(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0086022
(43) 공개일자 2021년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/00 (2006.01) *B01J 31/16* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 7/00 (2013.01)
B01J 31/1691 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0179680
(22) 출원일자 2019년12월31일
심사청구일자 2019년12월31일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
최원영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이지영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

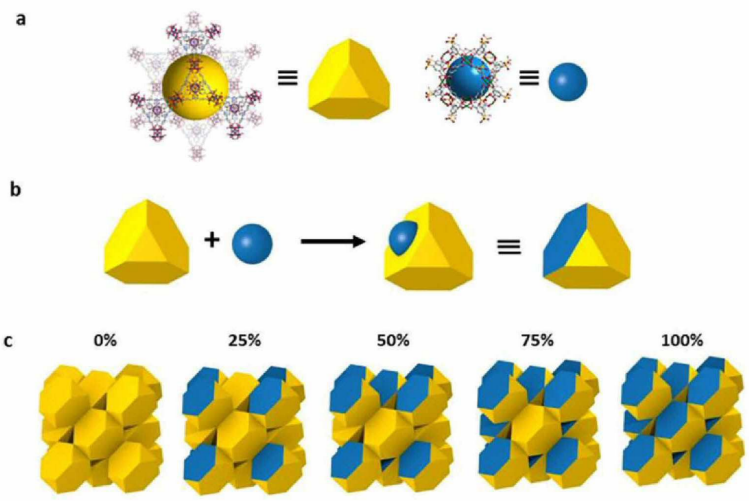
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **금속-유기 다면체 및 금속-유기 골격체의 공동 조합된 하이브리드 고체 구조체**

(57) 요 약

본 발명은, 금속-유기 다면체 및 금속-유기 골격체의 공동 조합된 하이브리드 고체 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속-유기 골격체 호스트 (Porous metal-organic framework host); 및 금속-유기 다면체 나노케이지 게스트 (Metal-organic polyhedra nanocage guest); 를 포함하고, 상기 나노케이지 게스트는 상기 호스트 내에 통합되고, 상기 호스트에 의해 인캡슐레이션된 것인, 하이브리드 고체 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도8



(52) CPC특허분류
B01J 35/0006 (2013.01)
B01J 37/0201 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1485015984
부처명 환경부
과제관리(전문)기관명 한국환경산업기술원
연구사업명 환경정책기반공공기술개발사업(R&D)
연구과제명 환경오염 처리를 위한 자연생태 모방 혁신형 다공성 물질
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711081966
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원(R&D)
연구과제명 다공성 플랫폼 기반 생체모방 촉매
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속-유기 골격체 호스트 (Metal-organic framework host); 및

금속-유기 다면체 나노케이지 게스트 (Metal-organic polyhedra nanocage guest);

를 포함하고,

상기 나노케이지 게스트는 상기 호스트 내에 통합되고, 상기 호스트에 의해 인캡슐레이션된 것인,

하이브리드 고체 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 호스트는, Zr-기반의 깎은 정사면체 다공성 케이지 (Truncated tetrahedral mesoporous cages) 구조를 갖는 것인,

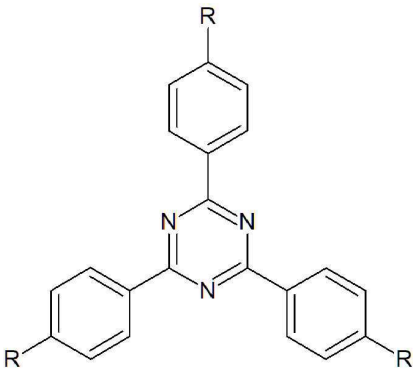
하이브리드 고체 구조체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 호스트는, Zr_6 클러스터와 하기의 화학식 1로 표시되는 모이어티로 연결된 것인, 하이브리드 고체 구조체:

[화학식 1]



(여기서, R은, -COOH 및 -R'-COOH (R'는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 및 탄소수 6 내지 10의 아릴렌에서 선택된다.)에서 선택된다.)

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 호스트의 다공도는, 1.5 nm 내지 3.8 nm인 것인,

하이브리드 고체 구조체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 나노케이지 게스트는, 상기 하이브리드 고체 구조체 중 단위 셀당 2.7개 내지 3.7개로 포함되는 것인,

하이브리드 고체 구조체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 나노케이지 게스트의 기공크기는, 1 nm 내지 2 nm인 것인,

하이브리드 고체 구조체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 나노케이지 게스트는, 금속(II) 페들휠 노드-기반 육팔면체(paddlewheel-based cuboctahedron) 구조인 것인,

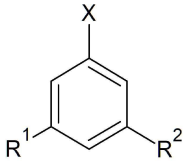
하이브리드 고체 구조체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 나노케이지 게스트는, $M_2(COO)_4$ 노드 (M은 2가 금속이다) 및 하기의 화학식 2로 표시되는 모이어티로 연결되는 것인, 하이브리드 고체 구조체:

[화학식 2]



(여기서, R^1 및 R^2는, 각각, -COOH 및 -R'-COOH (R'는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 및 탄소수 6 내지 10의 아릴렌에서 선택되고,

X는 $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$, $-PO_3H^-$ 및 $-C_6H_4O^-$에서 선택되는 음이온기이다.)

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 나노케이지 게스트는, $Na_6H_{18}[Cu_{24}(SO_3^-\text{-mBDC})_{24}$인 것인,

하이브리드 고체 구조체.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 하이브리드 고체 구조체의 메조 기공/마이크로 기공의 비율은, 1 : 10 이상인 것인,

하이브리드 고체 구조체.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 하이브리드 고체 구조체는, 극성, 양성자 전도성 또는 이 둘을 갖는 것인,

하이브리드 고체 구조체.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 하이브리드 고체 구조체는, 8.73×10^{-11} ($S\ cm^{-1}$) 이상의 양성자 전도성을 갖는 것인,

하이브리드 고체 구조체.

청구항 13

제1항의 하이브리드 고체 구조체를 포함하는,

고체 전해질.

청구항 14

제1항의 하이브리드 고체 구조체를 포함하는,

불균일 촉매.

