodiment)를 자세히 설명한다.
- [23] 본 발명에서 사용하는 용어 '금속-유기 구조체(MOF)'는 금속 마디 및 유기 링커로 이루어진 구조 단위의 연속체(succession) 또는 반복체(repetition)로서, 상기 구조 단위의 다중 연결(multiple link)을 통해 형성된 네트워크 구조체를 의미한다. 여기서 금속 마디는 금속 이온간의 결합 또는 금속과 산소와의 결합으로 이루어지고, 상기 유기 링커는 통상적으로 금속 마디의 배위 자리(coordination site)에 배위 결합된 리간드이다. 이 때, 상기 구조 단위는 나노사이즈의 기공을 갖는 케이지들을 지칭하고, 이러한 케이지들은 교대로 상호연결(interconnection)되어 윈도우(window)를 공유하고 있다. 따라서, 상기 금속-유기 구조체는 하나 이상의 유형의 케이지 및 하나 이상의 윈도우들을 포함하는 2차원 또는 3차원의 입체 구조를 가질 수 있다.
- [24] 본 발명에서 사용하는 용어 '금속-유기 구조체 함유 매트릭스'는 고분자 및 이에 분산되어 있는 금속-유기 구조체를 포함하는 것을 의미하고, 상기 고분자는 연속성 고분자 매트릭스 상의 형태이다.
- [25] 종래의 금속-유기 구조체 함유 매트릭스는 금속-유기 구조체의 결정을 먼저 제조한 후, 이를 고분자 용액에 분산시켜 매트릭스를 제조하는 후-제조방법에 의해 제조되었다. 그러나, 이러한 방법의 경우 고분자 용액에서 금속-유기 구조체 결정이 가라앉아 매트릭스 내에 결정이 고르게 분산되기 어려웠으며, 금속-유기 구조체 결정과 고분자간의 낮은 상호작용으로 인해 접합성이 떨어지고, 이들 사이의 빈 틈으로 분자가 통과될 수 있어, 금속-유기 구조체를 통한 유체의 흡착의 선택성이 감소되었다. 또한, 후-제조방법의 경우 가열과정을 필요로 하고 금속-유기 구조체 결정의 생성에 장시간 소요되어 공정상에 불편함이 있다. 이에 본 발명자들은 이온성 고분자를 이용하여 고분자에 유기

리간드를 먼저 분산시킴으로써 후-제조방법에 비해 금속-유기 구조체 결정이 고르게 분산되면서, 고분자와 금속-유기 구조체 사이의 접합성이 증대된 금속-유기 구조체 함유 매트릭스를 제조할 수 있음을 발견하였다. 본 명세서의 개시내용은 이러한 발견에 기초한다.

- [26] 본 명세서에서 용어 "이온성 고분자"는 양 또는 음의 전하를 나타내는 작용기 또는 모이어티(moiety)를 갖는 고분자를 의미한다. 바람직하게는, 상기 이온성 고분자는 음이온성 고분자이다. 이러한 음이온성 고분자의 예로는 비제한적 예로서, 알지네이트, 카복시메틸셀룰로오스, 히알루론산 또는 이들의 조합일 수 있고, 폴리아크릴산(PA: poly(acrylic acid)) 및 이의 유도체, 폴리메타크릴산(PMA: poly(methyl acrylate)) 및 이의 유도체, 폴리티오펜아세트산(poly(thiophene acetic acid)) 및 이의 유도체, 폴리술포네이트스티렌(PSS: poly(sulfonate styrene)) 및 이의 유도체 또는 이들의 조합도 사용가능하다. 또한, 음이온성 고분자와 유사한 성질을 갖는 대체 고분자도 사용가능한데, 예를 들면, TEMPO-oxidized cellulose nanofibers (TOCN) 같은 음이온성 셀룰로스 미세섬유도 이용가능하다.
- [27] 음이온성 고분자 내의 음이온 작용기는 카르복시기(-COO-), 술포산기(-SO₃-), 또는 아세톡시기(-CH₂COO-)일 수 있다. 상기 음이온성 고분자는 염의 형태로 제공될 수 있으며, 예를 들어, 음이온성 고분자는 금속이온, 예컨대 나트륨 이온과 결합된 금속염의 형태로 제공될 수 있다.
- [28] 본 명세서에서 언급되는 유기 리간드 전구체는 금속염의 금속 이온과 결합할 수 있는 두 자리 이상의 유기 리간드 화합물일 수 있다. 구체적으로, 상기 유기 리간드 전구체는 한 분자 내에 금속 이온과 배위 결합할 수 있는 자리가 둘 이상인 유기 리간드 화합물일 수 있다. 상기 유기 리간드 전구체는 1,4-벤젠디카르복실산(1,4-benzenedicarboxylic acid; BDCA), 이소프탈산(isophthalic acid), 1,3,5-벤젠트리카르복실산(1,3,5-benzenetricarboxylic acid; BTCA), 2,5-디히드록시테레프탈산(2,5-dihydroxyterephthalic acid), 2-아미노테레프탈산(2-aminoterephthalic acid), 2-니트로테레프탈산(2-nitroterephthalic acid), 2-메틸테레프탈산(2-methylterephthalic acid), 2-할로테레프탈산(2-haloterephthalic acid), 아조벤젠테트라카르복실산(azobenzene tetracarboxylic acid), 1,3,5-트리카르복시페닐벤젠(1,3,5-tri(4-carboxyphenyl)benzene), 2,6-나프탈렌디카르복실산(2,6-naphthalene dicarboxylic acid; NDCA), 벤젠-1,3,5-트리벤조산(benzene-1,3,5-tribenzoic acid; BTB), 푸마르산(fumaric acid), 글루탈산(glutaric acid), 2,5-퓨란디카르복실산(2,5-furanedicarboxylic acid; FDCA), 1,4-피리딘디카르복실산(1,4-pyridinedicarboxylic acid), 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 알킬치환 이미다졸(alkyl-substituted imidazole), 방향족치환 이미다졸(aromatic ring-substituted imidazole), 2,5-피라진디카르복실산(2,5-pyrazinedicarboxylic acid),

1,4-벤젠디피라졸(1,4-benzene dipyrazole),
 3,5-디메틸-피라졸레이트-4-카르복실레이트(3,5-dimethyl-pyrazolate-4-carboxylate),
 4-(3,5-디메틸-1H-피라졸-4-일)벤조에이트(4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)benzoate), 1,4-(4-비스피라졸일)벤젠(1,4-(4-bispyrazolyl) benzene), 탈양성자화된
 2-메틸이미다졸(Deprotonated 2-methylimidazole),
 4,4'-바이페닐디카복실산(4,4'-biphenyldicarboxylic acid),
 1,3,6,8-테트라키스(p-벤조산)파이렌(1,3,6,8-tetrakis(p-benzoic acid)pyrene),
 테트라키스(4-카복시페닐)포르피린(Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin),
 1,1'-비페닐-3,3',5,5'-테트라카르복실산(1,1'-biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid),
 N,N,N',N'-테트라키스(4-카르복시페닐)-비페닐-4,4'-디아민(N,N,N',N'-tetrakis(4-carboxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamine: TCBTDA), 또는 이들의 유도체, 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 구체적으로, 상기 유기 리간드 전구체는 벤젠 고리를 1개 이상, 바람직하게는 2개 또는 3개 이상 포함하는 벌키(bulky)한 리간드일 수 있다. 예를 들어, 1,4-벤젠디카르복실산, 1,3,5-벤젠트리카르복실산, 2,5-디히드록시테레프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 아조벤젠테트라카르복실산 또는 이들의 유도체를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 유기 리간드 전구체를 조절하여, 최종 생성된 금속-유기 구조체의 기공 크기, 모양 및 화학적 환경 등을 변화시킬 수 있다.

[29] 상기 단계 1)은 상기 혼합 용액에 가교성 금속염을 가하는 단계 1-1)을 추가로 포함할 수 있다. 상기 가교성 금속염은 이온성 고분자와 결합하여 이온성 고분자를 가교시키는 역할을 할 수 있다. 상기 가교성 금속염은 정전기적 결합을 통해 음이온성 고분자를 가교시킬 수 있다. 상기 가교성 금속염은 2가 또는 3가 금속 양이온을 제공하는 것일 수 있으며, Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sc^{2+} , Ti^{4+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , Nb^{3+} , Mo^{2+} , Tc^{2+} , Ru^{2+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} 등 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 2가 또는 3가의 추가의 전이 금속도 이용가능하다. 음이온성 고분자는 음의 전하를 띠는 리간드와 정전기적 반발이 일어날 수 있으나, 가교성 금속염을 통해 안정한 매트릭스 형태가 형성될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 가교성 금속염으로 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 를 사용하였으며, 이를 첨가하자마자 즉시 백색의 구형 고체가 형성되는 것을 관찰하였다. 충분한 이온 교환이 일어나도록 상기 첨가단계를 5분 내지 60분 동안 수행할 수 있다.

[30] 본 발명의 일 실시예에서는 알지네이트를 음이온성 고분자로 사용하였다. 알긴산 (H+ALG)은 (1-4)-연결된 β -D-만누로네이트(M) 및 이의 C-5 에피머 α -L-글루로네이트(G)가 무작위한 순서로(MG-블럭) 또는 블럭 형태(M-블럭 및 G-블럭)로 공유결합적으로 연결된 직선의 공중합체이다. H+ALG는 카복시산을 포함하고 있으며, 이는 카복시산의 양성자와의 교환을 통해 알칼리 금속, 알칼리

토 금속, 또는 전이 금속으로 치환될 수 있다. 예를 들면, $H+ALG$ 는 쉽게 소듐 알지네이트($Na+ALG$)로 치환될 수 있고, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} 및 Zn^{2+} 와 같은 2가 금속 이온과 교환되는 경우 $Na+ALG$ 의 동종중합체 체인은 가교될 수 있다. 따라서, 알지네이트는 본 발명의 가교성 금속염과의 반응을 통해 쉽게 가교될 수 있어 본 실시예에서 음이온성 고분자로 사용될 수 있다. 또한, $H+ALG$ 의 음이온 형태인 알지네이트(ALG)는 친환경적인 고분자로서, 식품, 의약품, 의학, 화학산업 등의 넓은 분야에 매우 다양하게 쓰일 수 있다. 알지네이트는 생체적합성을 가질 뿐 아니라, 폐기 시에도 쉽게 분해될 수 있어 매우 친환경적인 소재로 주목 받고 있다. 이에 본 발명의 일 실시예에서는 알지네이트를 음이온성 고분자로 사용하였으며, 이를 매트릭스로 하여 제조된 금속-유기 구조체 함유 매트릭스의 특성이 매우 우수함을 확인하였다.

- [31] 상기 유기 리간드 전구체 용액은 염기성 물질을 포함하는 것일 수 있다. 염기성 물질은 pK_b 값이 3 내지 6인 약염기성 물질일 수 있으며, 예를 들면, 유기 아민, 구체적으로 트리에틸아민(TEA), 트리메틸아민, 트리프로필아민, 또는 1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane; DABCO)일 수 있다. 또는 상기 염기성 물질은 아마이드, 이미다졸류 계열의 물질일 수도 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 트리에틸아민(TEA)를 사용하였다. 금속-유기 구조체 결정의 생성시 유기 리간드 물질의 탈양성자화 과정이 필요하며, 종래의 후-제조방법에서는 상기 탈양성자화를 위해 $100^{\circ}C$ 이상의 고온에서의 가열 과정을 필요로 하여 공정상 편의성이 감소되었다. 본 개시양태에서는 약염기성 물질을 이용하여 유기 리간드 물질을 탈양성자화시킴으로써 가열과정 없이도 금속-유기 구조체 결정을 용이하게 생성시킬 수 있음을 확인하였다.
- [32] 상기 단계 1)은 20 내지 $25^{\circ}C$ 의 실온에서 수행될 수 있다. 상기에서 설명한 것과 같이, 가열과정을 필요로 하지 않으므로, 실온에서 반응이 수행되어 공정상 편의성이 증대될 수 있다.
- [33] 상기 단계 1), 단계 1-1)에서 각 용액의 용매는 각각 상기 음이온성 고분자, 유기 리간드 전구체, 가교성 고분자, 가교성 금속염을 용해시킬 수 있는 것이면 무엇이든 사용 가능하며, 2종 이상의 용매의 혼합 사용 또한 가능하다. 구체적으로, 상기 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, N,N-디메틸포름아마이드(DMF), N,N-디에틸포름아마이드(DEF), 아세토니트릴, 클로로포름, 노말헥산(n-Hexane), 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 디에틸에테르, 아세톤 및 물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 에탄올, 아세토니트릴, 물 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [34] 상기 단계 1)의 유기 리간드를 매트릭스 내에 충분히 분산시키기 위하여 단계 1) 또는 단계 1-1)에서 형성된 매트릭스를 유기 리간드 용액에 담그는(immerse) 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 유기 리간드 용액에 담그는 단계는 적절한 횟수로, 예를 들면, 3번 반복 수행될 수 있다.
- [35] 단계 2)는 단계 1)의 혼합 용액에 금속염을 첨가하여 금속-유기 구조체를

형성시키는 단계이다.

- [36] 상기 금속염은 통상적으로 사용되는 금속 이온-함유 금속 이온 화합물로서, 금속질산염, 금속황산염, 금속인산염, 금속염산염 등의 금속 무기산염 또는 이의 수화물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속염은 금속질산염 또는 이의 수화물일 수 있다. 여기서, 상기 금속은 구리(Cu), 아연(Zn), 철(Fe), 니켈(Ni), 지르코늄(Zr), 크롬(Cr), 스칸듐(Sc), 코발트(Co), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 바나듐(V), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 인듐(In), 이트륨(Y), 나이오븀(Nb), 몰리브데넘(Mo), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag) 및 카드뮴(Cd)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속일 수 있다. 예를 들면, 상기 금속염은 상기 금속으로부터 유도된 2가 또는 3가의 전하를 갖는 금속 이온의 금속염일 수 있다.
- [37] 상기 금속염 대 상기 유기 리간드 전구체의 몰비는 1:20 내지 20:1일 수 있으며, 보다 구체적으로 5:1 내지 10:1일 수 있다. 금속-유기 구조체 상기 금속염 대 상기 유기 리간드 전구체의 몰비는 사용되는 금속염 및 유기 리간드 전구체의 종류에 따라 적절히 선택될 수 있다.
- [38] 금속염에서 해리된 금속 이온은 단계 1)에서 음이온성 고분자와 함께 금속염의 형태로 존재하던 금속 이온, 또는 단계 1-1)에서 투여된 가교성 금속염과 교환될 수 있다. 교환된 금속 이온은 주변에 이미 분포되어 있던 유기 리간드와 결합하여 금속-유기 구조체 결정을 형성한다. 본 발명의 방법에서는 금속-유기 구조체를 먼저 별도로 제조하여 고분자 매트릭스에 분산시키던 종래의 후-제조 방법과 달리, 리간드를 매트릭스 내에 분산시키고, 이후에 금속 이온을 가한 것임에도 불구하고 금속-유기 구조체 결정을 단시간 내에 생성시킬 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 구현예에서 금속염을 가한 후 5분이 된 시점부터 금속-유기 구조체 결정이 생성되는 것을 확인하였다(도 4). 또한, 금속-유기 구조체 결정이 표면 지점뿐 아니라 구의 코어 지점까지 고르게 형성되는 것 역시 확인하였다.
- [39] 본 발명의 음이온성 고분자는 음 전하를 나타내는 작용기를 통해 음의 전하를 띠는 유기 리간드를 매트릭스 내에 잘 분산시킬 수 있다. 상기 가교성 금속염의 금속 이온은 음이온성 고분자와 유기 리간드를 연결하는 역할을 수행할 수 있으며, 이를 통해 유기 리간드가 고분자 내에서 고르게 분산되는 것이 가능하다. 단계 2)에서 금속 이온이 첨가되어 가교성 금속염에서 해리된 금속 이온과 서로 교환될 때, 이미 가교성 금속염에서 해리된 금속 이온이 매트릭스 내에 고르게 분산되어 있으므로, 이와 교환되는 금속 이온 역시 고르게 분산된다(도 14). 따라서, 생성되는 금속-유기 구조체 결정 역시 고르게 분산되는 것이 가능하다. 즉, 결정이 가라앉아 매트릭스 내에 고르게 분산시키는 것이 어려웠던 후-제조 방법과 달리, 미리 리간드를 분산시킨 후 결정을 생성시킴으로써 금속-유기 구조체가 고르게 분포되도록 제조가 가능한 것이다.
- [40] 상기 단계 2)는 20 내지 25°C의 실온에서 수행되는 것일 수 있다. 상기에서

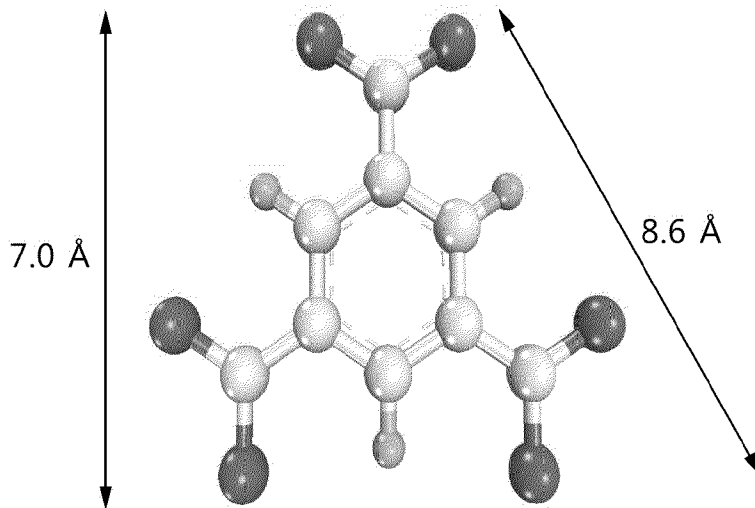
설명한 것과 같이, 가열과정을 필요로 하지 않으므로, 실온에서 반응이 수행되어 공정상 편의성이 증대될 수 있고 에너지 소비가 필요 없다.