청구항 15

금속-유기 다면체 나노케이지 게스트 (Metal-organic polyhedra nanocage guest) 용액을 준비하는 단계; 및

금속-유기 골격체 호스트 (Metal-organic framework host)를 상기 용액에 첨가하여 상기 나노케이지 게스트를 상기 호스트 내에 함침시키는 단계;

를 포함하는,

하이브리드 고체 구조체의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 용액은, 알코올 및 아마이드계열 용매로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인,

하이브리드 고체 구조체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 금속-유기 다면체 및 금속-유기 골격체의 공동 조합된 하이브리드 고체 구조체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 다공성 물질은, 이종 촉매 및 가스 저장/분리와 같은 에너지 응용 분야에서의 잠재력 때문에 주목을 받고 있습니다. 특히, 금속 클러스터와 유기 리간드로 조립된 새로운 종류의 다공성 물질인 금속-유기 골격체 (MOF, metalorganic frameworks)는, 질서 정연한 기공이 있는 구조적 동조성 및 높은 표면적과 같은 고유한 특성을 가지며, 새로운 기능 추가를 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 예를 들어, 기능적 부위를 MOF에 통합하는 세가지 방법이 있다: (1) 유기 반응을 통한 유기 리간드 변형; (2) 배위 결합을 통해 금속 클러스터 결합; (3) MOF 구조의 기공 내에 기능성 게스트 종의 통합 (incorporation). 상기 통합은, MOF에 광범위한 기능성을 부여하는데 유리하다. 상기 통합은, 다양한 게스트 종 (금속 나노 입자, 폴리 옥소메탈레이트, 염료 및 생체 분자)의 도입에 유리할 수 있다. 혼입 양의 조절을 통해 미세 조정 가능성과, 구조 변형 없이 온화한 조건에서 광범위한 호스트 재료의 활용이 가능할 수 있다. 제한된 기공 크기는, 대형 게스트 종의 경우에 단점이 될 수 있고, 적절한 호스트 골격체와 게스트 종의 선택이 중요하고, 지속적인 연구가 필요하다.

[0003] 이에 본 발명은, 촉매, 분자 인식 및 생화학적 응용에 사용되는, 금속 이온 및 기능화된 유기 리간드로 조립된 개별 배위 복합체, 금속-유기 다면체 (MOP, metal-organic polyhedron) 나노 케이지 통합을 통하여 기존에 보고되지 않은 신규한 하이브리드 MOF에 대한 디자인 전략을 제공하기 위한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 금속-유기 골격체 호스트 내에 활성 성분인 금속-유기 다면체 나노케이지 게스트가 성공적으로 인캡슐화되고, 상기 호스트의 물리 화학적 특성을 제어하여 다양한 응용 분야로 활용 가능한 신규한 다공성 하이브리드 고체 구조체를 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명은, 본 발명에 의한 하이브리드 고체 구조체를 포함하는 고체 전해질을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명은, 본 발명에 의한 하이브리드 고체 구조체를 포함하는 불균일 촉매를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명은, 본 발명에 의한 하이브리드 고체 구조체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 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.

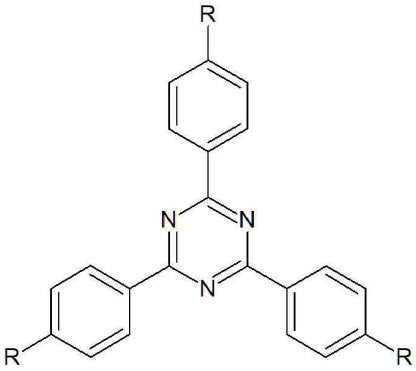
과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 다공성 금속-유기 골격체 호스트 (Porous metal-organic framework host); 및 금속-유기 다면체 나노케이지 게스트 (Metal-organic polyhedra nanocage guest); 를 포함하고, 상기 나노케이지 게스트는 상기 호스트 내에 혼입되고, 상기 호스트에 의해 인캡슐레이션된 것인, 하이브리드 고체 구조체에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 호스트는, Zr-기반의 깎은 정사면체 메조기공 케이지 (Truncated tetrahedral mesoporous cages) 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 호스트는, Zr_6 클러스터와 하기의 화학식 1로 표시되는 모이어티로 연결된 것일 수 있다.

[0012] [화학식 1]

[0013] 

[0014] (여기서, R은 -COOH 및 -R'-COOH (R'는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 및 탄소수 6 내지 10의 아릴렌에서 선택된다.)에서 선택된다.)

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 호스트의 기공크기는, 1.5 nm 내지 3.8 nm인 것일 수 있다.

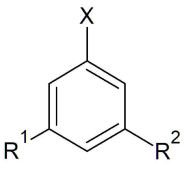
[0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 나노케이지 게스트는, 상기 하이브리드 고체 구조체의 단위 셀당 중 2.7개 내지 3.7개로 포함되는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 나노케이지 게스트의 기공크기는, 1 nm 내지 2 nm인 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 나노케이지 게스트는, 금속(II) 페들휠 노드-기반 육팔면체(paddlewheel-based cuboctahedron) 구조인 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 나노케이지 게스트는, $M_2(COO)_4$ 노드 (M은 2가 금속이다) 및 하기의 화학식 2로 표시되는 모이어티로 연결되는 것일 수 있다.

[0020] [화학식 2]

[0021] 

[0022] (여기서, R^1 및 R^2는, 각각, -COOH 및 -R'-COOH (R'는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 및 탄소수 6 내지 10의 아릴렌에서 선택되고, X는 $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$, $-PO_3H^-$ 및 $-C_6H_4O^-$에서 선택되는 음이온기이다.)

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 나노케이지 게스트는, $Na_6H_{18}[Cu_{24}(SO_3\text{-}mBDC)_{24}$인 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 하이브리드 고체 구조체의 메조 기공도/마이크로 기공도의 비율은, 1 : 10 이상일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 하이브리드 고체 구조체는, 양성자 전도성을 갖는 것일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 하이브리드 고체 구조체는, 8.73×10^{-11} (S cm^{-1})에서 2.11×10^{-4} (S cm^{-1}) 이내의 양성자 전도성을 갖는 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 하이브리드 고체 구조체를 포함하는, 고체 전해질에 관한 것이다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 하이브리드 고체 구조체를 포함하는, 불균일 촉매에 관한 것이다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속-유기 다면체 나노케이지 게스트 (Metal-organic polyhedra nanocage guest) 용액을 준비하는 단계; 및 금속-유기 골격체 호스트 (Porous metal-organic framework host)를 상기 용액에 첨가하여 상기 나노케이지 게스트를 상기 호스트 내에 함침시키는 단계; 를 포함하는, 하이브리드 고체 구조체의 제조방법에 관한 것이다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용액은, 알코올, 및 아마이드계열 용매로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명은, 다공성 금속-유기 골격체 호스트(Porous metal-organic framework host) 내로 다공성 금속-유기 다면체 (Porous metal-organic polyhedra, MOPs)를 통합하여 신규한 하이브리드 고체 구조체를 제공하고, 상기 하이브리드 고체 구조체는, 산성-기능기, 호스트 내부에 통합된 MOP 수 (number, 또는 양), 메조 기공 (mesopores)과 마이크로 기공 (micropores)의 비율, 극성, 양성자 전도성 (proton conductivity) 등을 제어하여 고체 전해질, 촉매, 가스 흡착 및 저장, 분자 인식 및 생화학적 응용 등과 같은 다양한 응용 분야에 활용 가능성이 높은 다공성 고체를 위한 새로운 고체 디자인 전략을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 실시예에서 합성된 PCN-777 의 1H-NMR 데이터를 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 실시예에서 합성된 UMOM-100-a의 1H-NMR 데이터를 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 실시예에서 합성된 UMOM-100-b의 1H-NMR 데이터를 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 다공성 케이지 및 호스트가 통합된 하이브리드 고체 구조체의 구성을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 하이브리드 고체 구조체의 구성을 예시적으로 나타낸 것으로, (a) Zr_6 클러스터 및 TATB에 따른 PCN-777의 깎은 정사면체 다공성 케이지 (Truncated tetrahedral mesoporous cages) 구조, (b) 페들휠 및 SO_3^--mBDC에 따른 육팔면체 (Cuboctahedron) MOP 3 구조체 (Zr, Blue; Cu, green; N, sky blue; C, gray; O, red; S, yellow; $Cu_2(COO)_4$ 페들휠, 수소 및 용매는 생략함)이고,

도 6a 내지 도 6b는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 (a) PCN-777, UMOM-100-a 및 UMOM-100-b의 XRD 패턴, 및 (b) PCN-777, UMOM-100-b 및 MOP 3의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7a 내지 도 7b는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 PCN-777, UMOM-100-a 및 UMOM-100-b의 N_2 흡착 등온선 스펙트럼 (100 ° C 및 5 h 동안 활성화 이후에 77 K)을 나타낸 것이고, (b) PCN-777, UMOM-100-a 및 UMOM-100-b의 N_2 흡착 등온선(sorption isotherm, 77 K)에 의해 측정된 기공 크기 분포 (Pore size distribution)을 나타낸 것이다.

도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 (a) PCN-777의 깎은 정사면체 케이지 (Truncated tetrahedron cage) 및 MOP 3 케이지의 대략적 구조를 나타낸 것이며, (b) PCN-777의 깎은 정사면체 케이지 (Truncated tetrahedron cage)의 육각형 모양의 윈도우 (hexagonal window) 상에 MOP 3의 혼입 상태 (incorporation)를 예시적으로 나타낸 것이며, 단위 셀 내에서 0 %에서 100 %까지의 MOP의 로딩양에 따른 PCN-777의 깎은 정사면체 케이지의 변화를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 9a 내지 도 9d는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 구조체의 양성자 전도성 (Proton conductivity) 및 수증기 흡착 (Water vapor sorption)의 측정결과를 나타낸 것으로, (a) 100 ° C에서 6 h 동안 활성화 이후에 298 K에서 측정된 PCN-777, UMOM-100-a 및 UMOM100-b의 수분 흡착 등온선 (Water sorption isotherm)을 나타낸 것이고, (b) 298 K에서 상이한 RH에 따라 PCN-777, UMOM-100-a 및 UMOM-100-b의 양성자 전도성 (Proton conductivity)을 나타낸 것이며, (c) PCN-777, UMOM-100-a 및 UMOM-100-b의 활성 에너지 장벽 (Activation energy barrier)에 대한 아레니우스 플롯 (Arrhenius plots)을 나타낸 것이며(최소 제곱 피팅은 실선으로 나타내었다. 계산된 활성화 장벽은, 0.87 eV (PCN-777), 0.78 eV (UMOM-100-a), 및 0.66 eV (UMOM-100-b)이다.), (d) 298 K에서 30 % 내지 95 % RH 사이에서 UMOM100-b의 사이클링 테스트를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현

하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0034] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0035] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

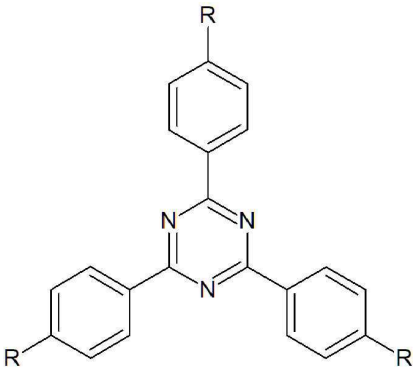
[0036] 본 발명은, 신규한 다공성 하이브리드 고체 구조체에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 하이브리드 고체 구조체는, 다공성 호스트 구조체 내에 다공성 게스트, 또는 기능화된 다공성 게스트 구조체가 혼입되어 다공성 호스트 구조체에 의해 인캡슐레이션 (encapsulation)된 것이다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 하이브리드 고체 구조체는, 금속-유기 골격체 호스트 (Porous metal-organic framework host) 및 금속-유기 다면체 나노케이지 게스트 (Metal-organic polyhedra nanocage guest)를 포함하고, 상기 나노케이지 게스트는 상기 호스트 내에 혼입 (Incorporation)되어 상기 호스트에 의해 인캡슐레이션 (Encapsulation)된 것일 수 있다. 예를 들어, 도 4에 나타낸 바와 같이, 도 4는 본 발명의 하이브리드 고체 구조체의 구성을 예시적으로 나타낸 것으로, 상기 다공성 호스트 기공 내에 게스트 물질이 혼입되어 상기 호스트에 의해 인캡슐레이션되고, 상기 게스트 물질 또한 다공성을 나타낼 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속-유기 골격체 호스트 (Porous metal-organic framework host)는, 금속 클러스터 노드(node) 및 상기 노드와 결합되는 치환기를 갖는 링커를 포함하는 다공성 물질이다.

[0039] 상기 금속 클러스터 노드(node)는, Zr_6 클러스터를 포함하고, 상기 링커는, 상기 노드와 연결되는 하기의 화학식 1로 표시되는 모이어티를 포함할 수 있다.

[0040] [화학식 1]

[0041] 

[0042] 상기 화학식 1에서 R은 -COOH 및 -R'-COOH에서 선택되고, R'는 탄소수 1 내지 10; 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 및 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기에서 선택되고, 상기 아릴렌은 치환 또는 비치환될 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴렌은 페닐렌일 수 있다.

[0043] 상기 노드 대 상기 링커의 몰비는, 1 : 0.5 내지 1 : 1이고, 상기 몰비의 조절에 의해서 기공 크기, 형태 등을 조절할 수 있다.

[0044] 상기 금속-유기 골격체 호스트는, Zr-기반의 깎은 정사면체 다공성 케이지 (Truncated tetrahedral mesoporous cages) 구조를 가지며, 상기 금속-유기 골격체 호스트의 기공크기는, 1.5 nm 내지 3.8 nm인 것일 수 있다. 상기 크기 및 다공도(porosity) 범위 내에 포함되면 나노케이지 케이지를 인캡슐레이션할 수 있어 바람직하다.