- [41] 상기 단계 2)는 5분 내지 60분 동안 수행될 수 있다. 본 발명의 방법은 종래의 금속-유기 구조체 결정 생성방법과 달리 단시간 내에 결정 구조 생성이 가능하다.
- [42] 상기 단계 2)의 용액의 용매는 상기 금속염을 용해시킬 수 있는 것이면 어떤 것이든 사용 가능하며, 2종 이상의 용매의 혼합 사용 또한 가능하다. 구체적으로, 상기 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, N,N-디메틸포름아마이드(DMF), N,N-디에틸포름아마이드(DEF), 아세토니트릴, 클로로포름, 노말헥산(n-Hexane), 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 디에틸에테르, 아세톤 및 물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 에탄올, 아세토니트릴, 물 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [43] 본 개시내용의 제조방법에 의해 제조된 금속-유기 구조체는 하기 화학식 1로 표시되는 구조 단위를 포함할 수 있다.
- [44] [화학식 1]
- [45] $[M_x(L)_y]$
- [46] M은 예를 들면, 구리(Cu), 아연(Zn), 철(Fe), 니켈(Ni), 지르코늄(Zr), 크롬(Cr), 스칸듐(Sc), 코발트(Co), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 바나듐(V), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 인듐(In), 이트륨(Y), 나이오븀(Nb), 몰리브데넘(Mo), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag) 및 카드뮴(Cd)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속이고,
- [47] L은 예를 들면, 1,4-벤젠디카르복실레이트(1,4-benzenedicarboxylate: BDC), 2,5-디하이드록시테레프탈레이트 (2,5-dihydroxyterephthalate; DOBDC), 1,3,5-벤젠트리카르복실레이트(1,3,5-benzenetricarboxylate: BTC), 1,1'-비페닐-3,3',5,5'-테트라카르복실레이트(1,1'-biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylate: BPTC), N,N,N',N'-테트라키스(4-카르복시페닐)-비페닐-4,4'-디아민(N,N,N',N'-tetrakis(4-carboxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamine: TCBTDA), 이소프탈레이트(isophthalate), 2-아미노테레프탈레이트(2-aminoterephthalate), 2-니트로테레프탈레이트(2-nitroterephthalate), 2-메틸테레프탈레이트(2-methylterephthalate), 2-할로테레프탈레이트(2-haloterephthalate), 아조벤젠테트라카르복실레이트(azobenzene tetracarboxylate), 1,3,5-트리카르복시페닐벤젠(1,3,5-tri(4-carboxyphenyl)benzene), 2,6-나프탈렌디카르복실레이트(2,6-naphthalene dicarboxylate; NDC), 벤젠-1,3,5-트리벤조에이트(benzene-1,3,5-tribenzoate; BTB), 푸마레이트(fumarate), 글루타레이트(glutarate), 2,5-퓨란디카르복실레이트(2,5-furanedicarboxylate; FDC),

- 1,4-피리딘디카르복실레이트(1,4-pyridinedicarboxylate),
 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 알킬치환 이미다졸(alkyl-substituted imidazole), 방향족치환 이미다졸(aromatic ringsubstituted imidazole),
 2,5-피라진디카르복실레이트(2,5-pyrazinedicarboxylate),
 1,4-벤젠디피라졸(1,4-benzene dipyrazole),
 3,5-디메틸-피라졸레이트-4-카르복실레이트(3,5-dimethyl-pyrazolate-4-carboxylate),
 4-(3,5-디메틸-1H-피라졸-4-일)벤조에이트(4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)benzoate), 1,4-(4-비스피라졸일)벤젠(1,4-(4-bispyrazolyl) benzene),
- [48] 탈양성자화된 2-메틸이미다졸(Deprotonated 2-methylimidazole),
 4,4'-바이페닐디카복실레이트(4,4'-biphenyldicarboxylate),
 1,3,6,8-테트라키스(p-벤조산)파이렌(1,3,6,8-tetrakis(p-benzoic acid)pyrene) 및 테트라키스(4-카복시페닐)포르피린(Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기 금속 리간드이고,
- [49] x는 2 내지 6의 정수이고,
- [50] y는 2 내지 12의 정수이다.
- [51] 구체적으로, 상기 금속-유기 구조체는 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$, $[\text{Cu}_2(\text{BDC})_2]$, $[\text{Zn}_3(\text{BTC})_2]$, $[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2]$, $[\text{Fe}_3(\text{BTC})_2]$, $[\text{Fe}_2(\text{BDC})_2]$, $[\text{Ni}_3(\text{BTC})_2]$, 또는 $[\text{Ni}_2(\text{BDC})_2]$ 로 표시되는 구조 단위를 포함할 수 있다. 여기서, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ 로 표시되는 3차원 MOF는 통상적으로 HKUST-1로 지칭("A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ", Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. Science 1999, 283, 1148-1150 참조)되고, $[\text{Cu}_2(\text{BDC})_2]$ 로 표시되는 2차원 MOF는 MOF-2로 지칭된다. 또한, $[\text{Zn}(\text{BTC})_2]$ 로 표시되는 3차원 MOF는 Zn-HKUST-1으로 지칭된다.
- [52] 본 개시내용의 금속-유기 구조체 함유 매트릭스는 금속-유기 구조체를 전체 매트릭스 중량 기준으로 약 10 내지 약 50 중량% 포함할 수 있다. 구체적으로 약 20 내지 약 45 중량%, 보다 구체적으로 약 30 내지 약 40 중량% 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [53] 본 개시내용의 방법에서는 음이온성 고분자에 유기 리간드를 먼저 분산시킨 후 금속 이온을 가하여 반응시키는 순서를 따른다(금속이온 확산 경로; 도 1의 경로 B). 한편, 본 발명과 순서를 달리하여 음이온성 고분자에 금속 이온을 먼저 분산시킨 후 리간드를 가하여 반응시키는 방법(리간드 확산 경로; 도 1의 경로 A) 또한 가능하지만, 이 경우 동일한 반응 시간이 주어졌을 때 구의 표면에만 금속-유기 구조체가 생성되는 것으로 관찰된다(도 3). 이는 금속 이온과 유기 리간드의 크기 및 전하의 차이에 기인한 것으로 생각된다. 본 개시내용의 일 실시예에서는 유기 리간드로 1,3,5-벤젠트리카복시산을, 금속이온으로 Cu^{2+} 를 이용하였다. 1,3,5-벤젠트리카복시레이트의 경우 다음과 같이 크기가 $7.9\text{\AA}$ 또는 $8.6\text{\AA}$ 인 반면, Cu^{2+} 이온의 경우 $0.87\text{\AA}$ 에 불과하므로, 매트릭스 내에서 확산

속도에서 차이가 발생하며, 그 결과 도 3 및 도 4에서 확인되는 바와 같이 동일한 시간이 경과하였을 때 결정의 생성속도가 상이하게 나타났다.

[54]



[55] 또한, 금속이온을 먼저 음이온성 고분자와 반응시킨 경우, 결정이 생성되는 속도 뿐만 아니라 결정의 생성 위치 역시 상이하게 나타났다. 매트릭스 내 리간드는 금속 이온보다 적게 확산되므로 금속-유기 구조체 결정이 주로 표면 근처에서만 생성되는 것이 관찰되었다.

[56] 본 발명에 따른 방법은 단계 1) 전에, 음이온성 고분자와 가요성 고분자(flexible polymer)를 혼합하여 음이온성 고분자 함유 용액을 제조하는 단계 1-0)를 추가로 포함할 수 있다. 가요성 고분자는 음이온성 고분자와 혼합되어 가요성 멤브레인의 형태를 제공할 수 있는 가요성을 가지는 고분자라면 제한없이 이용가능하다. 예를 들면, 상기 가요성 고분자는 폴리이미드, 폴리아세틸렌, 셀룰로스 아세테이트, 폴리술폰, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리(4-메틸펜텐-1), 폴리(2,6-디메틸 페닐렌 옥사이드), 폴리디메틸실록산, 폴리에틸렌, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌 옥사이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(비닐 알코올), 폴리스티렌, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리(아크릴 아마이드) 및 나일론 6으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[57] 본 발명에 따른 금속-유기 구조체는 윈도우의 크기가 약 4 내지 약 25 Å인 것일 수 있으며, 이의 크기가 균일한 것일 수 있다. 본 발명에서 사용되는 용어, "윈도우(window)"는 금속-유기 구조체의 개방(open) 부위를 지칭한다. 본 발명의 일 실시예에서 금속-유기 구조체로 HKUST-1을 사용하고 있으며, 이 구조체는 윈도우 크기가 8.5Å에 해당한다(도 18a). 금속-유기 구조체는 각 금속 및 유기 리간드의 종류에 따라 특정 윈도우 크기를 가지며, 이에 따라 특정 분자(들)만을 선택적으로 통과 및/또는 흡착시킬 수 있게 된다. 다만, 금속-유기 구조체의 결정 성장시 윈도우 크기가 불균일하게 성장되는 경우 윈도우 크기에 따른 분자의 선택적 흡착이 어려워지므로, 선택성이 감소된다. 본 발명의 제조방법에서는

결정을 미리 성장시킨 후 분산시키는 방법이 아니고, 리간드를 미리 분산시킨 후 금속 이온을 확산시켜 결정을 성장시키는 것임에도 불구하고, 성장된 구조체 결정 내의 윈도우 크기가 일정하게 성장됨을 확인하였다(도 17a-i 및 실험예 4).

- [58] 본 발명에서 사용되는 용어, "제1 단분자 크기(V1)" 및 "제2 단분자 크기(V2)"는 각각 단분자 형태인 제1 유체 및 제2 유체의 크기로서, 이들 각 유체 분자의 동력학적인 분자 크기(kinetic diameter)를 나타낸다. 본 발명에서 사용되는 용어, "동력학적인 분자 크기(kinetic diameter)"는 분자동역학(molecular dynamics)에 기초하여 계산된 분자의 크기를 의미한다. 분자동역학은 Newton의 운동방정식을 원자, 유사 분자 모델 수준에서 수치적으로 푸는 방법을 말한다. 분자 내의 모든 원자들의 위치를 시간의 함수로 알아내는 작업을 의미한다. 분자동역학 계산은 실제 실험적으로 만들어지지 않은 이상적인 분자구조에 대한 이론적인 전산모사에도 이용된다. 이론물리학에서 발달하여 최근에는 재료과학, 생명과학 등의 분야에서 광범위하게 응용되고 있다.

- [59] 본 발명에서 사용되는 용어, "유체"는 기체 및 액체를 포함하는 것이며, 단분자 상태로 존재할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 액체 상태로 존재하는 메틸렌 블루 및 로다민 6G 분자에 대한 선택적 흡착을 확인하였지만, 금속-유기 구조체가 기체 상태로 존재하는 물질을 흡착할 수 있다는 것은 당업계에 잘 알려져 있는 사항이므로, 본 발명에 따른 금속-유기 구조체 역시 기체 분자에 대한 흡착이 가능하다.

- [60] 본 개시의 금속-유기 구조체 함유 매트릭스 내에 분산된 금속-유기 구조체는 비록 종래의 방법인 후-제조 방법에 따라 제조된 것이 아니지만, 그 결정성이 우수하고 결정 구조체 내에 형성된 윈도우의 크기 또한 일정하다. 그 결과, 목적하는 윈도우 크기를 갖고, 각각의 윈도우 크기들이 일정한 결정 구조체가 생성될 수 있으므로, 이러한 윈도우 크기에 따른 기체 또는 액체 상태의 분자를 선택적으로 흡착하는 것이 가능하다. 따라서, 분리하고자 하는 제1 유체의 제1 단분자 크기 및 제2 유체의 제2 단분자 크기를 각각 비교하여, 그 사이의 윈도우 크기 값을 갖는 금속-유기 구조체 결정을 선택할 수 있고, 본 개시의 제1 양태의 제조방법에 따라 제조시 이러한 금속-유기 구조체가 함유된 매트릭스를 제조할 수 있으며, 이를 이용하여 제1 유체 및 제2 유체를 각각 분리할 수 있다.

발명의 효과

- [61] 이온성 고분자, 특히 음이온성 고분자를 이용하여 고분자에 유기 리간드를 먼저 분산시켜 금속-유기 구조체 함유 매트릭스를 제조함으로써, 금속-유기 구조체 결정이 매트릭스에 고르게 분산되면서 고분자와 금속-유기 구조체 사이의 접합성이 증대된 금속-유기 구조체 함유 매트릭스를 제조할 수 있다. 또한, 단시간 내에 제조할 수 있으며, 가열과정을 필요로 하지 않아 공정상 편의성이 증대되고 에너지 소비가 없다. 음이온성 고분자로 알지네이트를 사용하는 경우, 친환경성 금속-유기 구조체 함유 매트릭스를 제조할 수 있는

추가 효과도 있다.

도면의 간단한 설명

- [62] 도 1은 본 개시내용의 금속-유기 구조체 함유 매트릭스의 제조방법에서, 금속과 리간드 첨가의 순서에 따라 생성된 매트릭스 구조의 차이를 개략적으로 도시한 것이다.
- [63] 도 2는 금속과 리간드 첨가의 순서에 따라, 본 개시내용의 금속-유기 구조체 함유 매트릭스의 제조방법을 개략적으로 나타낸 것이다.
- [64] 도 3은 비교예 1에서 반응 시간에 따라 형성된 금속-유기 구조체 함유 매트릭스의 현미경 관찰 결과이다. OM은 광학현미경 결과이며 SEM은 주사 전자 현미경 결과이며, BTC^{3-} 이온 첨가 후부터의 시간에 따른 변화를 나타낸 것이다.
- [65] 도 4는 실시예 1에서 반응 시간에 따라 형성된 금속-유기 구조체 함유 매트릭스의 현미경 관찰 결과이다. OM은 광학현미경 결과이며 SEM은 주사 전자 현미경이며, Cu^{2+} 이온 첨가 후부터의 시간에 따른 변화를 나타낸 것이다.
- [66] 도 5a-d는 비교예 2에 따라 제조된 멤브레인을 관찰한 것이며, 도 5a는 육안으로 관찰한 결과이고, 도 5b는 멤브레인의 측면에서 관찰한 SEM 이미지 결과이고, 도 5c 및 도 5d는 각각 멤브레인의 상단 및 하단에서 관찰한 SEM 이미지 결과이다.
- [67] 도 6a-d는 실시예 2에 따라 제조된 멤브레인을 관찰한 것이며, 도 6a는 육안으로 관찰한 결과이고, 도 6b는 멤브레인의 측면에서 관찰한 SEM 이미지 결과이고, 도 6c 및 도 6d는 각각 멤브레인의 상단 및 하단에서 관찰한 SEM 이미지 결과이다.
- [68] 도 7은 비교예 3 및 실시예 3에 따라 제조된 매트릭스의 표면 및 내부에 대한 SEM 이미지이다. MD-MOR74-ALG는 비교예 3의 결과이고, LD-MOR74-ALG는 실시예 3의 결과이다.
- [69] 도 8a-c는 실시예 1에 따라 제조된 매트릭스를 SEM으로 보다 확대하여 관찰한 것이다. 도 8a는 표면 근처, 도 8b는 표면에서 먼 지점, 도 8c는 코어 지점에서 관찰한 결과이다.
- [70] 도 9는 비교예 1에 따라 제조된 매트릭스의 반응 시간에 따른 XRD(X-선 회절) 결과이다.
- [71] 도 10은 실시예 1에 따라 제조된 매트릭스의 반응 시간에 따른 XRD 결과이다.
- [72] 도 11은 비교예 2에 따라 제조된 멤브레인 및 금속-유기 구조체를 함유하지 않은 고분자 멤브레인의 XRD 결과이다.
- [73] 도 12는 실시예 2에 따라 제조된 멤브레인의 XRD 결과이다.
- [74] 도 13은 비교예 3 및 실시예 3에 따라 제조된 매트릭스 및 제조예 2의 결정에 대한 XRD 결과이다.
- [75] 도 14는 실시예 1에 따른 매트릭스의 반응 시간에 따른 SEM 측정 결과 및 EDS

분석결과이다.

- [76] 도 15a-d는 메틸렌블루 및 로다민 6G의 UV-가시광선에 대한 흡광도를 나타낸 것이다. 도 15a 및 도 15b는 각각 메틸렌블루 및 로다민 6G의 농도에 따른 흡수 스펙트럼이고, 도 15c 및 도 15d는 각각 메틸렌블루 및 로다민 6G의 $\lambda_{\max}$ 에서의 농도에 따른 흡광 강도를 나타낸 것이다.
- [77] 도 16a-f은 비교예 1에서 리간드를 넣기 전의 구(Cu^{2+}ALG), 및 실시예 1에서 구리이온을 넣기 전의 구(Ca^{2+}ALG)의 메틸렌 블루 및 로다민 6G에 대한 흡광 강도를 관찰한 것이다. 도 16a 및 도 16d는 실시예 1에서 구리이온을 넣기 전의 구(Ca^{2+}ALG)의 시간에 따른 메틸렌 블루 및 로다민 6G에 대한 흡수 스펙트럼이고, 도 16b 및 도 16e는 비교예 1에서 리간드를 넣기 전의 구(Cu^{2+}ALG)의 시간에 따른 메틸렌 블루 및 로다민 6G에 대한 흡수 스펙트럼이며, 도 16c 및 도 16f는 메틸렌 블루 및 로다민 6G 각각의 $\lambda_{\max}$ 에서 시간에 따른 농도 변화를 나타낸 것이다.
- [78] 도 17a-i은 비교예 1의 구(LD-HK-ALG) 및 실시예 1의 구(MD-HK-ALG)의 메틸렌 블루 및 로다민 6G에 대한 흡광도를 관찰한 것이다. 도 17a 및 도 17d는 실시예 1의 구(MD-HK-ALG)의 시간에 따른 메틸렌 블루 및 로다민 6G 각각에 대한 흡수 스펙트럼이고, 도 17b 및 도 17e는 비교예 1의 구(LD-HK-ALG)의 시간에 따른 메틸렌 블루 및 로다민 6G 각각에 대한 흡수 스펙트럼이며, 도 17c 및 도 17f는 비교예 1의 구(LD-HK-ALG) 및 실시예 1의 구(MD-HK-ALG)의 메틸렌 블루 및 로다민 6G 각각의 $\lambda_{\max}$ 에서 시간에 따른 농도 변화를 나타낸 것이다. 도 17g는 실시예 1의 구(MD-HK-ALG)의 시간에 따른 메틸렌 블루 및 로다민 6G에 대한 흡수 스펙트럼을 함께 나타낸 것이며, 도 17h는 비교예 1의 구(LD-HK-ALG)의 시간에 따른 메틸렌 블루 및 로다민 6G에 대한 흡수 스펙트럼을 함께 나타낸 것이며, 도 17i는 비교예 1의 구(LD-HK-ALG) 및 실시예 1의 구(MD-HK-ALG)의 메틸렌 블루 및 로다민 6G 각각의 $\lambda_{\max}$ 에서 시간에 따른 농도 변화를 함께 나타낸 것이다.
- [79] 도 18a은 HKUST-1 결정의 윈도우 크기, 도 18b는 메틸렌 블루, 도 18c는 로다민 6G의 분자 크기를 각각의 분자구조와 함께 나타낸 것이다.
- [80] 도 19는 제조예 1의 HKUST-1 결정 및 실시예 1의 구의 메틸렌 블루 및 로다민 6G의 흡착 전 후의 XRD 결과를 나타낸 것이다.
- [81] 도 20a-b는 비교예 1 및 실시예 1의 구 각각의 열무게 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 20a는 실시예 1의 구의 결과이며, 도 20b는 비교예 1의 구의 결과이다.
- 발명의 실시를 위한 최선의 형태**
- [82] 이하 본 개시내용을 하기 실시예에 의해 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 하기 예에 의해 본 발명의 범위가 이로 제한되는 것은 아니다.
- [83] 본 명세서 전체에 걸쳐, 특정 물질의 농도를 나타내기 위하여 사용되는 "%"는

별도의 언급이 없는 경우, 고체/고체는 (중량/중량) %, 고체/액체는 (중량/부피) %, 그리고 액체/액체는 (부피/부피) %이다.

- [84] 사용물질
- [85] 이하 실시예 및 비교예에서 하기의 물질을 사용하였다.
- [86] - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (Copper (II) nitrate hemipentahydrate): 순도 98.0 내지 102%, Alfa Aesar 사 제조.
- [87] - 트리메스산 (1,3,5-benzenetricarboxylic acid, H_3BTC): 순도 95%, Aldrich 사 제조.
- [88] - 트리에틸아민아민 (TEA): 순도 99%, Alfa Aesar 사 제조
- [89] - 에탄올 (EtOH): 순도 94.5%, Daejung 사 제조.
- [90] - 아세톤 (ACT): 순도 99.5%, Daejung 사 제조.
- [91] - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Zinc (II) nitrate hexahydrate): 순도 99%, Aldrich 사 제조.
- [92] - 2,5-디하이드록시테레프탈산 (H_4DOBDC): 순도 97%, Alfa Aesar 사 제조.
- [93] - 메탄올 (MeOH): 순도 99.5%, Daejung 사 제조.
- [94] - 알긴산나트륨 (Na^+ALG , CAS number 9005-38-3, LOT number MKBX6322V): Sigma Aldrich 사 제조.
- [95] - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (calcium nitrate tetrahydrate): 순도 99%, Aldrich 사 제조.
- [96] - 메틸렌블루 (MB, LOT Number 10187938): Alfa Aesar 사 제조.
- [97] - 로다민 6G (R6G) 순도: 99%, Aldrich 사 제조.
- [98] - 폴리(비닐 알코올) (PVA, Mw 89,000-98,000): Aldrich 사 제조.
- [99] - 탈이온 증류수(DDW): 정제 시스템(Merck Millipore사의 MQ Direct 8)으로 정제하여 제조.
- [100] 모든 용매는 수증기 제거되고 아르곤이 충전된 글로브 박스 내에서, 제올라이트 4A로 증류 및 정제하여 사용하였다. 모든 합성된 시료 역시 사용 전에 수증기 제거되고 아르곤이 충전된 글로브 박스 내에 보관하여 사용하였다.
- [101] 제조예 1: pristine HKUST-1 분말의 제조
- [102] 바이알에 10mL의 탈이온 증류수 및 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0.87 g, 3.7 mmol)을 가한다. 또 다른 바이알에 10 mL의 에탄올을 가하고, H_3BTC (0.22 g, 1.0 mmol) 및 TEA (0.30 g, 3.0 mmol)을 가하여 탈양성자화된 H_3BTC (BTC^{3-})를 제조하였다. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액을 BTC^{3-} 용액에 가하고 상온에서 3시간 동안 계속 교반시켰다. 그리고 나서, 에탄올로 세척하여 결정질 고체를 얻었다. 모든 과정은 실온에서 수행하였다.
- [103] 제조예 2: MOF-74(Zn) 분말의 제조
- [104] 플라스크에 10mL의 탈이온 증류수 및 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.59 g, 2.0 mmol)을 가한다. 또 다른 플라스크에 10 mL의 탈이온 증류수를 가하고, H_4DOBDC (0.20 g, 1.0 mmol) 및 TEA (0.40 g, 4.0 mmol)을 가하여 탈양성자화된 H_4DOBDC (DOBDC^{4-})를 제조하였다. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액을 DOBDC^{4-} 용액에 가하고

상온에서 3시간 동안 계속 교반시켰다. 그리고 나서, 물 및 메탄올 혼합물로 세척하여 결정질 고체를 얻었다. 모든 과정은 실온에서 수행하였다.

[105] 비교예 1: BTC^{3-} 리간드 분산 HK-ALG 구의 제조(LD-HK-ALG)

[106] 5.0 wt% Na^+ ALG 수용액(0.5 ml)을 0.5 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액(5 ml)에 파스퇴르 피펫을 이용하여 적가했다. 적가된 액적은 즉시 터키 블루색의 구형 고체로 되었다(도 3 참조). 그리고 나서, Na^+ 이온이 Cu^{2+} 이온으로 충분히 교환되도록 30분간 두었다(이후 " Cu^{2+} ALG"로 지칭). 이어서, 상기 Cu^{2+} ALG 구형 고체를 에탄올에 10분간 담가 세척하고, 건조가 용이하도록 남아있는 물을 완전히 대체하기 위해 이 과정을 5번 반복하였다.

[107] H_2O 및 EtOH의 1:1 혼합물 중에서 H_3BTC 및 TEA를 화학양론적으로 1 대 3이 되도록 혼합하여 0.5 M BTC^{3-} 용액(5 mL)을 제조하였다. 상기 Cu^{2+} ALG 구형 고체의 건조 1 시간 후, 이를 상기 0.5 M BTC^{3-} 용액에 담갔다. BTC^{3-} 리간드가 상기 Cu^{2+} ALG 내의 Cu^{2+} 와 반응하도록 하였다. 반응은 실온에서 수행하였으며 반응 후 5, 10, 20, 30, 및 60분마다 반응 과정 중의 변화를 관찰하였다. 그 결과는 도 3에 보여진다.

[108] 실시예 1: Cu^{2+} 이온 분산 HK-ALG 구의 제조(MD-HK-ALG)

[109] 증류수 내에서 H_3BTC 및 TEA를 화학양론적으로 1 대 3이 되도록 혼합하여 0.5 M BTC^{3-} 수용액을 제조하였다. 상기 0.5 M BTC^{3-} 수용액 1mL와 5.0 wt% Na^+ ALG 수용액 9mL를 혼합하여 BTC^{3-} -함유 Na^+ ALG 용액을 제조하였다. 그리고 나서 상기 BTC^{3-} -함유 Na^+ ALG 용액을 0.5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 용액 내에 파스퇴르 피펫을 이용하여 적가했다. 상기 적가된 액적은 즉시 백색 고체 구형이 되었다(도 4 참조). 이어서 Na^+ 이온이 Ca^{2+} 이온으로 충분히 교환되도록 30분간 두었다(이후 " Ca^{2+} ALG"로 지칭). 상기 구 내에 BTC^{3-} 리간드가 충분히 채워지도록 상기 구를 0.1 M BTC^{3-} 용액에 담그는 것을 3번 반복하였다.

[110] H_2O 및 ACT의 1:1 혼합물 중의 0.5M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액을 제조하였다. 상기 구의 1시간 건조 후, 이를 상기 0.5M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액(5 mL) 내에 담갔다. 상기 Ca^{2+} ALG 내의 BTC^{3-} 리간드가 Cu^{2+} 와 반응하도록 하였다. 반응은 실온에서 수행하였으며 반응 후 5, 10, 20, 30, 및 60분마다 반응 과정 중의 변화를 관찰하였다. 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[111] 비교예 2: BTC^{3-} 리간드 분산 HK-(ALG+PVA) 멤브레인의 제조 (LD-HK-(ALG+PVA)^{M)}

[112] 5.0 wt% Na^+ ALG (5 mL) 및 PVA 용액 (20 mL)을 혼합하여 혼합 고분자 용액을 제조하였다. 이를 약 15 x 15 cm² 크기의 평평한 유리 판에 적가하고 펴발랐다. 이어서 0.5 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액을 스프레이 건을 이용하여 상기 판에 분사했다. Na^+ ALG 고분자 체인의 Na^+ 이온이 Cu^{2+} 이온으로 교환되고 가교되도록 30분간 분사하였다. 이를 에탄올로 세척한 후, 수득된 탄성 고분자 멤브레인을 주위 조건 및 실온에서 1시간 동안 건조시켰다.

[113] 탈이온 증류수 중에서 H_3BTC 및 TEA를 1 대 3이 되도록 혼합하여 0.5 M BTC^{3-}

용액을 제조하였다. 상기 탄성의 고분자 멤브레인을 상기 0.5 M BTC³⁻ 용액에 담가 BTC³⁻ 리간드를 Cu²⁺ 이온과 반응시켰다. 반응을 실온에서 30분간 진행시켰다. 탈이온 증류수로 세척한 후, 멤브레인을 주위 조건 및 실온에서 건조시키고 사용 전에 4 x 6 cm² 크기로 절단했다.

[114] 실시예 2: Cu²⁺ 이온 분산 HK-(ALG+PVA) 멤브레인의 제조(MD-HK-(ALG+PVA)^M)

[115] 증류수 내에서 H₃BTC 및 TEA를 화학양론적으로 1 대 3이 되도록 혼합하여 0.5 M BTC³⁻ 수용액을 제조하였다. 상기 0.5 M BTC³⁻ 수용액 5mL와 5.0 wt% Na⁺ ALG 수용액 5mL를 혼합하여 BTC³⁻-함유 Na⁺ALG 용액을 제조하였다. 별개의 바이알에 PVA 분말을 탈이온 증류수 내에 용해시켜 5.0 wt% PVA 수용액을 제조하였다. PVA가 완전히 용해되도록 6시간 동안 80°C에서 계속하여 교반하였다. 상기 BTC³⁻-함유 Na⁺ALG 용액에 상기 PVA 용액을 가하고 이를 약 15 x 15 cm² 크기의 평평한 유리 판에 적가하고 퍼발랐다. 이어서 0.5 M Ca(NO₃)₂ 용액을 스프레이 건을 이용하여 상기 판에 30분간 분사했다. BTC³⁻ 리간드가 멤브레인에 충분히 포함되도록 수득된 탄성 고분자 멤브레인을 0.5 M BTC³⁻ 용액에 담갔고 이 과정을 2번 더 반복했다. 탈이온 증류수로 살짝 세척한 후, 멤브레인을 실온에서 1시간 동안 건조시켰다.

[116] H₂O 및 ACT의 1:1 혼합물 중에 Cu(NO₃)₂을 용해시켜 0.5 M Cu(NO₃)₂ 용액을 제조하였다. 상기 0.5 M Cu(NO₃)₂ 용액 내에 멤브레인을 30분간 실온에서 담귀 멤브레인 내의 BTC³⁻ 리간드가 Cu²⁺ 이온과 반응하도록 두었다. 탈이온 증류수로 세척한 후, 멤브레인을 주위 조건 및 실온에서 건조시키고 사용 전에 4 x 6 cm² 크기로 절단했다.

[117] 비교예 3: DOBDC⁴⁻ 리간드 분산 MOF-74(Zn)-ALG 구의 제조 (LD-MOF74-ALG)

[118] 5.0 wt% Na⁺ALG 수용액을 0.5 M Zn(NO₃)₂ 용액에 파스퇴르 피펫을 이용하여 적가했다. 적가된 액적은 즉시 백색의 구형 고체로 되었다. 그리고 나서, Na⁺ 이온이 Zn²⁺ 이온으로 충분히 교환되도록 30분간 두었다(이후 "Zn²⁺ALG"로 지칭). 이어서, 상기 Zn²⁺ALG 구형 고체를 에탄올에 10분간 담가 세척하고, 건조가 용이하도록 남아있는 물을 완전히 대체하기 위해 이 과정을 5번 반복하였다.

[119] H₂O 및 EtOH의 1:1 혼합물 중에서 H₄DOBDC 및 TEA를 화학양론적으로 1 대 4가 되도록 혼합하여 0.5 M DOBDC⁴⁻ 용액을 제조하였다. 상기 Zn²⁺ALG 구형 고체의 건조 1 시간 후, 이를 상기 0.5 M DOBDC⁴⁻ 용액에 담갔다. DOBDC⁴⁻ 리간드가 상기 Zn²⁺ALG 내의 Zn²⁺와 반응하도록 하였다. 반응은 실온에서 30분간 수행하였다.

[120] 실시예 3: Zn²⁺ 이온 분산 MOF-74(Zn)-ALG 구의 제조 (MD-MOF74-ALG)

[121] 증류수 내에서 H₄DOBDC 및 TEA를 화학양론적으로 1 대 4가 되도록 혼합하여 0.5 M DOBDC⁴⁻ 수용액을 제조하였다. 상기 0.5 M DOBDC⁴⁻ 수용액 1mL와 5.0

wt% Na +ALG 수용액 9mL를 혼합하여 DOBDC⁴⁻-함유 Na +ALG 용액을 제조하였다. 그리고 나서 상기 DOBDC⁴⁻-함유 Na +ALG 용액을 0.5 M Ca(NO₃)₂ 용액 내에 파스퇴르 피펫을 이용하여 적가했다. 상기 적가된 액적은 즉시 노란색 고체 구형이 되었다. 이어서 Na⁺ 이온이 Ca²⁺ 이온으로 충분히 교환되도록 30분간 두었다(이후 "Ca²⁺ALG"로 지칭). 상기 구 내에 DOBDC⁴⁻ 리간드가 충분히 채워지도록 상기 구를 0.1 M DOBDC⁴⁻ 용액에 담그는 것을 3번 반복하였다.

- [122] H₂O 및 ACT의 1:1 혼합물 중의 0.5M Zn(NO₃)₂ 용액을 제조하였다. 상기 구의 1시간 건조 후, 이를 상기 0.5 M Zn(NO₃)₂ 용액 내에 담갔다. 상기 Ca²⁺ALG 내의 DOBDC⁴⁻ 리간드가 Zn²⁺와 반응하도록 하였다. 반응은 실온에서 30분간 수행하였다.
- [123] 실험에
- [124] 각 실험에서 사용된 장치는 다음과 같다.
- [125] - UV-가시광선 흡광 스펙트럼: Agilent 8453 UV-VIS spectrophotometer를 사용.
- [126] - PXRD 패턴: 단색광 니켈-결러진 Cu K^α 빔을 갖는 PANalytical 회절계 (Empyrean)를 사용.
- [127] - 광학 현미경: S43T 현미경 (Bimeince)를 사용.
- [128] - 주사전자현미경 (SEM): FE-SEM (Hitachi S-4800)을 사용하였으며 시료를 3 nm 두께의 Au-Pt 합금으로 코팅시킨 후 3kV의 가속 전압에서 작동시켰다.
- [129] - 에너지분산형 분광분석법(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS): FE-SEM가 갖춰진 XFlash® 5030 Detector(Bruker)를 사용.
- [130] 열무게분석(Thermogravimetric analysis, TGA): Q500 (TA Instruments)를 사용하였으며, 100 mL/분의 유속의 N₂ 기체 하에서 수행하였다.
- [131] 실험에 1: 현미경 분석
- [132] 비교예 1 및 실시예 1에 따라 제조된 구를 각각 광학 현미경 및 SEM을 통해서 관찰하였다(도 3 및 4). 반응 후 5, 10, 20, 30, 및 60분마다 반응 과정 중의 변화를 관찰하였으며, 외부 표면 지점 (i), 표면 근처 지점(ii), 표면으로부터 좀 더 떨어진 지점(iii), 및 코어 지점(iv)을 각각 관찰하였다.
- [133] 비교예 1에 따른 구는 반응 시간 1시간이 지나자, 표면 및 이의 근처에서만 HKUST-1 결정이 생성되었으며, 계란형태와 같이 코어와 이를 둘러싸는 셸을 갖는 구조가 관찰되었다(도 3). 한편, 실시예 1에 따른 구는 코어 지점부터 표면까지 균일하게 HKUST-1 결정이 생성되었다(도 4). 특히 반응 후 5분이 지났을 때부터 결정이 생성되어 단시간 내에 결정을 생성시킬 수 있음을 확인하였으며, 결정 크기들이 균일하게 생성된다는 것을 확인하였다.
- [134] 비교예 2 및 실시예 2에 따른 멤브레인을 각각 육안 및 SEM을 통해 관찰하였다(도 5a-d 및 도 6a-d). 모두 유연한 고분자 멤브레인으로 제조되었으며, 대략 140 μm 두께의 고분자 멤브레인이 나타났다. 특히 실시예 2에 따른 멤브레인은 어느 지점에서 보아도 HKUST-1 결정이 균일하게

생성된다는 것을 확인하였다.

- [135] 비교예 3 및 실시예 3에 따라 제조된 구를 각각 SEM으로 관찰하여 도 7에 나타내었다(비교예 3: LD-MOF74-ALG, 실시예 3: MD-MOF74-ALG). 특히 실시예 3에 따른 구에서는 코어 지점부터 표면까지 모두 균일하게 MOF74 결정이 생성되고, 결정의 크기도 균일하다는 것을 확인하였다.
- [136] 실시예 1에 따라 제조된 구를 SEM으로 보다 확대 관찰하여 각 지점별 위치하는 HKUST-1 결정을 보다 자세히 관찰하였다(도 8a-c). 코어 지점부터 표면 지점까지 균일하게 결정이 분포하고 그 결정의 크기가 유사하다는 것을 확인하였다. 또한, HKUST-1 결정과 고분자 매트릭스가 잘 접합되어 있음을 확인하였다.
- [137] 이로부터 본 발명에 따른 방법에 따라 제조된 금속-유기 구조체 함유 매트릭스는 금속-유기 구조체의 크기가 균일하고 고분자 매트릭스와 잘 접합되어 있음을 알 수 있다. 또한, 매트릭스 내에서 금속-유기 구조체 결정이 균일하게 분산되어 있음을 확인하였다.
- [138] 실험예 2: XRD 분석
- [139] 비교예 1 및 실시예 1에 따라 제조된 구와 제조예 1에 따라 제조된 구 각각의 XRD 패턴을 비교하여 각각 도 9 및 도 10에 나타내었다. 또한, 비교를 위해 비교예 1에서 리간드를 넣기 전의 상태 (Cu^{2+}ALG) 및 실시예 1에서 구리이온을 넣기 전의 상태 (Ca^{2+}ALG)의 XRD 패턴을 함께 나타냈다. HKUST-1 결정(HKUST-1 Powder)을 비교하면, 실시예 1의 매트릭스는 거의 일치하는 패턴이 나타났으며, 이를 통해 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 매트릭스 내에 HKUST-1 결정이 잘 생성되었다는 것을 확인하였다. 비교예 2 및 실시예 2에 따라 제조된 멤브레인의 XRD 패턴 역시 도 11 및 12에 각각 나타내었다. 제조예 2에 따른 MOF-74(Zn) 결정, 비교예 3 및 실시예 3에 따라 제조된 매트릭스의 XRD 패턴을 도 13에 나타내었다. 실시예 2 및 3의 매트릭스 내에서 생성된 MOF 결정의 결정성을 잘 나타내고 있음을 확인하였다.
- [140] 실험예 3: 실시예 1의 반응 시간에 따른 이온 및 결정 분포 분석
- [141] 금속 이온이 분산된 매트릭스의 이온 교환 과정을 확인하기 위해 실시예 1에서 구리 이온 첨가 반응 후 5, 10, 20, 30, 및 60분의 SEM 측정 및 EDS 분석을 수행하였다. 반응 시간이 지남에 따라 Ca^{2+} 이온의 양이 줄고 Cu^{2+} 의 양이 증가되어 이온 교환이 잘 일어나는 것을 확인하였으며, 이에 따라 생성된 HKUST-1 결정 역시 균일하게 생성됨을 알 수 있다.
- [142] 실험예 4: 흡착 특성 분석
- [143] 각 유기금속구조체-함유 매트릭스의 물질 흡착 특성 및 열린 배위 자리의 크기를 확인하기 위하여 비교예 1 및 실시예 1에 따른 매트릭스의 메틸렌 블루(MB) 및 로다민 6G(R6G)에 대한 흡착 능력을 확인하였다.
- [144] 먼저, 1.5 mL의 6.0 μM MB/MeOH을 실리콘-처리된 퀴츠 큐벳에 넣고 UV-가시광선 흡광 스펙트럼을 측정하였다.