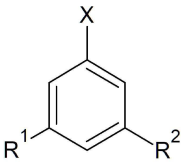
[0045] 상기 금속-유기 골격체 호스트에서 마이크로 기공/메소기공의 비율(micro/mesoporosity)은, 10 : 1 내지 10 : 0이고, 상기 비율 범위 내에서 게스트 혼입의 유도에 유리하고, 혼입량을 제어하여 하이브리드 고체 구조체의 물리 화학적 특성을 조절할 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속-유기 다면체 나노케이지 게스트는, 금속 노드 및 상기 노드와 결합되는 치환기를 갖는 링커를 포함하는 다공성 물질이다.

[0047] 상기 금속 노드는, $M_2(COO)_4$ 노드 (M은 2가 금속이다)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 노드는, Cu^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Mo^{2+} 및 Mg^{2+}로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0048] 상기 링커는, 상기 노드와 연결되는 하기의 화학식 1로 표시되는 모이어티를 포함할 수 있다.

[0049] [화학식 2]

[0050] 

[0051] 상기 화학식 2에서 R^1 및 R^2는, 각각, -COOH 및 -R'-COOH에서 선택되고, R'는 -COOH 및 -R'-COOH에서 선택되고, R'는 탄소수 1 내지 10; 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 및 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기에서 선택되고, 상기 아릴렌은 치환 또는 비치환될 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴렌은 페닐렌일 수 있고, 탄소수 1 내지 2의 알킬기 및 할로겐 등에 의해서 치환될 수 있다.

[0052] X는 음이온기이며, $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$, $-PO_3H^-$ 및 $-C_6H_4O^-$에서 선택되는 산-기능기이다. 상기 금속-유기 다면체 나노케이지 게스트는, 상기 음이온기에 의해서 산-기능화된 모이어티를 제공하고, 이는 하이브리드 고체 구조체를 산-기능화시키고, 흡착량, 예를 들어, 수분 흡착량을 높이고, 높은 양성자 전도성을 유도할뿐만 아니라 극성을 유도하고 분산성을 조절할 수 있다. 즉, 다공성 금속-유기 구조체의 기공에 다공성 금속-유기 다면체 및 물 분자의 캡슐화를 통한 협동 양성자 전도성을 갖는 하이브리드 고체 구조체를 제공할 수 있다.

[0053] 상기 노드 대 상기 링커의 몰비는, 1 : 0.5 내지 1 : 1이고, 상기 몰비의 조절에 의해서 기공 크기, 형태 등을 조절할 수 있다.

[0054] 상기 금속 노드는, 페들휠 구조를 가지며, 금속(II) 페들휠 노드-기반 육팔면체(Paddlewheel-based cuboctahedron) 구조의 상기 다공성 금속-유기 다면체를 형성할 수 있다.

[0055] 상기 금속-유기 다면체 나노케이지 게스트의 다공도는, 1 nm 내지 2 nm이며, 상기 다공도 범위 내에 포함되면 금속-유기 골격체 호스트에 포함될 수 있어 바람직하다.

[0056] 상기 금속-유기 다면체 나노케이지 게스트는, 상기 호스트의 단위 셀 내에 2 이상; 3 이상; 4 이상; 또는 2 내지 4개의 수로 혼입될 수 있다. 예를 들어, 상기 하이브리드 고체 구조체 중 단위 셀당 2.7개 내지 3.7개로 포함될 수 있다. 상기 게스트의 혼입 수에 의해서 상기 하이브리드 고체 구조체의 물리 화학적 기능을 조정할 수 있다. 예를 들어, MOP의 함유량에 의해 마이크로/메조기공도(micro/mesoporosity)의 비율, pristine 다공성 금속-유기 골격체의 극성뿐만 아니라 양성자 전도성을 조정할 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 하이브리드 고체 구조체의 메조 기공/마이크로 기공 (mesopores/micropores)의 비율은, 상기 나노 케이지 게스트의 수에 따라 조절되고, 예를 들어, 10 : 1 내지 10 : 0이며, 상기 비율 범위 내에 포함되면 메조 기공과 마이크로 기공의 비율 조절을 통하여 양성자 전도성, 가스/수분 등의 흡탈착양 및 성능 등을 조절할 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 하이브리드 고체 구조체는, 상대습도와 온도조건에 따라 8.73×10^{-11} (S cm^{-1}) 내지 2.11×10^{-4} (S cm^{-1}) 범위 내에서 양성자 전도성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상대 습도 30 %와 상온에서 8.73×10^{-11} (S cm^{-1}) 이상 의 양성자 전도성을 나타낼 수 있다.

[0059] 본 발명에 의한 하이브리드 고체 구조체는, 다양한 활성 성분, 예를 들어, 기능화된 다공성 금속-유기 다면체 나노케이지가 적용되어 호스트의 물리 화학적 특성 및 새로운 기능을 부여하여 다양한 응용 분야에 활용되며, 상기 하이브리드 고체 구조체 단독 또는 상기 하이브리드 고체 구조체를 포함하는 조성물로 적용될 수 있다.

[0060] 상기 조성물은, 본 발명에 의한 하이브리드 고체 구조체의 2종 이상의 혼합물; 또는 본 발명에 의한 하이브리드 고체 구조체의 1종 이상; 및 용매; 를 포함할 수 있다. 상기 하이브리드 고체 구조체는 상기 조성물 중 0.001 중량% 내지 100 중량%로 포함될 수 있다.

[0061] 상기 용매는, 조성물의 적용분야 및 구성성분의 용해, 분산 등을 위해서 적절하게 선택될 수 있다. 예를 들어, 물, 극성 및 비극성 용매의 유기용매일 수 있으며, 보다 구체적으로, 물, 완충액, 식염수, 메틸아세테이트, 톨루엔, 피리딘, DMF, 디클로로메탄, 클로로포름, 글리콜, C_{1-6} 알콜, 폴리에테르, C_{3-5} 케톤, C_{3-6} 에스테르, C_{4-5} 에테르, 에틸렌글리콜, 다이에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 1,2-프로판다이올, 도데칸다이올 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0062] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 하이브리드 고체 구조체를 포함하는, 가스 및/또는 게스트 분자 흡착, 운반, 저장 및/또는 제거를 위한 흡착제로 활용될 수 있다.

[0063] 상기 하이브리드 고체 구조체는 가스 흡착 기능을 가지면, 특히 수증기, 이산화탄소, 질소, 산소 흡착 및 운반 기능을 가지며, 예를 들어, 상기 하이브리드 고체 구조체는, 가스 제거 및/또는 가스 저장을 위한 가스 흡수체로 적용될 수 있다.

[0064] 상기 조성물은, 온도, pH, 압력 및/또는 가스 농도에 따라 가스 흡착 및 탈착에서 가역성을 가질 수 있다. 또한, 상기 조성물은, 게스트 분자(guest molecules)의 흡착, 운반, 저장 기능 및/또는 제거에 적용될 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 하이브리드 고체 구조체를 포함하는 촉매로 활용될 수 있다.