- [145] 0.25 g의 비교예 1의 구(LD-HK-ALG), 실시예 1의 구(MD-HK-ALG), 비교예 1에서 리간드를 넣기 전의 구 (Cu^{2+}ALG), 및 실시예 1에서 구리이온을 넣기 전의 구 (Ca^{2+}ALG) 각각을 상기 MB 용액에 넣고 즉시 흡광 스펙트럼을 5분마다 측정하였으며, 이를 6시간 동안 계속하였다.
- [146] 1.5 mL의 6.0 μM R6G 용액을 넣고 MB와 동일한 실험을 반복하였다.
- [147] 먼저 MB 및 로다민 6G의 흡광 스펙트럼을 도 15a-d에 나타냈으며, 이들의 흡광계수는 각각 652 및 528 nm에서 각각 74,760 및 95,270 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로 나타났다.
- [148] 이를 토대로, 각각의 구의 흡광 스펙트럼을 분석하였으며, 비교예 1에서 리간드를 넣기 전의 구 (Cu^{2+}ALG) 및 실시예 1에서 구리이온을 넣기 전의 구 (Ca^{2+}ALG)의 경우 모두 거의 흡착이 일어나지 않음을 확인하였다(도 16a-f). 즉, 금속-유기 구조체가 생성되기 전의 매트릭스에서는 MB 및 로다민 6G의 흡착이 거의 일어나지 않음을 알 수 있다.
- [149] 한편, 비교예 1의 구(LD-HK-ALG) 및 실시예 1의 구(MD-HK-ALG)의 흡광 스펙트럼 결과를 보면, 2가지 모두 MB에 대해서는 흡착하지만 로다민 6G에 대해서는 흡착하지 않는 것으로 나타났다(도 17a-i). 이는 비교예 1 및 실시예 1에 따라 제조된 매트릭스 내에 HKUST-1 구조체 및 이의 윈도우가 균일하게 생성된다는 것을 시사한다. 구체적으로, 도 18a-c에 나타난 것과 같이, MB와 로다민 6G 각각의 분자 크기 및 HKUST-1 구조체 내에 존재하는 윈도우의 크기를 각각 살펴보면, HKUST-1 구조체 내에 존재하는 윈도우 크기인 8.5Å이므로, 이보다 크기가 작은 MB(7.0Å)를 흡착할 수 있으나, 윈도우 크기보다 분자 크기가 큰 로다민 6G(13.0 Å)의 경우 흡착이 어렵다. 따라서, HKUST-1 구조체는 이의 윈도우를 통해 분자 크기에 따른 선택적인 흡착이 가능할 것이다. 그러나, HKUST-1 구조체가 균일하게 성장하지 않는 경우, 윈도우 크기가 일정치 않아 위와 같은 선택적인 흡착이 어렵게 된다.
- [150] 본 발명에 따라 제조된 실시예 1의 따른 매트릭스는 윈도우 크기가 균일한 구조체로 성장되어 있고, 이에 따라 분자 크기에 따른 선택적 흡착이 가능하다는 것을 알 수 있다.
- [151] 한편, 실시예 1에 따른 구의 흡착 전후의 XRD 패턴을 관찰하였다(도 19). 흡착 후에도 HKUST-1 결정의 변화가 일어나지 않음을 알 수 있다.
- [152] 실험예 5: 열무게분석 분석
- [153] 비교예 1 및 실시예 1에 따른 구 각각의 열무게 분석을 수행하였다(도 20a-b). 각각 반응 후 30분이 되는 시점에서 측정하였으며, 실시예 1에 따른 구의 분해 온도 구간은 각각 110 내지 175°C, 175 내지 285°C, 및 285 내지 380°C로 나타났다. 첫번째 온도 구간은 용매의 증발에 의한 것이고, 두번째 온도 구간은 알지네이트의 분해에 의한 것이며, 세번째 온도 구간은 HKUST-1 결정의 분해에 의한 것이다. 이러한 분해 온도 구간을 토대로 생성된 HKUST-1 결정의 양을 유추할 수 있다.
- [154] 이상의 설명으로부터, 본 개시내용이 속하는 기술분야의 당업자는 본 개시가

그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다. 본 개시의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

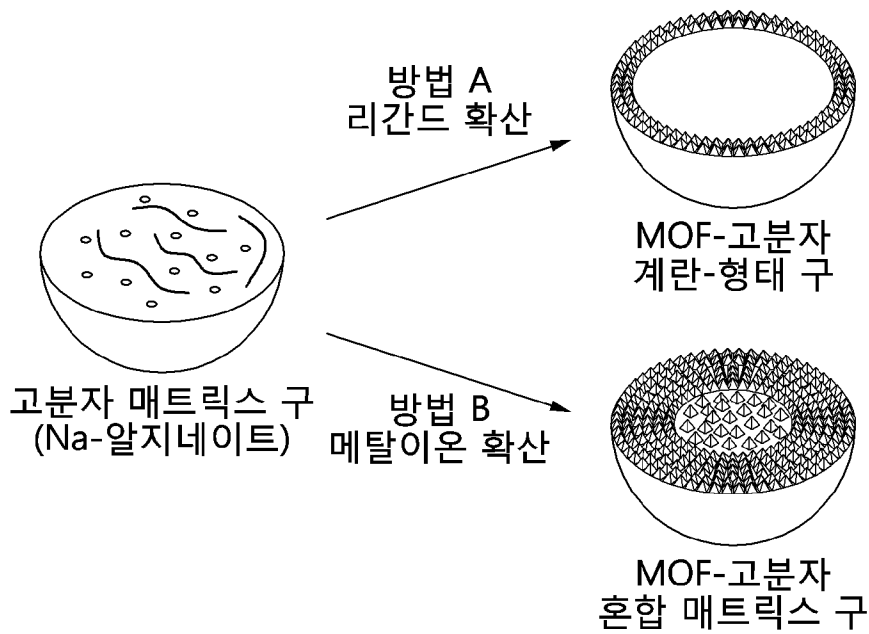
청구범위

- [청구항 1] 1) 음이온성 고분자 함유 용액 및 유기 리간드 전구체 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및
2) 상기 혼합 용액에 금속염을 가하는 단계;를 포함하는 금속-유기 구조체(MOF)-함유 매트릭스의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 단계 1)은 상기 혼합 용액에 가교성 금속염을 가하는 단계 1-1)을 추가로 포함하는, 금속-유기 구조체 함유 매트릭스의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 단계 1) 전에, 음이온성 고분자와 가교성 고분자를 혼합하여 음이온성 고분자 함유 용액을 제조하는 단계 1-0)를 추가로 포함하는, 금속-유기 구조체 함유 매트릭스의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 금속-유기 구조체 함유 매트릭스 내의 금속-유기 구조체는 매트릭스 내에 균일하게 분포하는 것인, 금속-유기 구조체 함유 매트릭스의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 금속-유기 구조체는 내부에 균일한 윈도우(window) 크기를 갖는 것인, 금속-유기 구조체 함유 매트릭스의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 금속-유기 구조체 함유 매트릭스는 금속-유기 구조체를 전체 매트릭스 중량 기준으로 10 내지 50 중량%으로 포함하는 것인, 금속-유기 구조체 함유 매트릭스의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 음이온성 고분자는 알지네이트, 카복시메틸셀룰로오스, 히알루론산, 폴리아크릴산(PA: poly(acrylic acid)) 및 이의 유도체, 폴리메타크릴산(PMA:poly(methyl acrylate)) 및 이의 유도체, 폴리티오펜아세트산(poly(thiophene acetic acid)) 및 이의 유도체, 폴리술포네이트스티렌(PSS: poly(sulfonate styrene)) 및 이의 유도체 및 이들의 조합 중에서 선택된 하나 이상인 것인, 금속-유기 구조체 함유 매트릭스의 제조방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 음이온성 고분자는 알지네이트인 것인, 금속-유기 구조체 함유 매트릭스의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 음이온성 고분자는 음이온성 고분자-유사 성질을 갖는 대체 고분자인 것인, 금속-유기 구조체 함유 매트릭스의 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 음이온성 고분자-유사 성질을 갖는 대체 고분자는 음이온성 셀룰로스 미세섬유인 것인, 금속-유기 구조체 함유 매트릭스의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 단계 2)의 금속염은 구리(Cu), 아연(Zn), 철(Fe), 니켈(Ni), 지르코늄(Zr), 크롬(Cr), 스칸듐(Sc), 코발트(Co), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 바나듐(V), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 인듐(In), 이트륨(Y), 나이오븀(Nb), 몰리브데넘(Mo), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru),

로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag) 및 카드뮴(Cd)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속으로부터 유도된 것인, 금속-유기 구조체 함유 매트릭스의 제조방법.

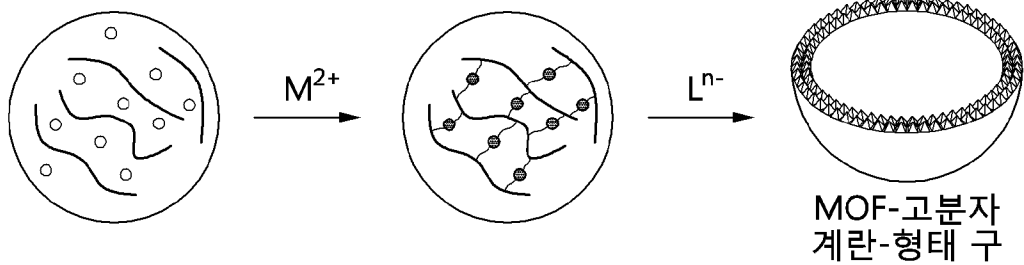
- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 유기 리간드 전구체 용액이 pK_a 값이 3 내지 6인 약염기성 물질을 추가로 포함하는 것인, 금속-유기 구조체 함유 매트릭스의 제조방법.
- [청구항 13] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 금속-유기 구조체 함유 매트릭스.
- [청구항 14] 제13항에 기재된 금속-유기 구조체 함유 매트릭스를 포함하는 흡착제.
- [청구항 15] 제1 단분자 크기(V_1)를 갖는 제1 유체 및 제2 단분자 크기(V_2)를 갖는 제2 유체를 포함하는 유체 혼합물로부터 제1 유체 또는 제2 유체를 분리하는 방법(이때, $V_1 \neq V_2$ 임)으로서,
상기 방법이 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 따라 제조된 금속-유기 구조체 함유 매트릭스를 통해 상기 유체 혼합물을 통과시키는 단계를 포함하고,
상기 금속-유기 구조체는 상기 제1 유체를 통과시키고 제2 유체는 통과시키지 않는 윈도우 크기 또는 흡착 특성을 갖는 것인, 방법.

[도1]

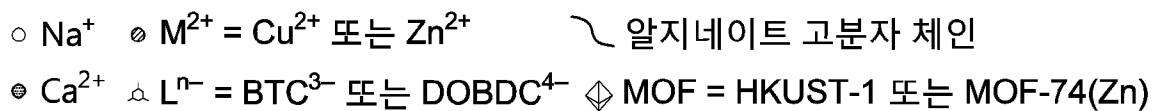
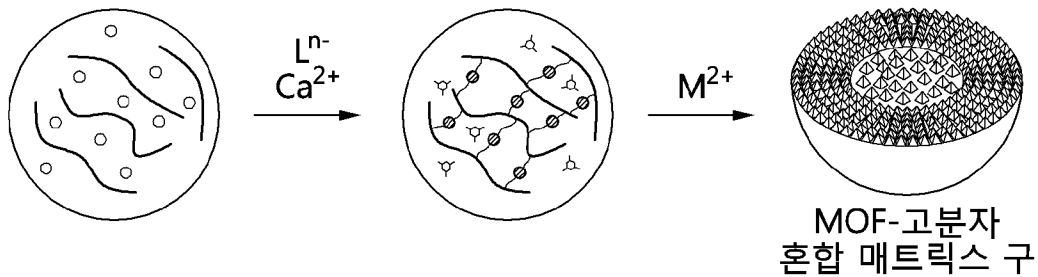


[도2]

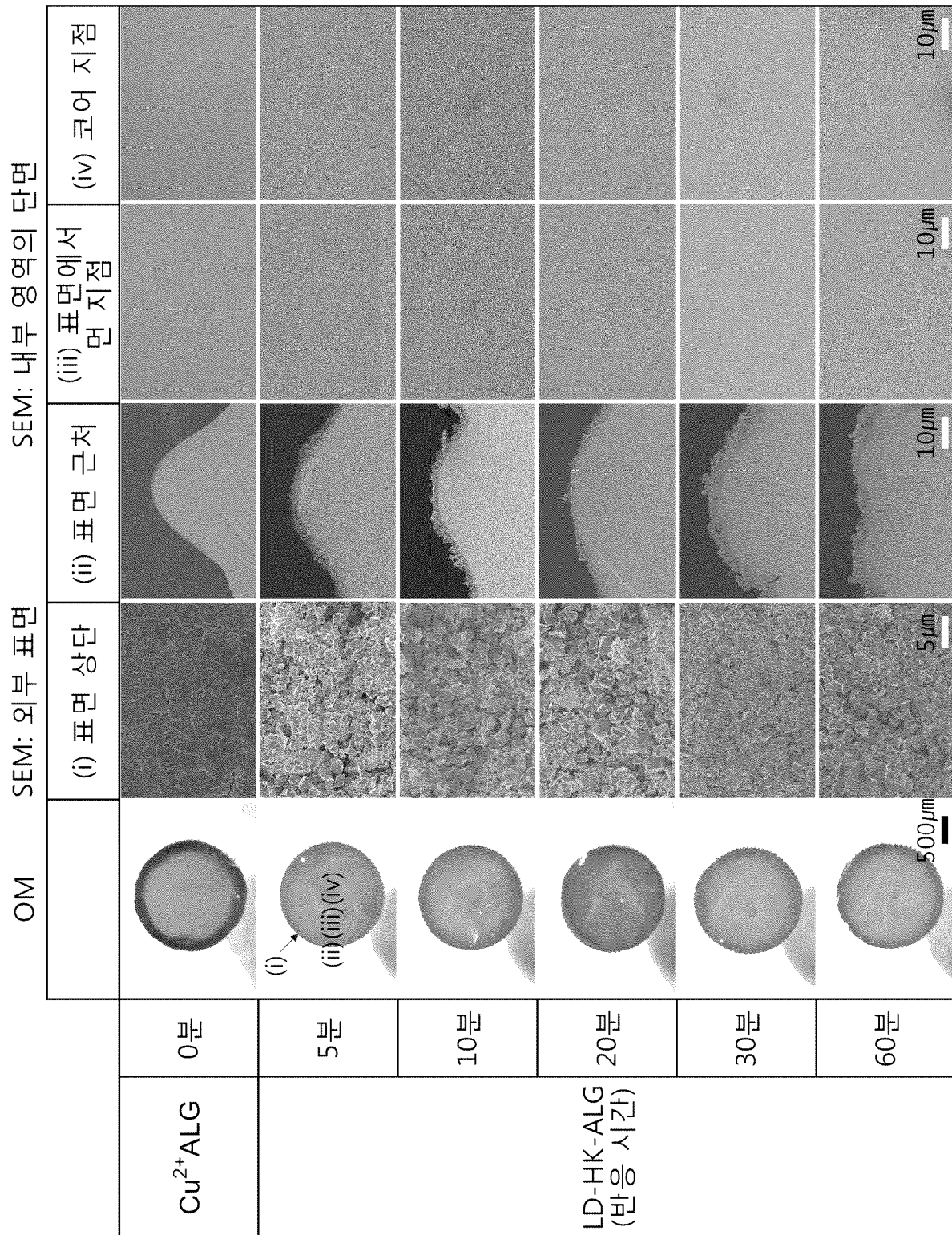
방법 A: 리간드-분포(LD) 인시츄 합성



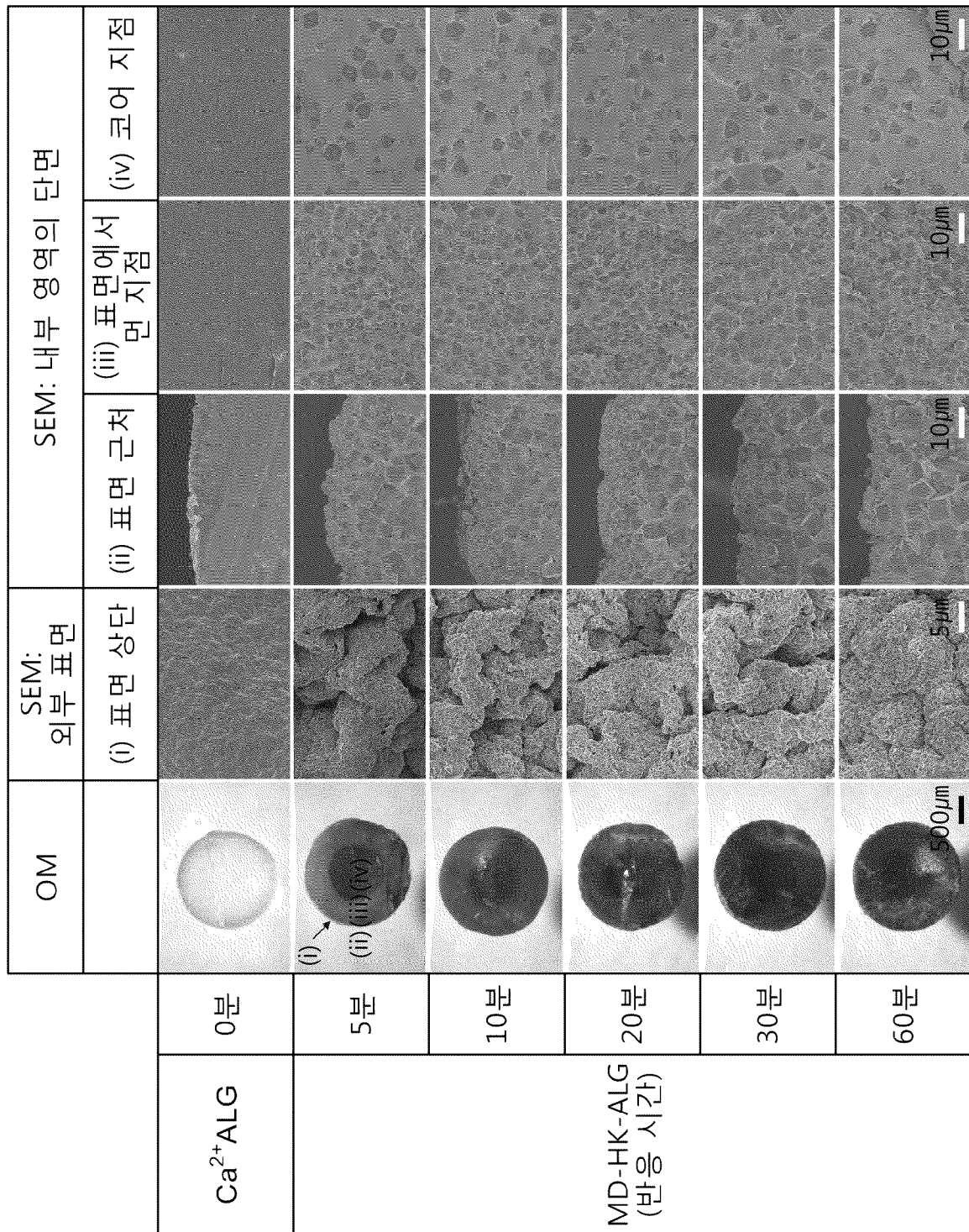
방법 B: 금속 이온-분포(MD) 인시츄 합성



[도3]



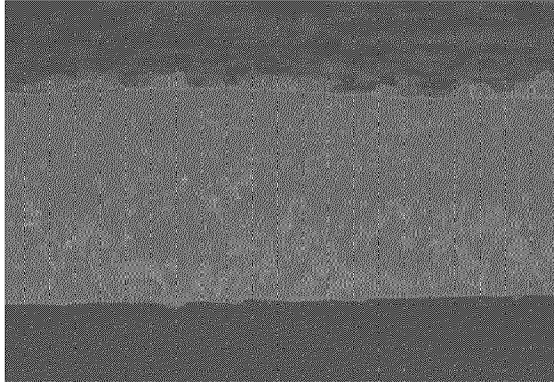
[도4]



[도5a]

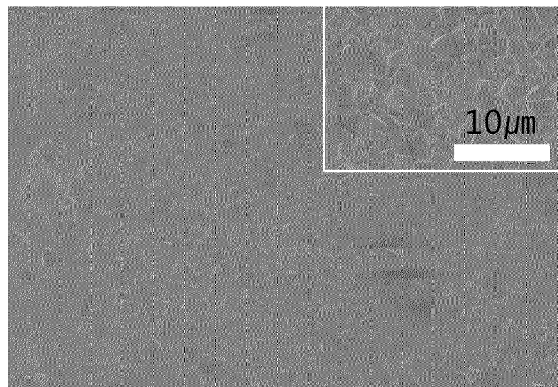


[도5b]



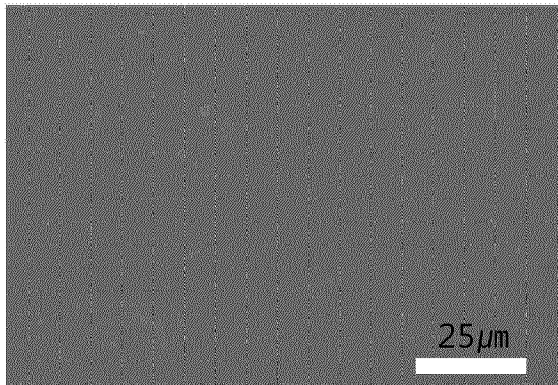
측면도

[도5c]



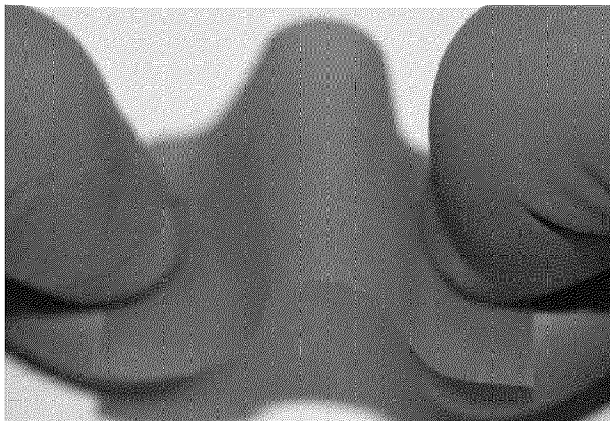
상평면도

[도5d]

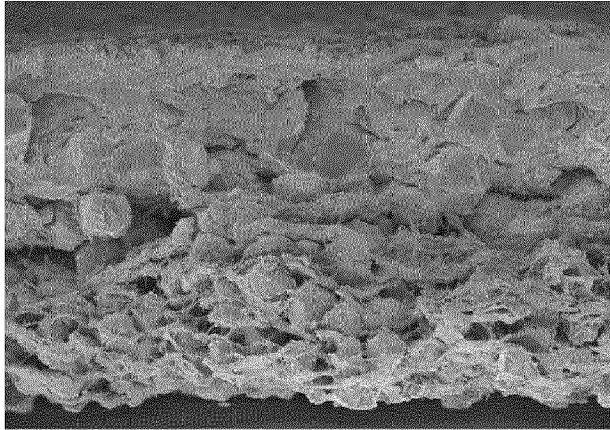


저면도

[도6a]

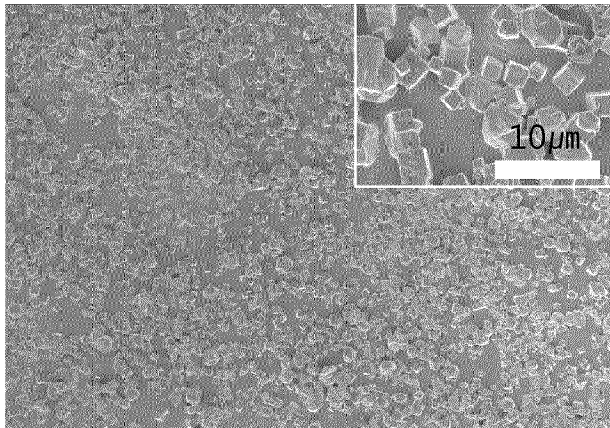


[도6b]



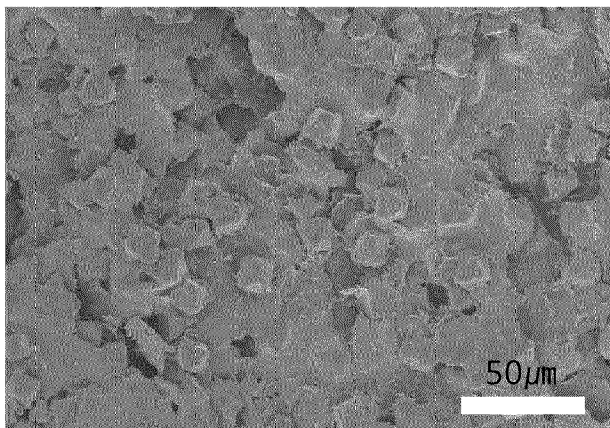
측면도

[도6c]



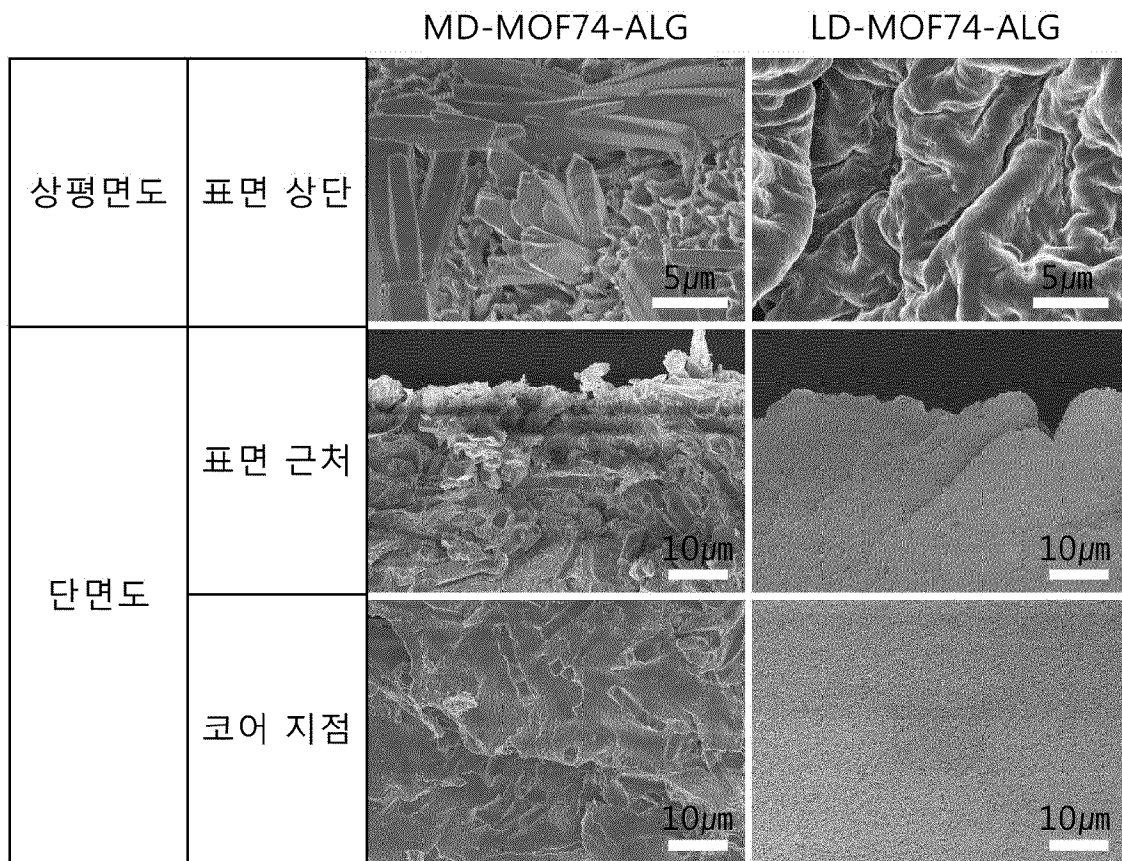
상평면도

[도6d]



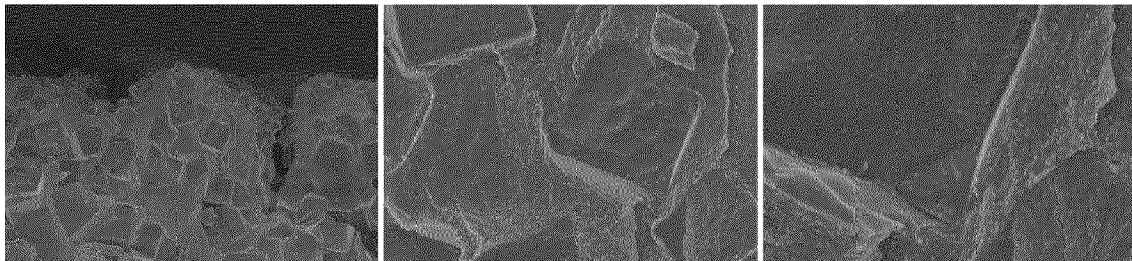
저면도

[도7]



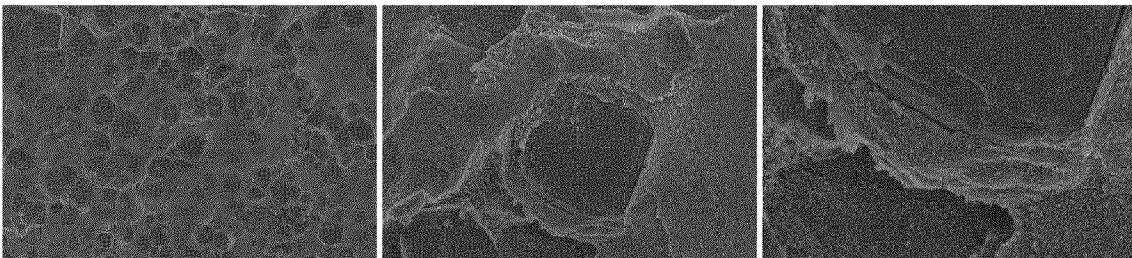
[도8a]

표면 근처



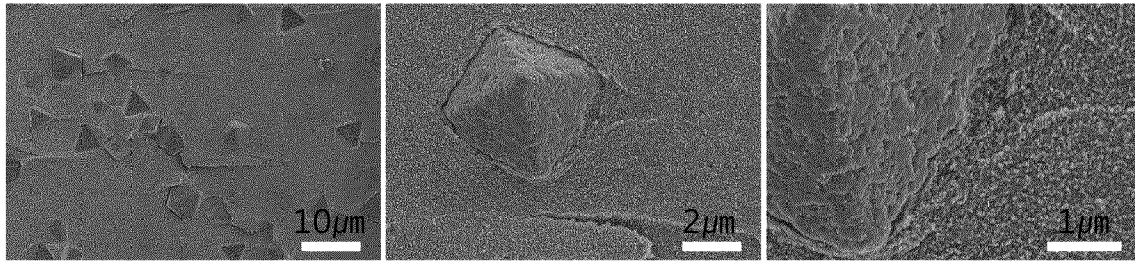
[도8b]

표면에서 먼 지점

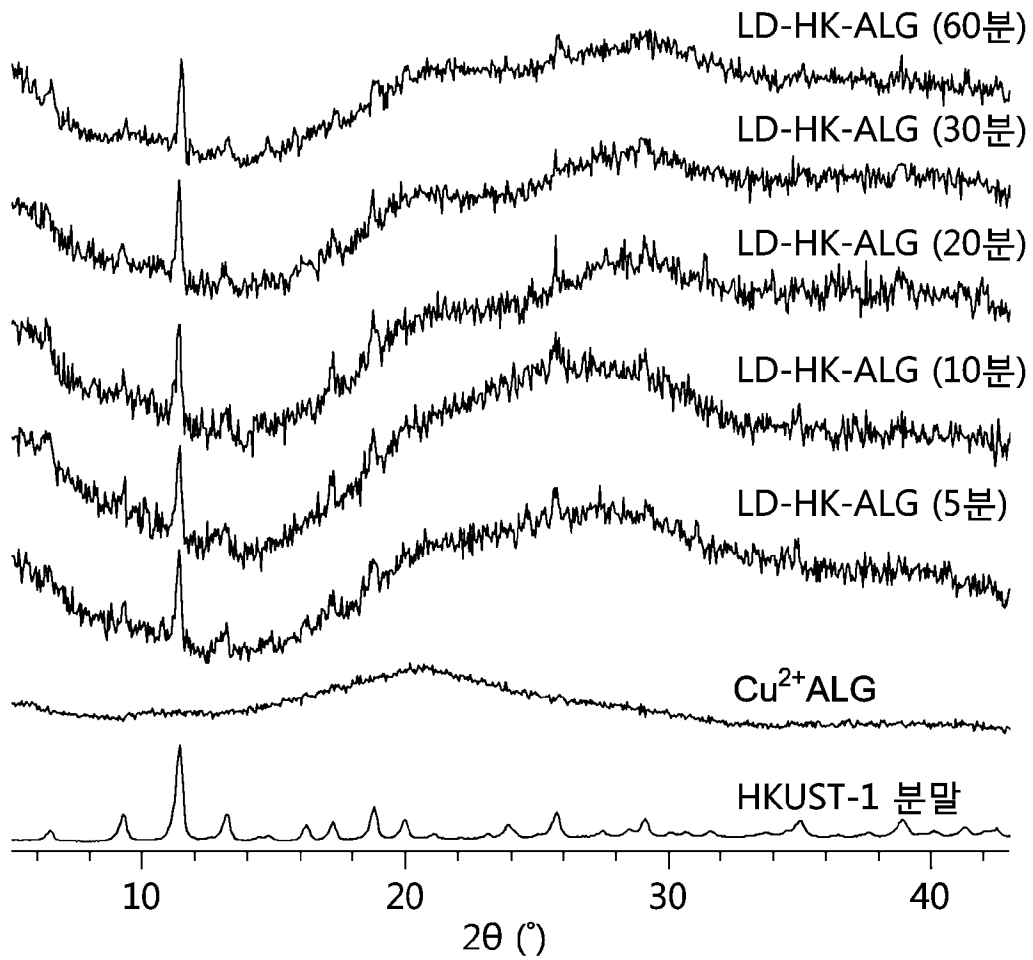


[도8c]

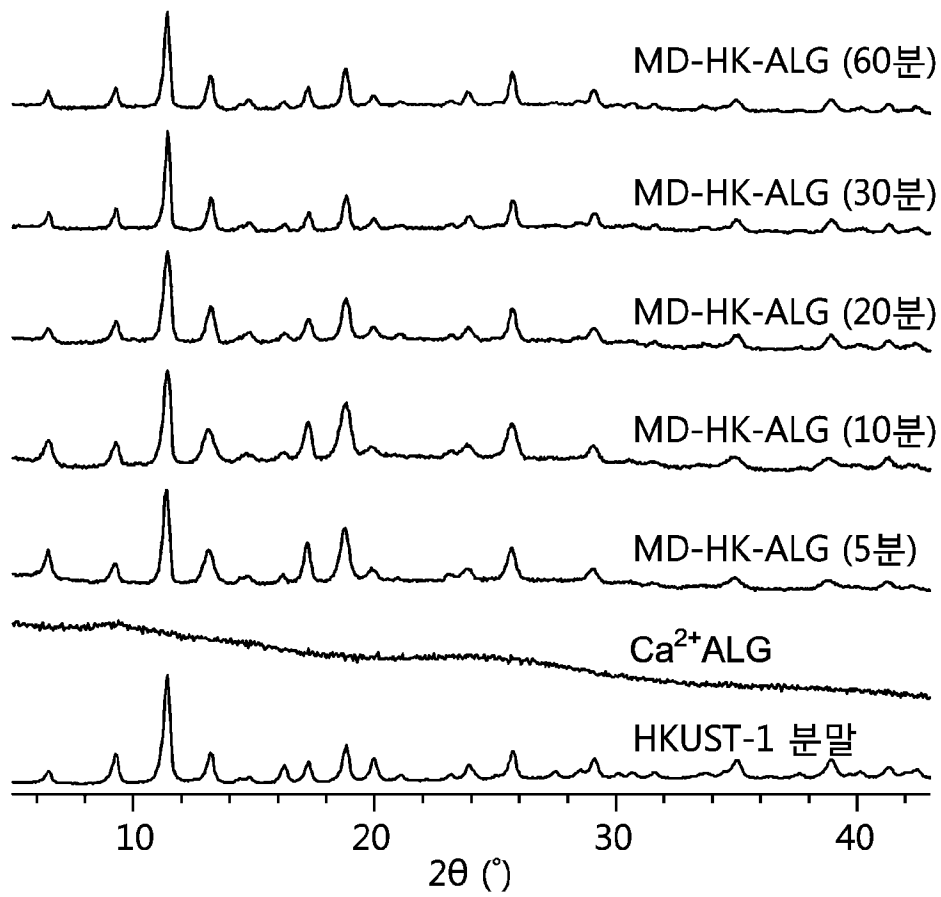
코어 지점



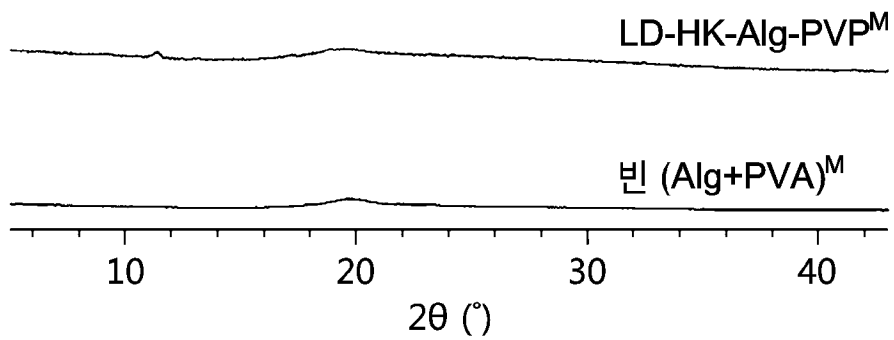
[도9]



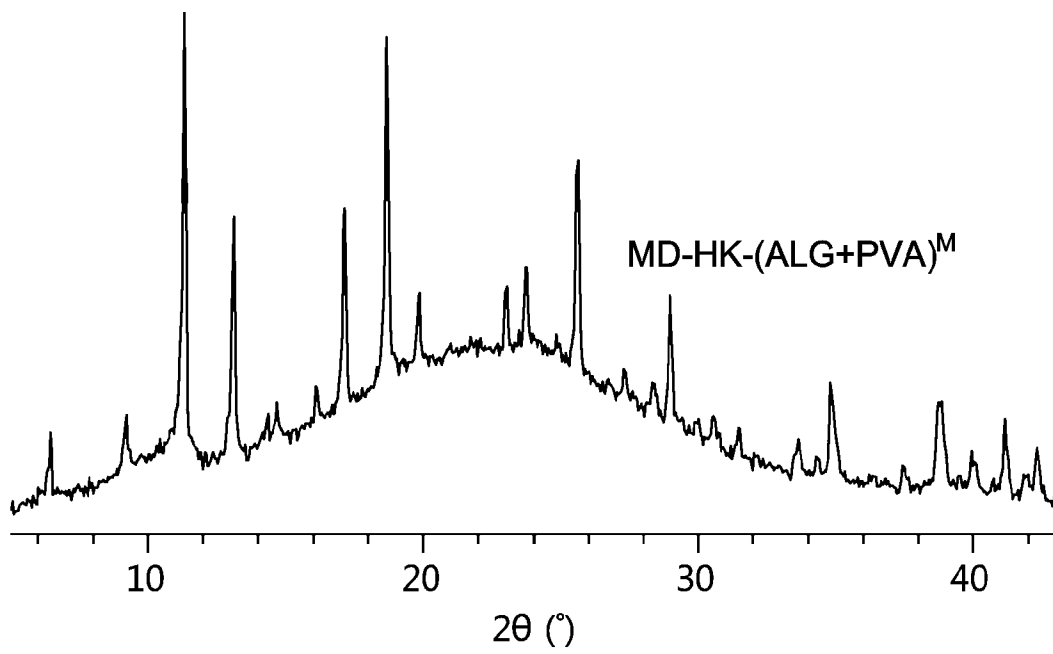
[도10]