[0066] 상기 촉매는, 불균일 촉매, 합성 촉매, 반응 촉매, 전기화학촉매 (Electrocatalyst), 광촉매 (Photocatalyst), 산화 및 환원 촉매 등일 수 있으며, 예를 들어, 고리화첨가 반응 촉매 (Cycloaddition reaction catalyst), 산소 환원 (Oxygen reduction), CO_2환원, 고리이성화 반응 촉매 (Cycloisomerization reaction catalyst), 고리화 첨가 반응 촉매 (Cycloaddition reaction catalyst) 등일 수 있다.

[0067] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 하이브리드 고체 구조체를 포함하는 고체 전해질로 활용될 수 있다. 상기 고체 전해질은, 상대습도와 온도조건에 따라 $8.73 \times 1^{0-11}$ (S cm^{-1}) 내지 2.11×10^{-4} (S cm^{-1}) 범위 내에서 양성자 전도성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상대 습도 30 %와 상온에서 8.73×10^{-11} (S cm^{-1}) 이상의 양성자 전도성을 나타낼 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 하이브리드 고체 구조체를 포함하는 특정 분자 또는 가스를 인식하기 위한 센서로 활용될 수 있다.

[0069] 본 발명은, 본 발명에 의한 하이브리드 고체 구조체의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 금속-유기 다면체 나노케이지 게스트의 혼입 공정 (Incorporation process)으로 습식 함침 공정 (wet-impregnation process)을 이용하고, 유기 용매 내에서 금속-유기 다면체 나노케이지 게스트의 용해도를 이용하여 호스트 내에서 인캡슐화되고, 게스트 함량에 따라 하이드리브 고체 구조체의 물리 화학적 기능을 조정할 수 있다. 예를 들어, 상기 제조방법은, 금속-유기 다면체 나노케이지 게스트 용액을 준비하는 단계; 및 금속-유기 골격체 호스트를 상기 용액에 첨가하여 상기 나노케이지 게스트를 상기 호스트 내에 함침시키는 단계; 를 포함할 수 있다. 상기 금속-유기 다면체 나노케이지 게스트 및 금속-유기 골격체 호스트는 상기 하이브리드 고체 구조체에서 언급한 바와 같다.

[0070] 상기 용액은, 금속-유기 다면체 나노케이지 게스트의 용해 및/또는 금속-유기 골격체 호스트의 분산에 도움을 줄 수 있는 용매라면 제한 없이 적용될 수 있고, 바람직하게는 상기 용매는, 물, 유기용매이며, 보다 구체적으로, 상기 유기 용매는, 나노케이지 게스트를 용해시킬 수 있는 알코올 및 아마이드계열 용매이며, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아세톤, 다이클로로메테인, 다이메틸 설폭사이드 등일 수 있다. 상기 금속-유기 다면체 나노케이지 게스트는, 단위 셀당 2.7개 내지 3.7개로 포함될 수 있다.

[0071] 상기 함침시키는 단계 이전에 상기 금속-유기 골격체 호스트는 유기 용매 등에 의해 세정될 수 있고, 상기 함침시키는 단계는 상온 (20 ℃) 이상; 또는 20 ℃ 내지 50 ℃ 온도에서 1 시간 이상; 5 시간 이상; 또는 10 시간 이상 동안 교반하면서 함침시킬 수 있다.

[0072] 이하, 본 발명의 금속유기골격체에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0073] **실시예**

[0074] **(1) PCN-777의 합성**

[0075] PCN-777은 보고된 합성 공정(Feng, D.; Wang, K.; Su, J.; Liu, T.-F.; Park, J.; Wei, Z.; Bosch, M.; Yakovenko, A.; Zou, X.; Zhou, H.-C. A Highly Stable Zeotype Mesoporous Zirconium Metal-Organic Framework with Ultralarge Pores. Angew. Chem., Int. Ed. 2015, 54, 149154.) 참조하여 합성하였다.

[0076] TATB (4,4′ ,4″ -s-triazine-2,4,6-triyl-tribenzoic acid, 45 mg, mmol)의 DEF (N,N′ -diethylformamide, 3.0 mL) 용액은, 16 mL Teon vial 내에서 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (180 mg, mmol)의 DEF (3.0 mL) 용액과 혼합하였다. 혼합물은, 12 시간 동안 120 ° C에서 가열하여 반응을 진행하고, 백색 파우더 (~50 mg)를 수집하고 DMF (N,N′ -Dimethylformamide) 및 아세톤으로 세척하였다.

[0077] 도 5를 살펴보면, DEF (N,N′ -diethylformamide) 및 트리플루로초산 (trifluoroacetic acid)의 존재 하에서 TATB (4,4′ ,4″ -s-triazine-2,4,6-triyl-tribenzoic acid)와 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$의 용매열 반응 (solvothermal reaction)에 의해 제조된 것이며, PCN-777은, β-크리스토발라이트형 구조 (β-cristobalite-type structure)를 가지며, 1.5 nm 사면체 케이지 및 3.8 nm 깎아진 사면체 케이지 (truncated tetrahedral cages)의 두 가지 형태의 게이지를 포함한다. PCN-777의 3.8 nm 케이지는, 통합되는 다른 기능성 모이어티에 대한 적절한 호스트 물질을 제공할 수 있다.

[0078] **MOP 3의 합성**

[0079] MOP 3은, 보고된 합성 공정 (Li, J.; Hou, Y.; Li, X.; Lu, H.; Hou, H. 1-D Helical Co(II) Metal-organic Polymer: Synthesis, Structure, and Fluorescent Property. Nat. Chem. 2010, 40, 893898.)을 변형하여 합성하였다. $Na^+SO_3^-$-mBDC (monosodium 5-sulfoiso Phthalate, 67.3 mg, 0.25 mmol)의 MeOH (2.0 mL)용액은, 캡핑된 바이알 (10 mL) 내에서 $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (50.0 mg, 0.25 mmol)의 MeOH/DMA (3.75 mL, v/v = 1 : 1) 용액으로 혼합하였다. 20 min의 혼합 이후에, DMA (N, N′ -dimethylacetamide, 1.25 mL) 및 질산 (10 μL)를 상기 용액 내에 첨가하고, 바이알은 개봉하고 상온에 두었다. 5 일 이후에, 합성된 결정은 수집하고 DMA로 세척하였다.

[0080] 도 5에서 합성된 MOP 3은, $Na_6H_{18}[Cu_{24}(SO_3^-\text{-mBDC})_{24}(G)_{24}]$(G는 금속 노드에 배위된 용매(solvent)를 나타낸다.)이며, 이는 12 $Cu_2(COO)_4$ 페들휠 노드 (paddlewheel nodes) 및 24 (SO_3-mBDC) 모이어티 (5-sulfoisophthalic acid moeities)로 구성된 Cu(II) 페들휠-기반 육팔면체 큐브 MOP 계열 (Cu(II) paddlewheel-based cuboctahedron MOPs) 중 하나이다. 상기 육팔면체 큐브 케이지의 크기 및 용해도로 인하여, MOP 3는, 다공성 PCN-777 (mesoporous PCN-777) 내로 통합될 수 있는 우수한 게스트 후보이며, MOP 3의 유기 리간드의 추가 작용기는 MOP/MOF 하이브리드 물질에 새로운 기능성을 제공할 수 있다.

[0081] **UMOM-100-a의 합성**

[0082] 인캡슐레이션 반응 (encapsulation reaction) 이전에 PCN-777 (~50mg)을 MeOH로 세척하였다. MOP 3 (91 mg)을 MeOH (30 mL) 내에 용해한 이후에 PCN-777(50 mg)을 첨가하였다. 2 시간 동안 nutator 내에서 혼합하면서 습식 함침 방법 (wet-impregnation)에 의해서 UMOM-100-a를 합성하고, 원심 분리기로 청색의 분말을 수집하였다.

[0083] **UMOM-100-b의 합성**

[0084] 인캡슐레이션 반응 이전에 PCN-777 (~50mg)을 MeOH로 세척하였다. MOP 3 (188 mg)을 MeOH (30 mL) 내에 용해한 이후에, PCN-777 (50 mg)을 첨가하였다. 26 시간 동안 nutator에서 혼합하면서 습식 함침 방법(wet-impregnation)에 의해서 UMOM-100-b를 합성하고, 원심 분리기로 청색의 분말을 수집하였다.

[0085] **(1) 구조 분석**

[0086] PCN-777, UMOM-100-a 및 UMOM-100-b의 NMR, XRD(Powder X-ray diffraction pattern) 및 FT-IR 스펙트럼을 측정하여 도 1, 도 2 내지 도 3 및 도 6에 나타내었다.

[0087] 도 1, 도 2 내지 도 3의 ^1H NMR에서 PCN-777, UMOM-100-a 및 UMOM-100-b은, 각각, 1.00:0.00, 1.00:0.33, 및 1:0.47의 TATB와 SO_3^-- mBDC의 비율을 확인할 수 있다. UMOM-100-a 및 UMOM-100-b에서 PCN-777의 단위 셀 내에서 MOP 3 케이지의 수로 예상되고, 약 2.7개의 케이지와 3.7개의 케이지는 PCN-777의 단위 셀 내에서 인캡슐화된 것이다.

[0088] 도 6의 (a)의 XRD 패턴에서 UMOM-100-a 및 UMOM-100-b는, 합성된 PCN-777의 것과 거의 일치하고, 이는 습식 함침 공정 이후에 PCN-777의 구조가 잘 유지된다는 것을 의미한다.

[0089] 도 6의 (b)의 FT-IR (Fourier transform infrared) 스펙트럼은, PCN-777 내에서 MOP 3의 인캡슐레이션(encapsulation)을 확인할 수 있다.

[0090] 즉, 1605 cm^{-1} 피크는 COO^--Cu(II) complex, ν_{as}(Cu-COO^-)의 asymmetric stretching mode를 나타내는 것이며, bidentate bridged COO^--Cu(II)의 asymmetric stretching mode는 일반적으로 1600~1630 cm^{-1} 영역에서 나타나는 것이고, 이는 COOCu(II) 복합체의 bridging bidentate Cu(II) coordination의 존재를 의미하는 것이다. 1360 및 1520 cm^{-1}의 피크는, 각각, COO^--Zr(IV) complex, ν_s(Zr-COO^-) 및 ν_{as}(Zr-COO^-)의 symmetric stretching mode 및 asymmetric stretching mode이며, 이는 bridging COO^--Zr(IV) complex의 존재를 의미한다. SO_3^-의 symmetric stretching mode는 1040 cm^{-1}의 피크에서 나타나고, 이는 Cu(II)-기반 MOP 3 케이지가 분해 (손상) 없이 인캡슐화된 것을 의미한다.

[0091] **(2) 비표면적, 기공부피 및 기공분포**

[0092] PCN-777, UMOM-100-a 및 UMOM-100-b에 대한 비표면적, 기공부피 및 기공분포를 측정하여 표 1 및 도 7에 나타내었다.

표 1

[0093]

	S_{BET}[a] ($m^2 g^{-1}$)	Vt[b] ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso}[c] ($cm^3 g^{-1}$)	V_{micro}[d]/V_{meso}
PCN-777	2070 (21)	2.14	2.14	0
UMOM-100-a	1720 (20)	1.43	1.35	0.059
UMOM-100-b	1590 (30)	1.04	0.87	0.20

[0094] (a) S_{BET} (calculated Brunauer-Emmet-Teller (BET) surface area)

[0095] (b) V_t (total pore volume)

[0096] (c) V_{meso} (mesoporous pore volume)

[0097] (d) V_{micro} (microporous pore volume)

[0098] 표 1 및 도 7은, PCN-777, UMOM-100-a 및 UMOM-100-b의 N_2 흡착 등온선 스펙트럼 (100 ° C 및 5 h 동안 활성화 이후에 77 K)을 나타낸 것이고, (b) PCN-777, UMOM-100-a 및 UMOM-100-b의 N_2 흡착 등온선 (sorption isotherm, 77 K)에 의해 측정된 기공 크기 분포 (Pore size distribution)를 나타낸 것이다. N_2 흡착 실험 결과에서 UMOM-100-a 및 UMOM-100-b이 다공성을 유지하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 총 기공 부피 및 Brunauer-Emmet-Teller surface area는, incorporated MOP 3 cages의 수가 증가할 경우에, 원만하게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 기공 크기 분포는 DFT (density functional theory slit model)를 이용하여 계산하였고, 인캡슐화된 MOP 3 케이지의 수가 증가할 때, 3.4 nm 크기의 메조기공이 기공 부피의 감소에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있다. 1-2 nm의 마이크로기공은, incorporated MOP 3 cages가 증가할 때, 생성되는 것을 확인할 수 있다. 표 1에서 V_{micro}/V_{meso} (V_{micro} : microporous pore volume, V_{meso} : mesoporous pore volume)의 값은 인캡슐화된 MOP 3 케이지의 함량이 증가될 때 지속적으로 증가된다. 도 8은, 단위 셀 내에서 0 %에서 100 %까지의 MOP 로딩양에 따른 PCN-777의 truncated tetrahedron cages 상의 변화를 나타낸 것이다.

[0099] **(3) H_2O 증기 흡착 측정 (Vapor Sorption Measurement)**

[0100] 수증기 흡착-탈착 측정은 자동화된 미세 기공 가스 분석기 BELSORP-max (MicrotracBEL Corp.)를 사용하여 UMOM100-a/-b 상에서 수행되었다. 흡착 측정 전에, 모든 샘플을 5 시간 동안 진공 (10^{-3} Pa) 하에 100 ℃에서

활성화시켰다. H_2O 증기 등온선은 P/P0 = 0.95 하에서 298 K에서 정적 부피법 (static volumetric method)에 의해 각각의 평형 압력에서 측정되었다. 그 결과는 도 9에 나타내었다.