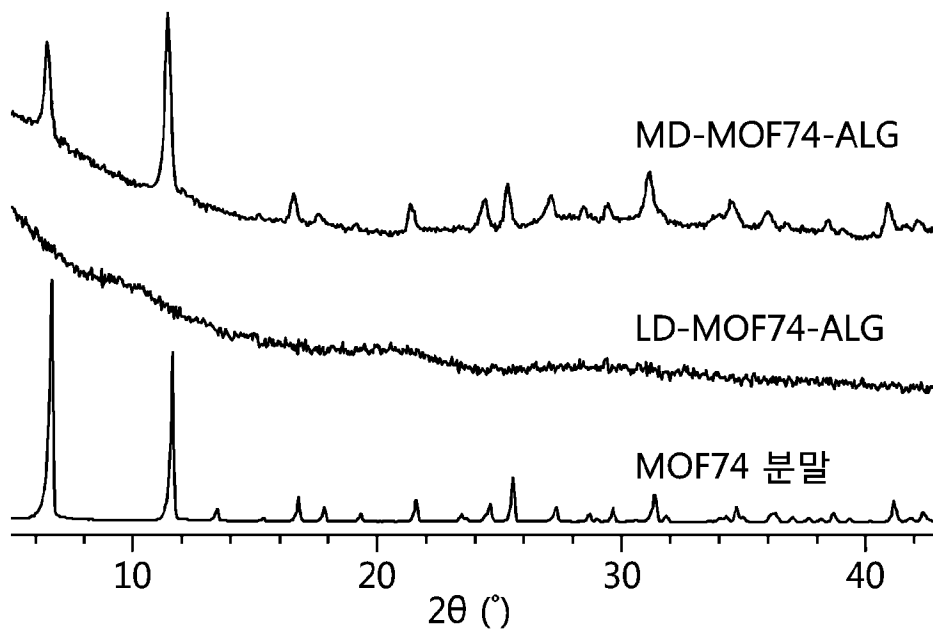
[도11]



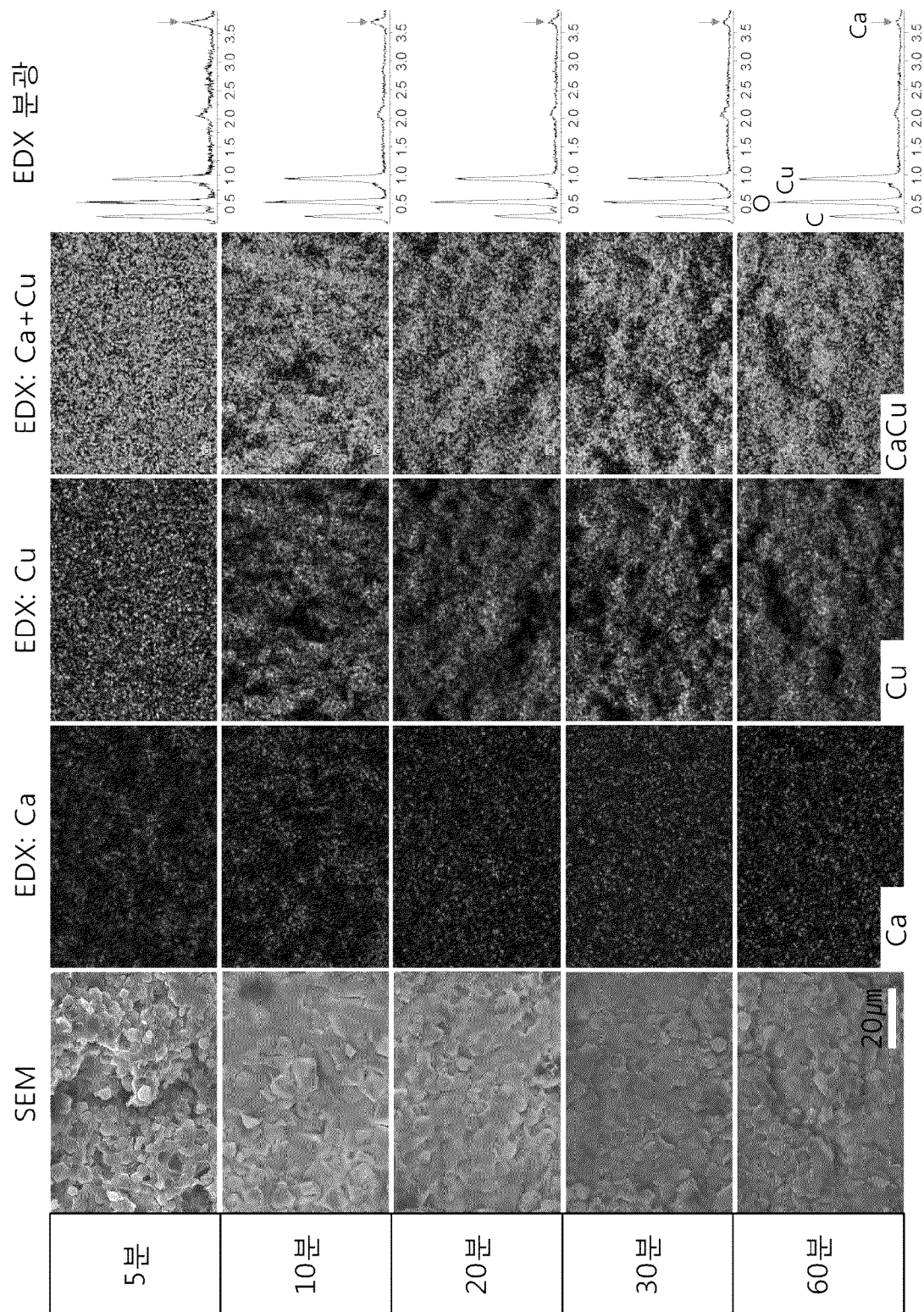
[도12]



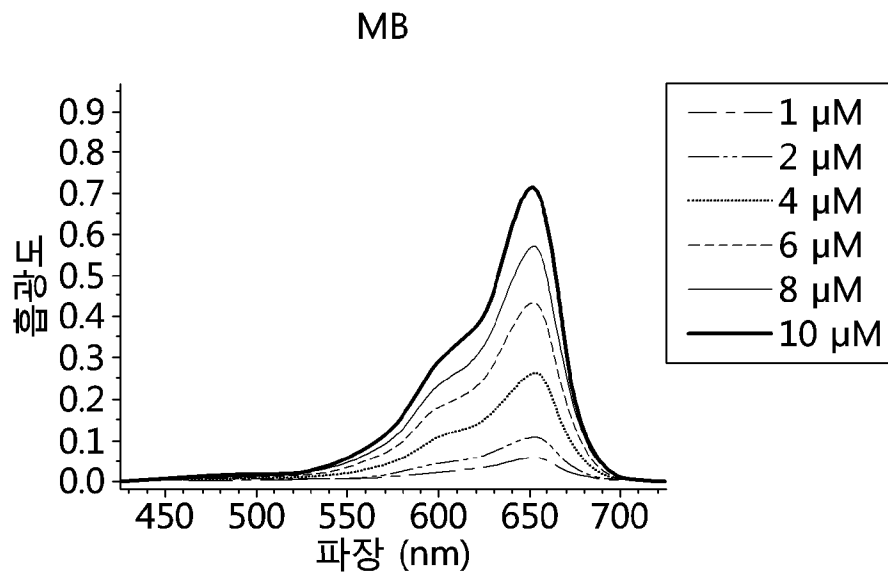
[도13]



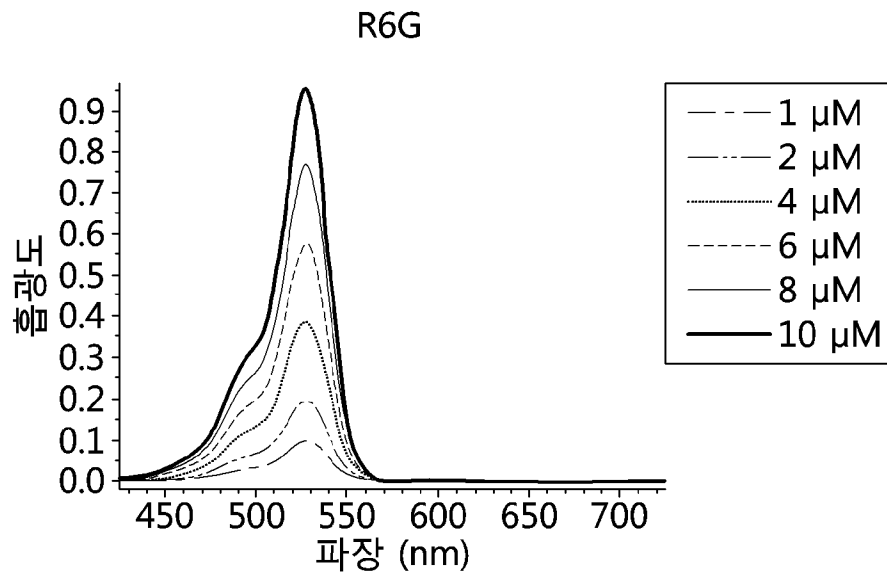
[도 14]



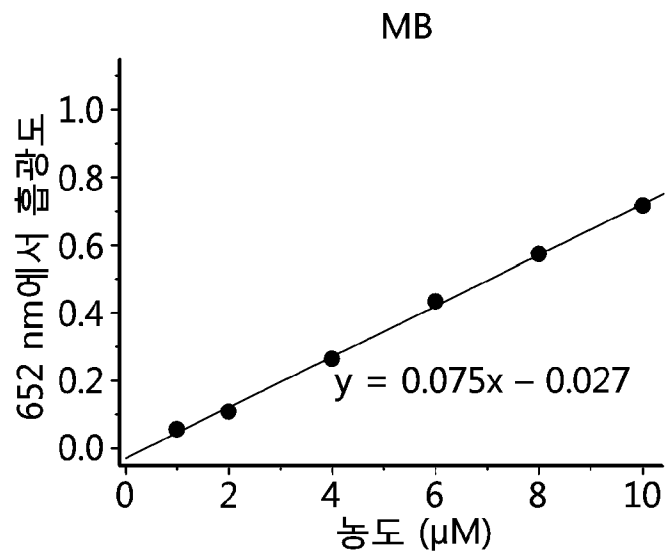
[도 15a]

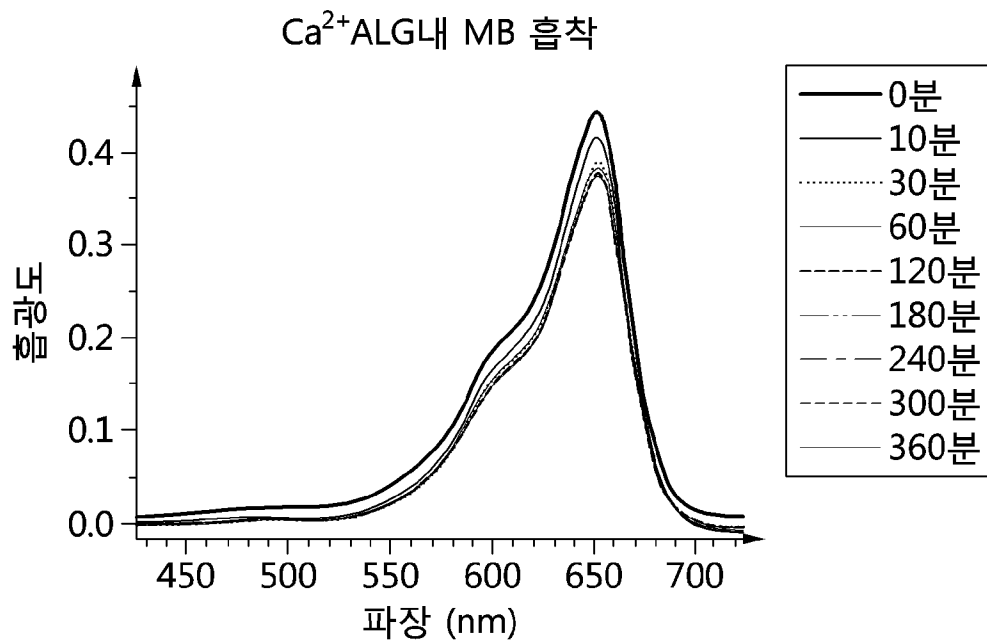


[도 15b]

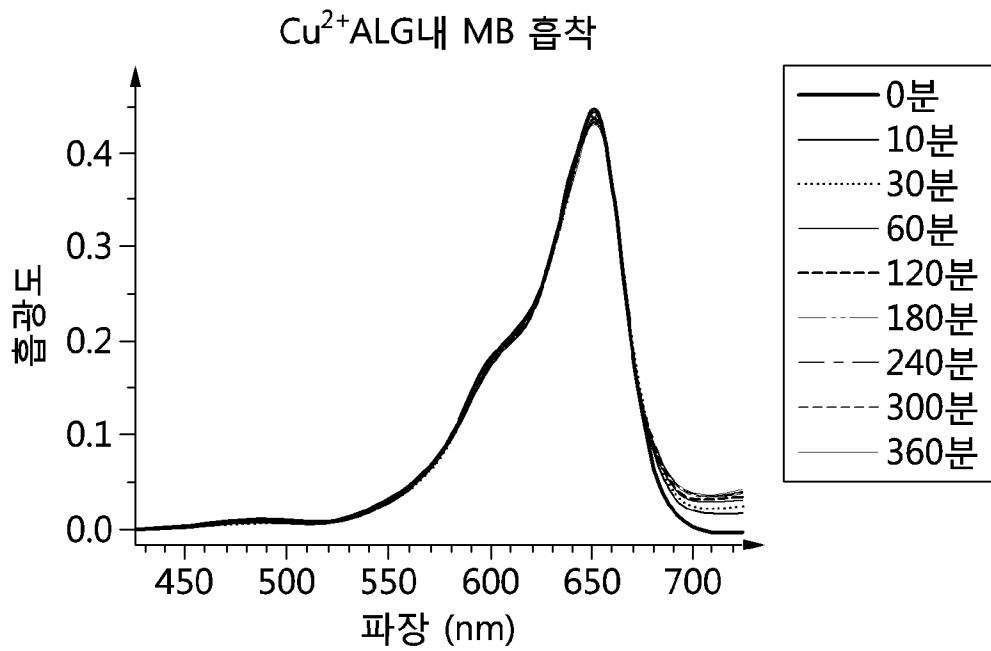


[도 15c]

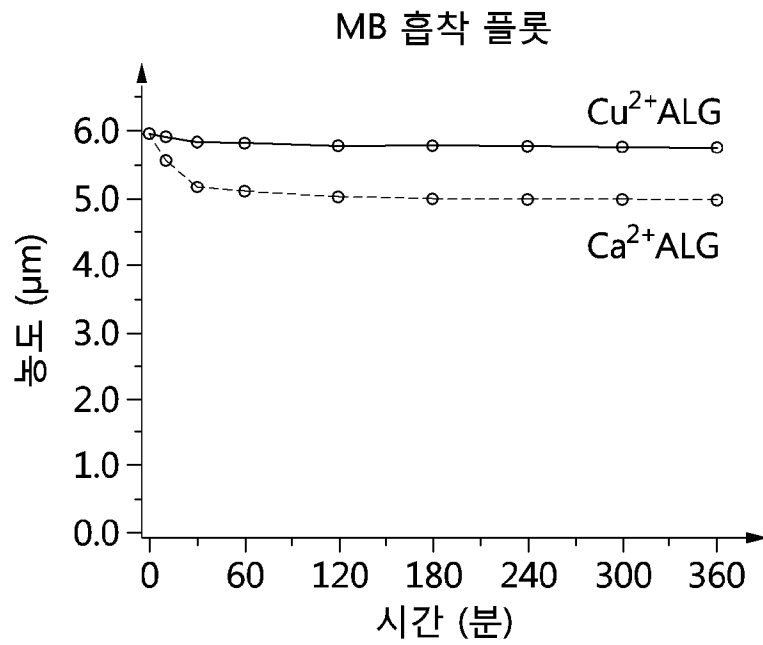




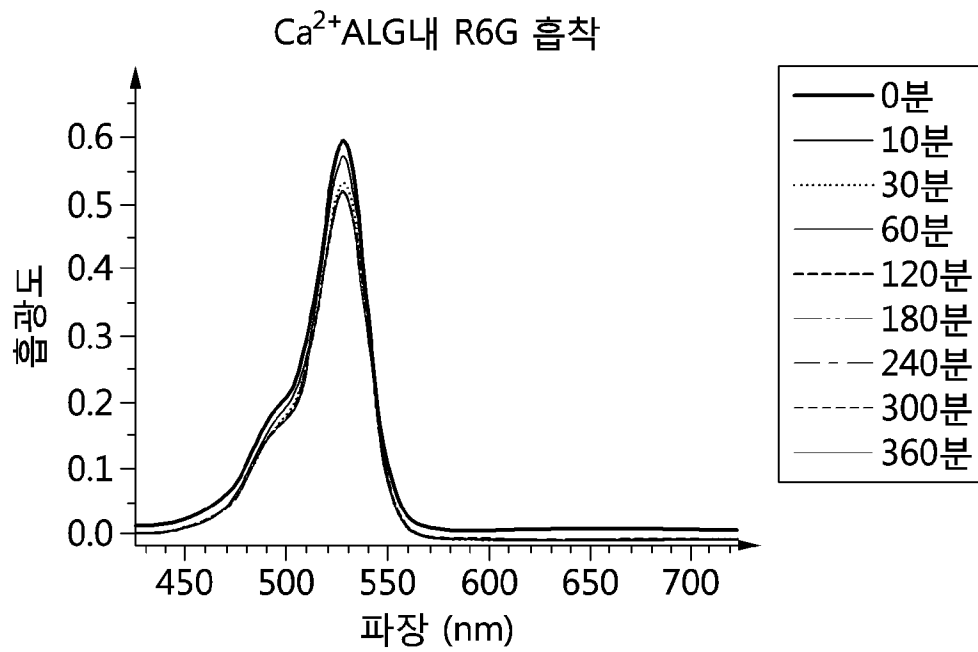
[도 16b]



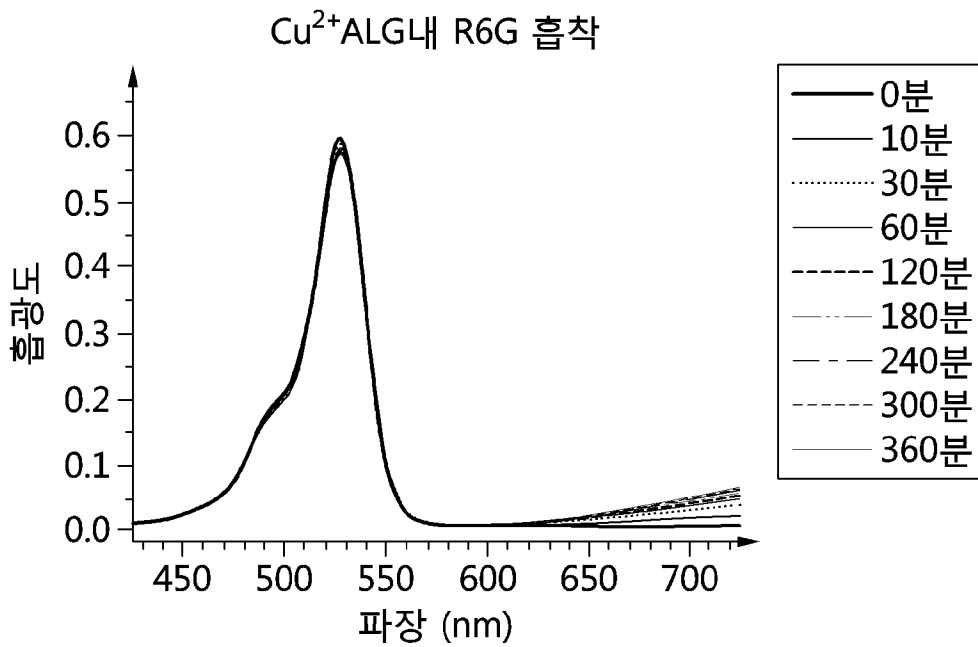
[도 16c]



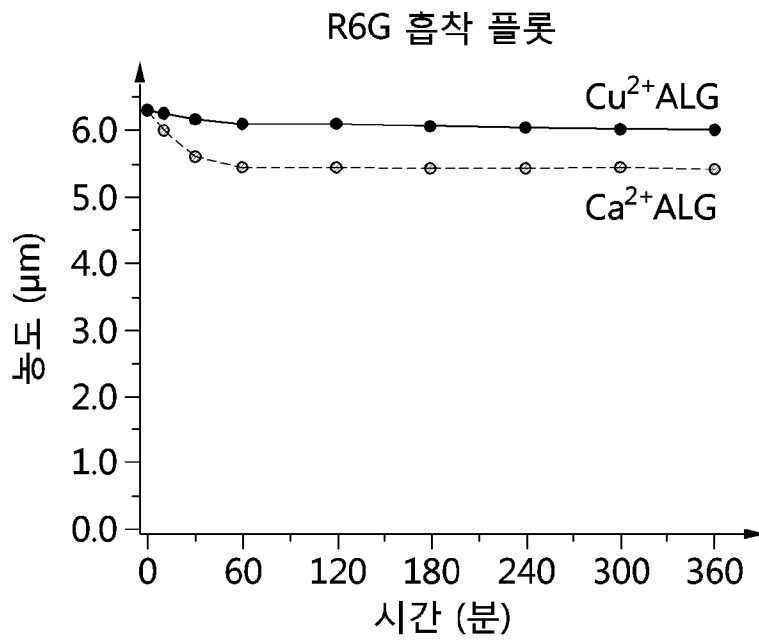
[도 16d]



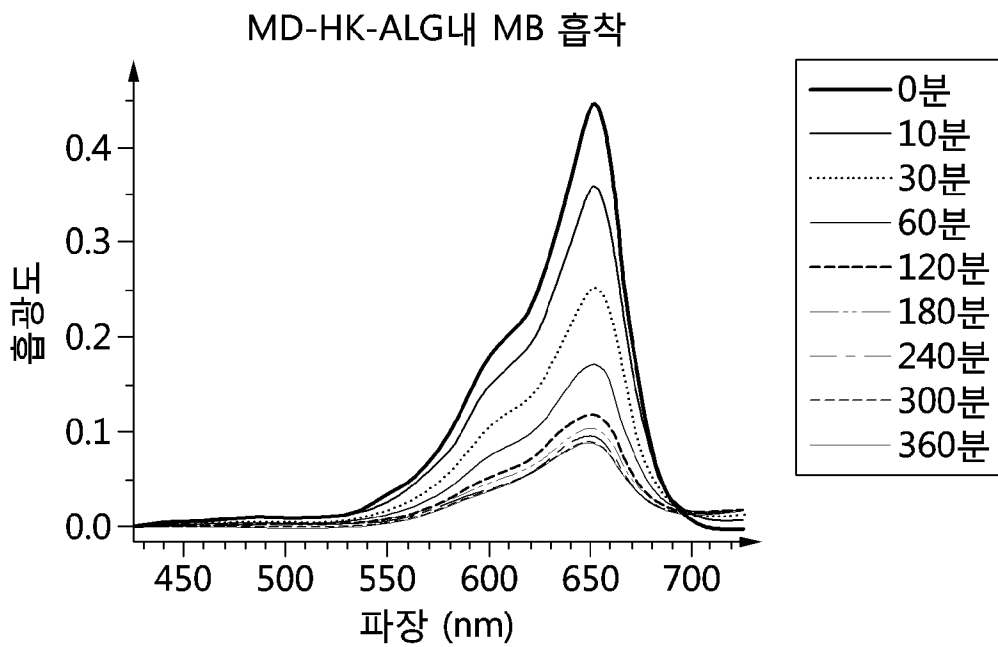
[도 16e]



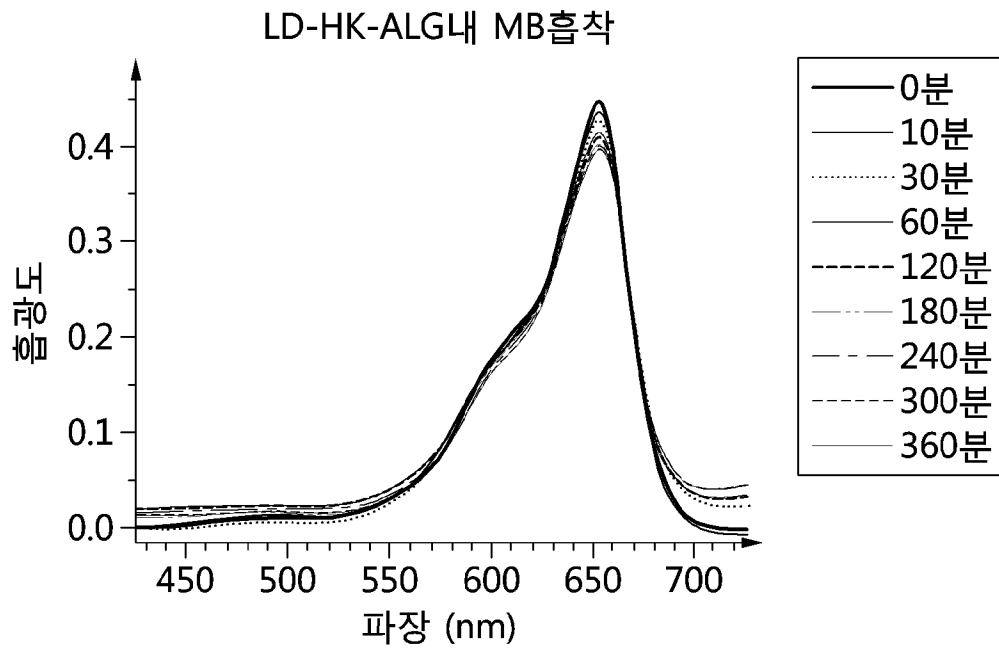
[도16f]



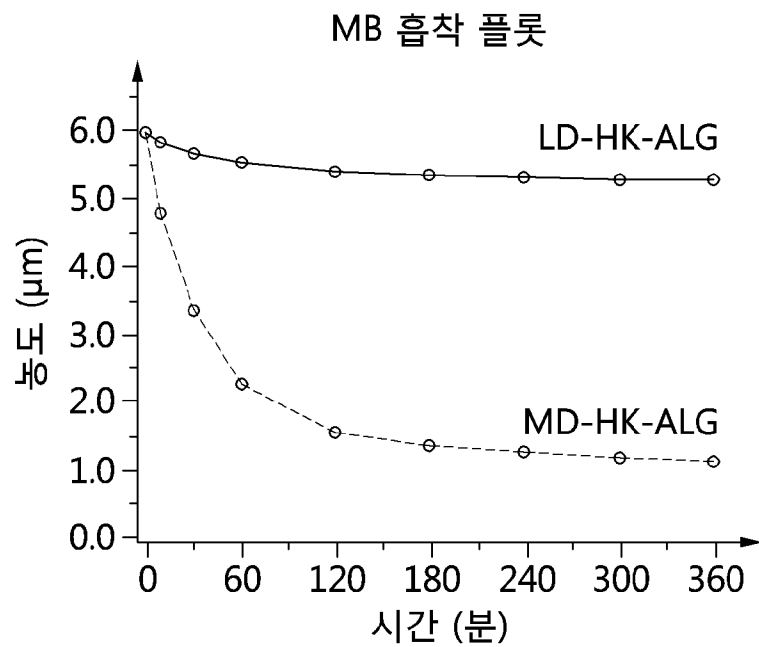
[도17a]



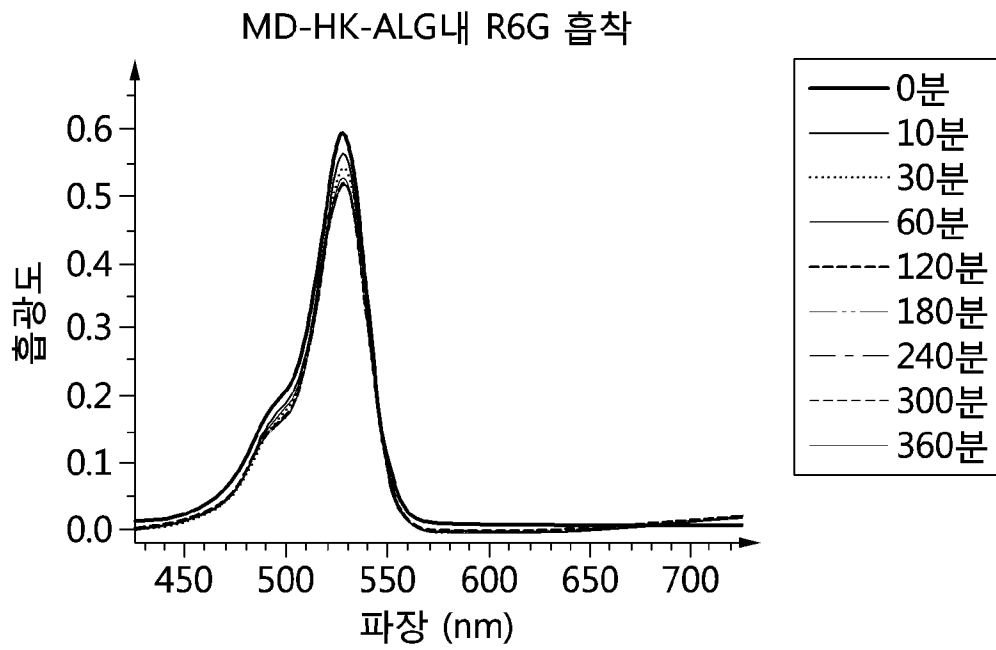
[도17b]



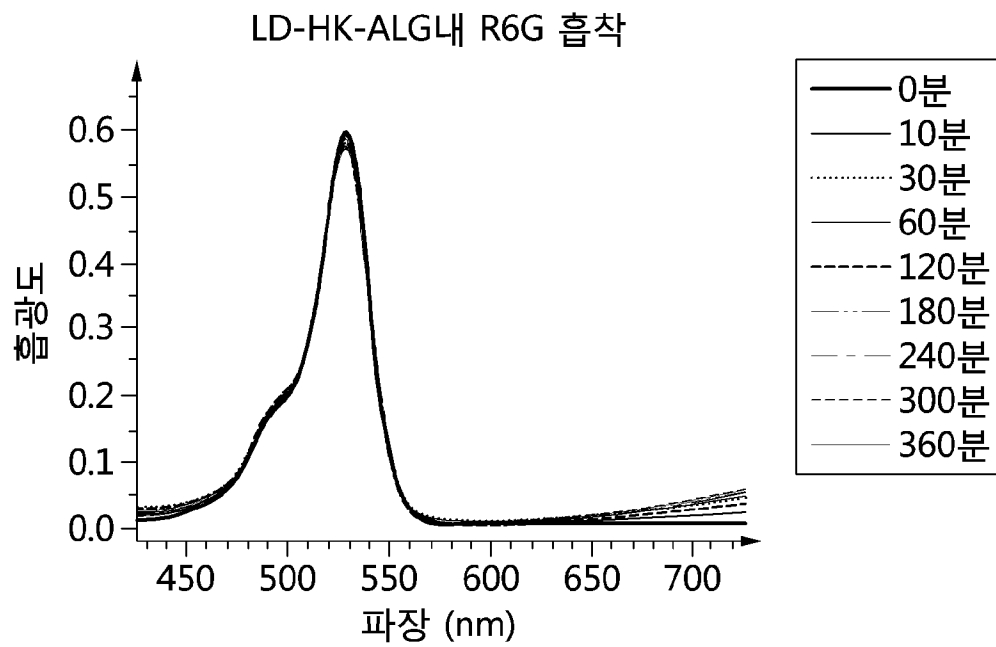
[도17c]



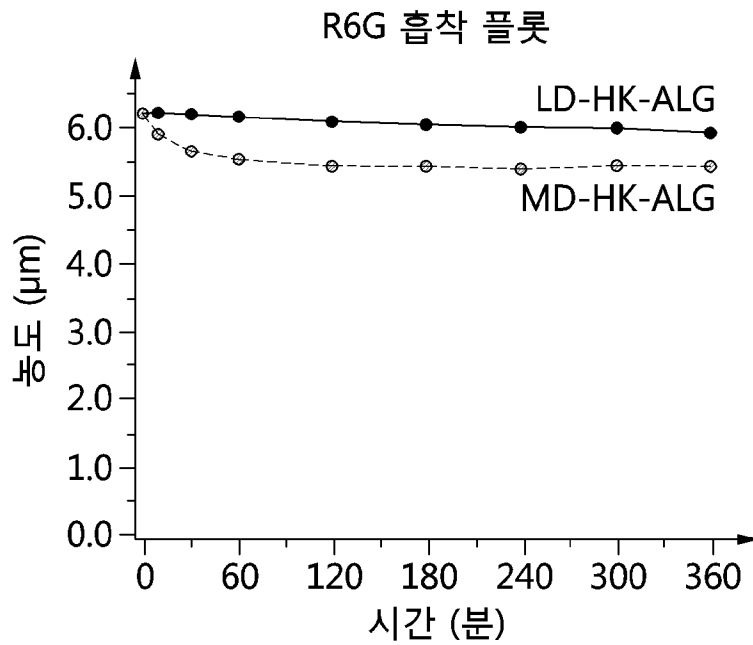
[도17d]



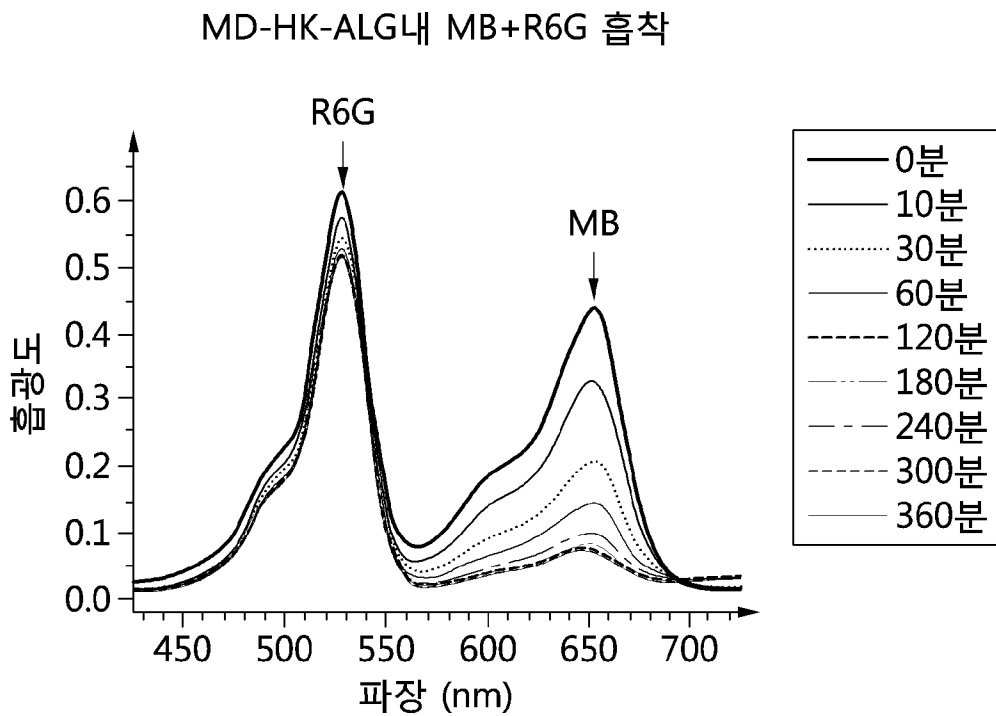
[도17e]



[도17f]

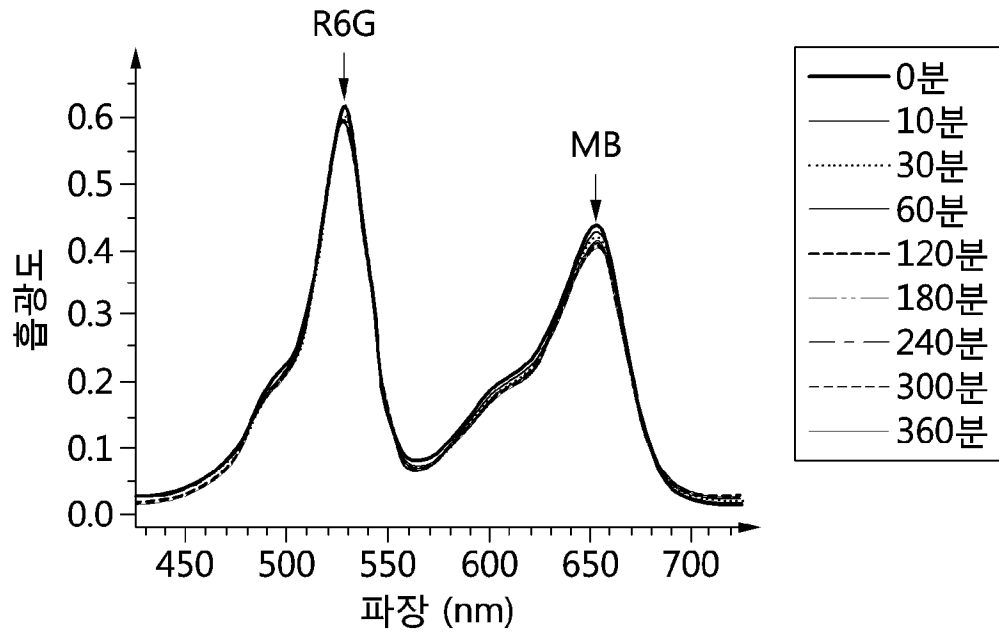


[도17g]