[0101] **(4) 양성자 전도도 측정**

[0102] 임피던스 측정에 의한 양성자 전도도 (Proton Conductivity by Impedance Measurement)를 측정하였다. 즉, 화합물의 AC 전도도 측정은 통상적인 2-프로브 방법에 의해 수행되었다. 모든 샘플을 ~ 1.0 mm 두께 및 2.5 mm 직경의 펠렛으로 압축하였다. 금 페이스트와 금 와이어 (직경 50 μm)를 사용하여 테스트한 다음 온도 및 습도 제어 챔버에 넣고 Solartron SI 1260 임피던스/게인 위상 분석기 및 1296 유전체 인터페이스 (Solartron SI 1260 impedance/gain-phase analyzer and 1296 dielectric interface)에 연결하였다. 1 Hz ~ 1 MHz의 주파수 범위는 100 mV의 인가 전압으로 다양한 온도에서 사용되었다. 양성자 전도성 (σ , S cm^{-1}) 및 활성화 에너지 (Ea, eV) 장벽은, 식 1 및 2에 의해 계산되며, 여기서 L, S 및 Z는 샘플 두께 (cm), 전극 면적 (cm^2) 및 임피던스이고, A와 k는 “pre-exponential factor” 와 볼츠만 상수 (Boltzmann constant)를 의미한다. 측정된 양성자 전도도는 표 2에 나타내었다.

[0103] [식 1]

$$\sigma = \frac{L}{Z \times S}$$

[0104]

[0105] [식 2]

$$\sigma T = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$$

[0106]

표 2

[0107]

	conductivity (S cm^{-1})			
compounds	RT/RH 30%	RT/RH 95%	80 ° C/RH 90%	Ea (eV)
PCN-777	1.10 × 10^{-12}	3.59 × 10^{-10}	5.69 × 10^{-8}	0.87
UMOM-100-a	8.73 × 10^{-11}	1.56 × 10-^{6}	1.40 × 10^{-4}	0.78
UMOM-100-b	8.03 × 10^{-11}	6.47 × 10^{-6}	2.11 × 10^{-4}	0.66

[0108] 도 9의 (a)를 살펴보면, 298 K에서 측정된 water vapor adsorption and desorption isotherms에서 극성 (polarity) 변화를 명확하게 확인할 수 있다. UMOM-100 샘플이 N_2 흡착에서 pure PCN-777 보다 낮은 기공도 및 표면적을 나타내고 있다. 이는 수증기 흡착 용량은, pure PCN-777 보다 대략 1.5 배 더 높다. EtOH 내에 분산된 파우더에서 나타낸 바와 같이, MOP 표면 상에 sulfonic acid group에 의해 증가된 친수성 (hydrophilicity)에 기인한 것이다.

[0109] 양성자 전도체로서 acid-functionalized MOP 3 cages에 의해 acid-functionalized PCN-777의 포텐셜을 확인하기 위해서, AC 임피턴스 (alternating-current impedance)는 분말 샘플의 컴팩트 펠릿을 사용하여 측정하였다.

[0110] 양성자 전도성의 측정은, 다양한 온도에서 상이한 상대 습도 (relative humidity, RH %) 하에서 Nyquist plot를 획득하였다.

[0111] 낮은 습도 (RH 30%, 298 K)에서 UMOM-100-a 및 UMOM-100-b의 전도도는, 각각, 8.73 × 10^{-11} 및 8.03 × 10^{-11} S cm^{-1}이다. 결과적으로, acid-functionalized MIL-53(Fe)-$(COOH)_2$와 비교해서, 전도도는, 온도 및 습도를 90% RH 및 80 ° C까지 증가시키면, 7배까지 크게 증가하였다(1.40 × 10^{-4} S cm^{-1} for UMOM-100-a 및 2.11 × 10^{-4} S cm^{-1} for UMOM-100-b). 이는, 흡수된 수분은 양성자를 확산하는데 도움을 주는 것으로 예상할 수 있다. 이와

달리, 표 1에서 pure PCN-777는 90% RH 및 80 ° C에서 단지 4배 (5.69×10^{-8} S cm^{-1}) 정도 증가한 것을 확인할 수 있다. 예상된 바와 같이, 양성자 전도도는, 산성 소스에 의해 크게 영향을 받고, 양성자 전도도 값은, H_2O 증기 흡착 및 MOP 성분의 함량과 잘 일치한다.

[0112] 도 9의 (c)에서 세 가지 화합물에 대한 활성 에너지 장력은 Arrhenius plots을 측정하였다. 증가된 MOP 양은 효과적인 양성자 확산과 함께, 0.87 내지 0.66 eV의 활성 에너지를 감소시킬 수 있다.

[0113] 도 9의 (c)에서 최소 제곱 피팅 (least-squares fits)에 의해 측정된 세가지 화합물의 높은 활성 에너지 장벽 (>0.4 eV)은, "Grotthuss"에 대한 보고된 활성 에너지에 의해서 비히클 양성자 전도 메커니즘(Vehicle proton conduction mechanism)을 제안하고, 비히클 메커니즘은 각각, ca. 0.1-0.4 eV 및 ca. 0.5-0.9 eV 범위 내에 있다. 높은 활성 장벽은 불규칙적인 MOP 케이지 위치에 기인한 것이며, 양성자 종은 불완전한 수소 결합으로 양성자 확산시키는데 유리하다.

[0114] 도 9의 (d)에서 UMOM-100-b에 대한 사이클링 실험은 가역적 양성자 전도도 (reversible proton conductivity)를 명확하게 보여준다.

[0115] 본 발명은, 다공성 (mesoporous) MOF, 즉, PCN-777에 산-기능화된 (acid functionalized) Cu (II) 기반 나노 크기의 육면체 (cuboctahedron) MOP를 통합하여 새로운 기능적인 MOP/MOF 하이브리드 재료 (UMOM-100-a 및 UMOM-100-b, UMOM : UNIST metalorganic material)를 합성하였다. 즉, MOP 3의 로딩량을 제어함으로써 새로운 MOP/MOF 하이브리드 재료인 UMOM-100-a 및 UMOM-100-b를 제조하였고, 2.9 nm의 MOP 3 케이지가 기공 크기 분포의 시뮬레이션 데이터를 기반으로 PCN-777의 깎은 정사면체 케이지 (truncated tetrahedron cage)의 육각형 모양의 윈도우 (hexagonal window) 성에 통합된 하이브리드 고체 시스템을 제공할 수 있다.