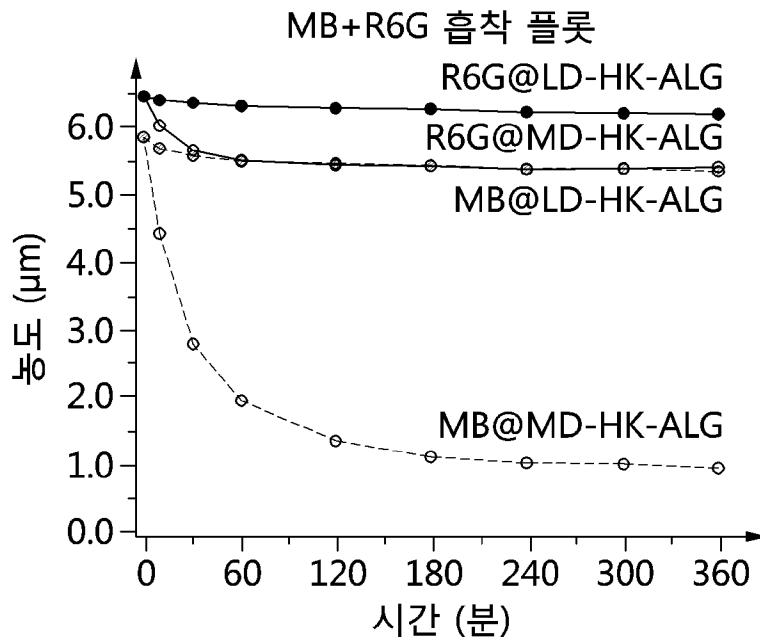


[도17h]

LD-HK-ALG내 MB+R6G 흡착

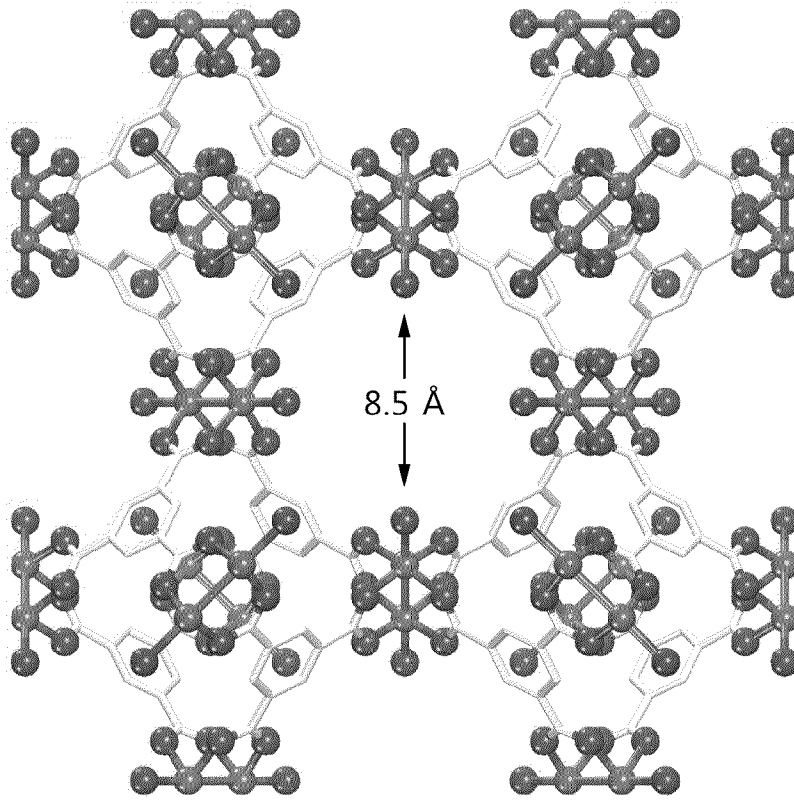


[도17i]



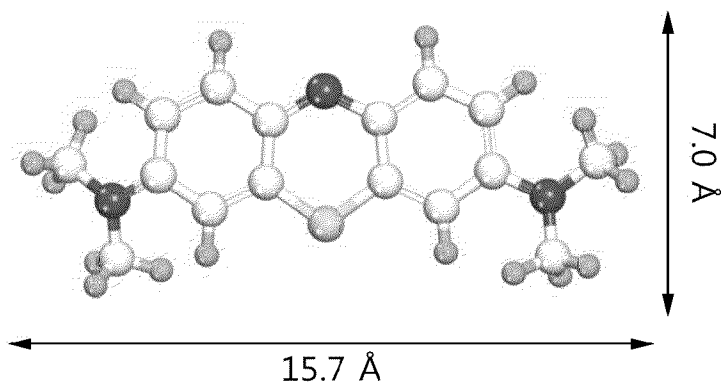
[도18a]

HKUST-1의 단위 격자



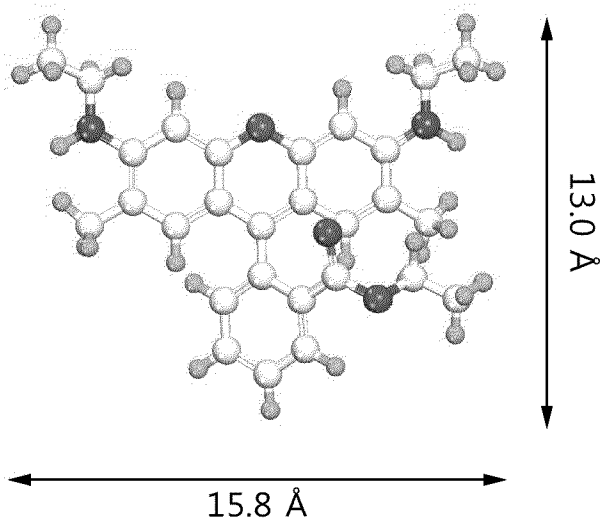
[도18b]

메틸렌 블루

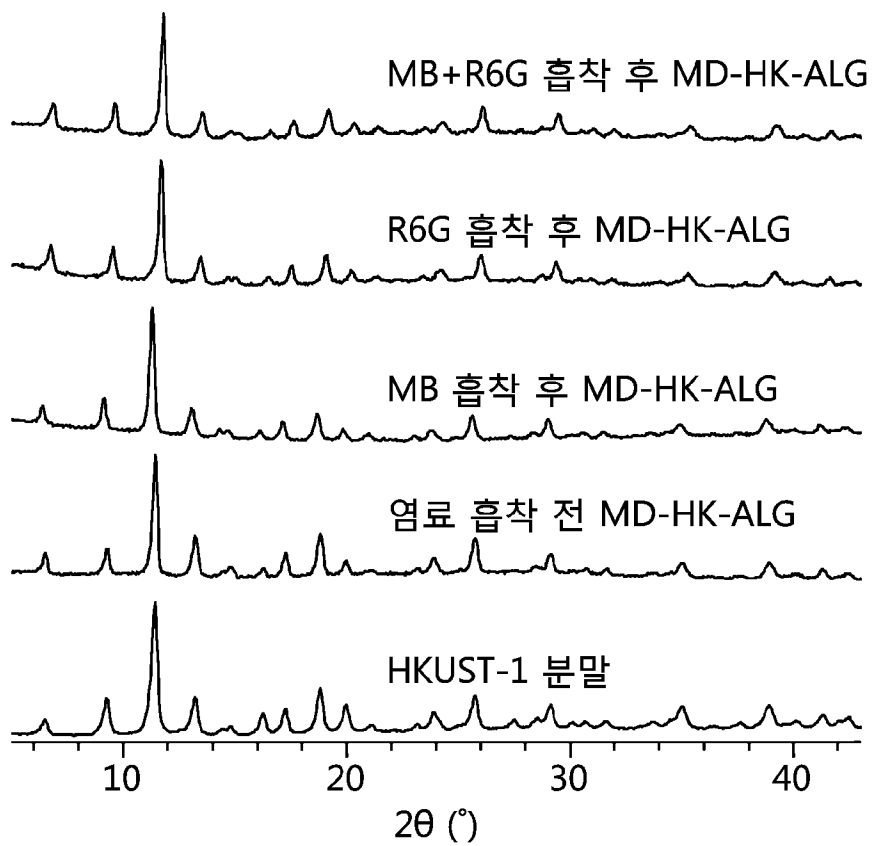


[도18c]

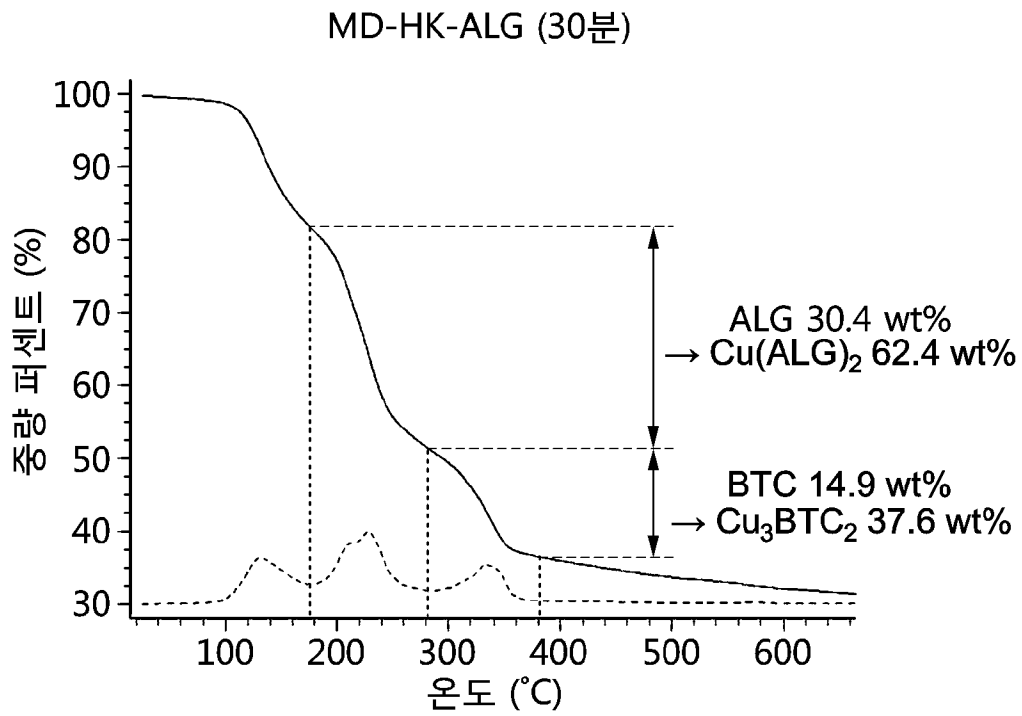
로다민 6G



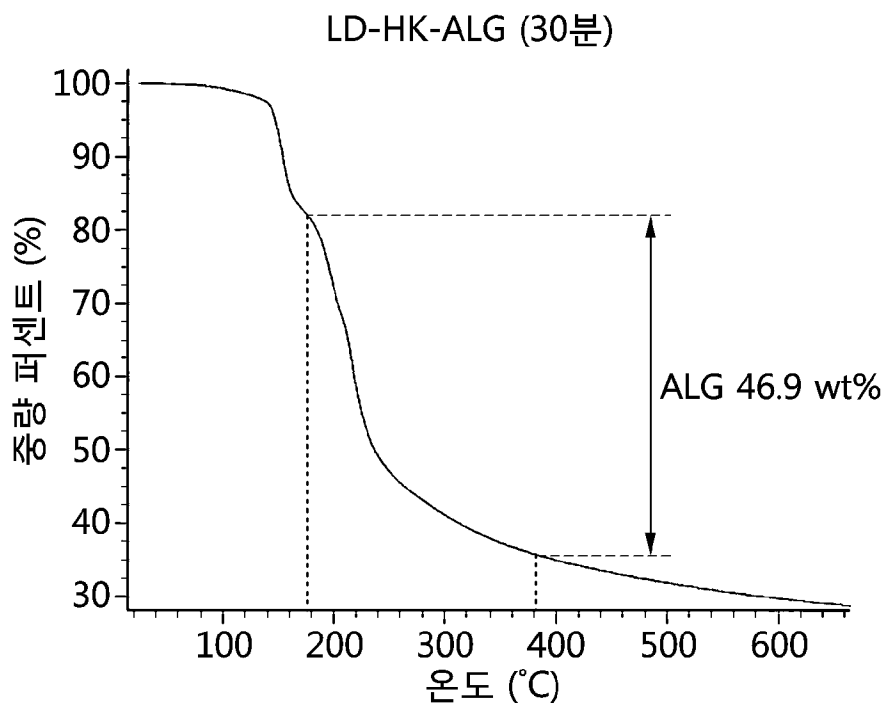
[도19]



[도20a]



[도20b]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/016894

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/215(2006.01)i, C08J 3/02(2006.01)i, C08L 5/04(2006.01)i, C08L 1/02(2006.01)i, C08K 9/08(2006.01)i, C07F 1/08(2006.01)i, B01J 20/22(2006.01)i, B01D 53/04(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)

C08J 3/215; A61K 31/555; A61K 8/02; A61K 9/00; A61K 9/70; B01D 53/22; B01J 20/22; B01J 20/30; B01J 31/00; C07C 29/70; C07F 7/00; C08J 3/02; C08L 5/04; C08L 1/02; C08K 9/08; C07F 1/08; B01D 53/04

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, ionic polymer, organic ligand, metal salt

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ZHU, H et al., "Alginate Hydrogel: A Shapeable and Versatile Platform for in Situ Preparation of Metal-organic Framework-polymer Composites", ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, vol. 8, pages 17395-17401. See abstract; Experimental section; Results and Discussion section.	1-15
Y	US 2015-0367294 A1 (COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH) 24 December 2015 See examples 1-10; claims 1-14.	1-15
Y	WO 2016-100847 A2 (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 23 June 2016 See abstract; claims 1-30.	9,10,13-15
A	CN 105498695 A (NANJING NORMAL UNIVERSITY) 20 April 2016 See abstract, claims 1-5; and paragraphs [0011]-[0016], [0076].	1-15
A	WO 2017-083467 A1 (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 18 May 2017 See the entire document.	1-15
A	US 2011-0052650 A1 (MORRIS, R. et al.) 03 March 2011 See the entire document.	1-15
A	US 9114348 B2 (UNIVERSITETET I OSLO) 25 August 2015 See the entire document.	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

10 APRIL 2019 (10.04.2019)

Date of mailing of the international search report

10 APRIL 2019 (10.04.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/016894

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 8764887 B2 (DINCA, M. et al.) 01 July 2014 See the entire document.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/016894

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2015-0367294 A1	24/12/2015	EP 2948236 A2 US 09713796 B2 WO 2014-115177 A2 WO 2014-115177 A3	02/12/2015 25/07/2017 31/07/2014 16/10/2014
WO 2016-100847 A2	23/06/2016	US 2018-0236122 A1 WO 2016-100847 A3	23/08/2018 18/08/2016
CN 105498695 A	20/04/2016	NONE	
WO 2017-083467 A1	18/05/2017	US 2018-318791 A1	08/11/2018
US 2011-0052650 A1	03/03/2011	AT 551348 T CA 2720008 A1 CA 2720008 C EP 2260048 A1 EP 2260048 B1 FR 2929277 A1 FR 2929278 A1 JP 05907727 B2 JP 2011-523624 A WO 2009-133278 A1	15/04/2012 05/11/2009 14/02/2017 15/12/2010 28/03/2012 02/10/2009 02/10/2009 26/04/2016 18/08/2011 05/11/2009
US 9114348 B2	25/08/2015	DK 2291384 T3 EP 2291384 A2 EP 2291384 B1 ES 2436008 T3 US 2012-0115961 A1 US 2014-0322123 A1 US 8653292 B2 WO 2009-133366 A2 WO 2009-133366 A3	25/11/2013 09/03/2011 04/09/2013 26/12/2013 10/05/2012 30/10/2014 18/02/2014 05/11/2009 07/01/2010
US 8764887 B2	01/07/2014	US 2012-0297982 A1 WO 2012-138750 A2 WO 2012-138750 A3	29/11/2012 11/10/2012 27/12/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 3/215(2006.01)i, C08J 3/02(2006.01)i, C08L 5/04(2006.01)i, C08L 1/02(2006.01)i, C08K 9/08(2006.01)i, C07F 1/08(2006.01)i, B01J 20/22(2006.01)i, B01D 53/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 3/215; A61K 31/555; A61K 8/02; A61K 9/00; A61K 9/70; B01D 53/22; B01J 20/22; B01J 20/30; B01J 31/00; C07C 29/70; C07F 7/00; C08J 3/02; C08L 5/04; C08L 1/02; C08K 9/08; C07F 1/08; B01D 53/04

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 구조체, MOF, 이온성 고분자, 유기 리간드, 금속염

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	ZHU, H 등 "Alginate hydrogel: a shapeable and versatile platform for in situ preparation of metal-organic framework-polymer composites", ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8권, 페이지 17395-17401. abstract; Experimental 섹션; Results and Discussion 섹션 참조.	1-15
Y	US 2015-0367294 A1 (COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH) 2015.12.24 examples 1-10; 청구항 1-14 참조.	1-15
Y	WO 2016-100847 A2 (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 2016.06.23 abstract; 청구항 1-30 참조.	9,10,13-15
A	CN 105498695 A (NANJING NORMAL UNIVERSITY) 2016.04.20 요약; 청구항 1-5; 및 단락 [0011]-[0016], [0076] 참조.	1-15
A	WO 2017-083467 A1 (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 2017.05.18 전체 문헌 참조.	1-15
A	US 2011-0052650 A1 (MORRIS, R. 등) 2011.03.03 전체 문헌 참조.	1-15
A	US 9114348 B2 (UNIVERSITETET I OSLO) 2015.08.25 전체 문헌 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

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

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

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

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 04월 10일 (10.04.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 04월 10일 (10.04.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



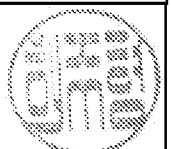
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-8150



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 8764887 B2 (DINCA, M. 등) 2014.07.01 전체 문헌 참조.	1-15

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2015-0367294 A1	2015/12/24	EP 2948236 A2 US 09713796 B2 WO 2014-115177 A2 WO 2014-115177 A3	2015/12/02 2017/07/25 2014/07/31 2014/10/16
WO 2016-100847 A2	2016/06/23	US 2018-0236122 A1 WO 2016-100847 A3	2018/08/23 2016/08/18
CN 105498695 A	2016/04/20	없음	
WO 2017-083467 A1	2017/05/18	US 2018-318791 A1	2018/11/08
US 2011-0052650 A1	2011/03/03	AT 551348 T CA 2720008 A1 CA 2720008 C EP 2260048 A1 EP 2260048 B1 FR 2929277 A1 FR 2929278 A1 JP 05907727 B2 JP 2011-523624 A WO 2009-133278 A1	2012/04/15 2009/11/05 2017/02/14 2010/12/15 2012/03/28 2009/10/02 2009/10/02 2016/04/26 2011/08/18 2009/11/05
US 9114348 B2	2015/08/25	DK 2291384 T3 EP 2291384 A2 EP 2291384 B1 ES 2436008 T3 US 2012-0115961 A1 US 2014-0322123 A1 US 8653292 B2 WO 2009-133366 A2 WO 2009-133366 A3	2013/11/25 2011/03/09 2013/09/04 2013/12/26 2012/05/10 2014/10/30 2014/02/18 2009/11/05 2010/01/07
US 8764887 B2	2014/07/01	US 2012-0297982 A1 WO 2012-138750 A2 WO 2012-138750 A3	2012/11/29 2012/10/11 2012/12/27