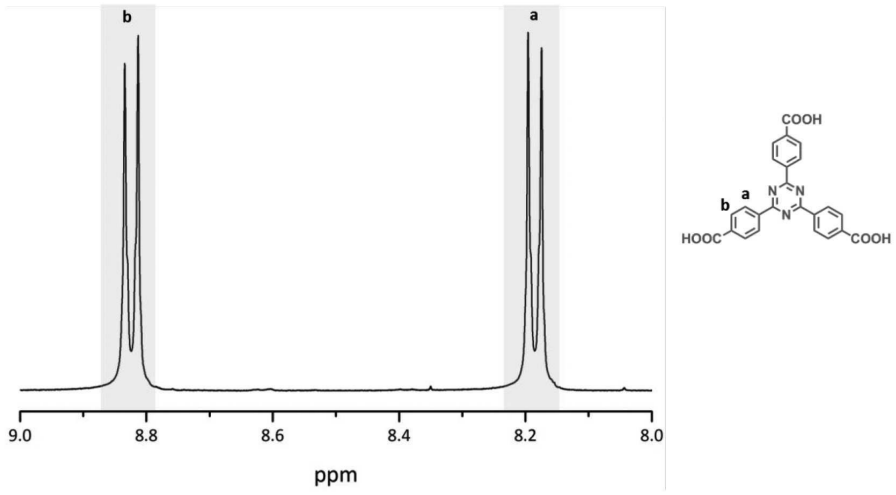
[0116] 또한, 본 발명은, 유기 용매 내에서 MOP의 용해도를 사용하여 습식 함침 접근법 (wet-impregnation approach)을 통해 PCN-777에 MOP 나노 케이지를 인캡슐화하였다. 결과적으로, 함유된 MOP 함량에 따라 PCN-777의 3 가지 유형의 물리 화학적 기능이 조정되었다: (1) MOP의 함유량에 의해 마이크로/메조기공도(micro/mesoporosity)이 변화되고, (2) pristine MOF의 극성이 MOP의 작용기 유도로 인해 변경되고, (3) UMOM-100-a 및 UMOM-100-b에서 양성자 전도성 특성이 발생된다.

[0117] 또한, 본 발명은, 마이크로/메소기공의 조작 (Manipulation of micro/mesoporosity)은, PCN-777 내로 MOP 3의 혼입량의 조절로 가능할 수 있다. 또한, 극성의 차이는 상이한 용매 내로 UMOM-100 시리즈의 분산으로 확인하였다. 더욱이, 이는 최초로 신규한 양성자 전도성 MOF/MOP 하이브리드 재료를 제공하고, MOP의 산-작용기는 수증기 흡수량을 향상시킬뿐만 아니라 높은 양성자 전도성을 유도할 수 있다. MOF의 기공에 MOP 및 물 분자의 캡슐화를 통한 협동 양성자 전도는 새로운 고체 전해질에 대한 새로운 설계 전략을 제공할 수 있다.

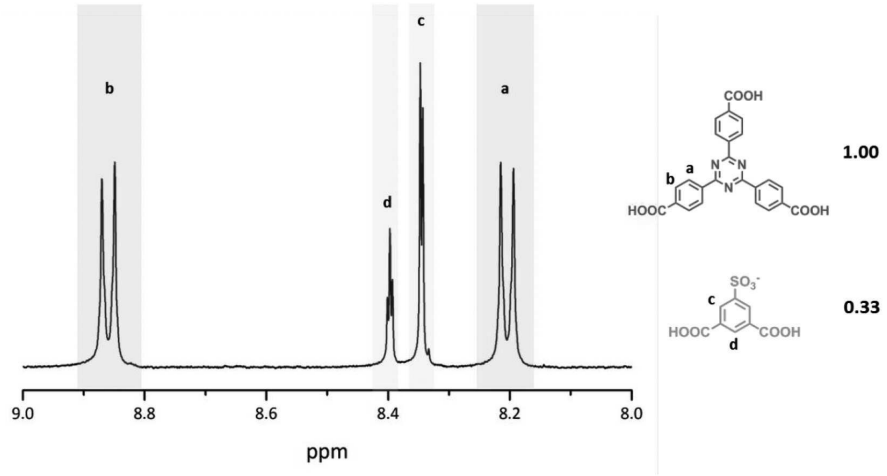
[0118] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

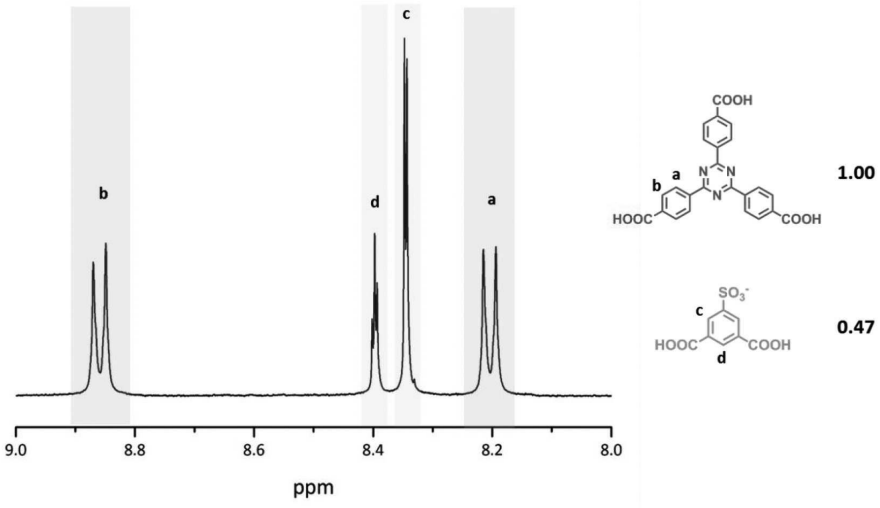
도면1



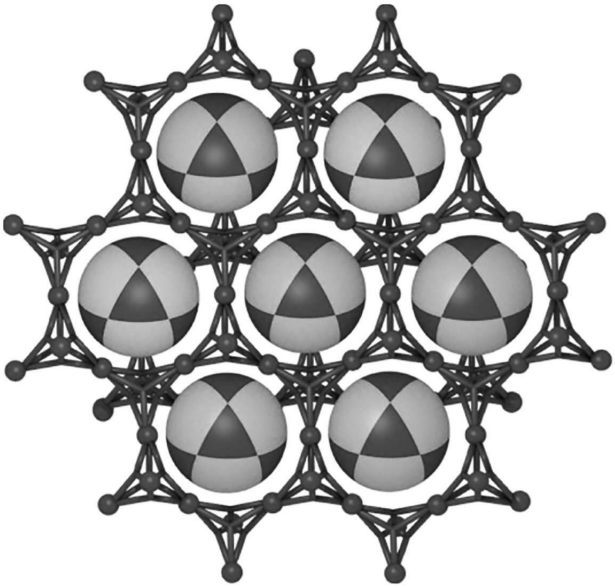
도면2



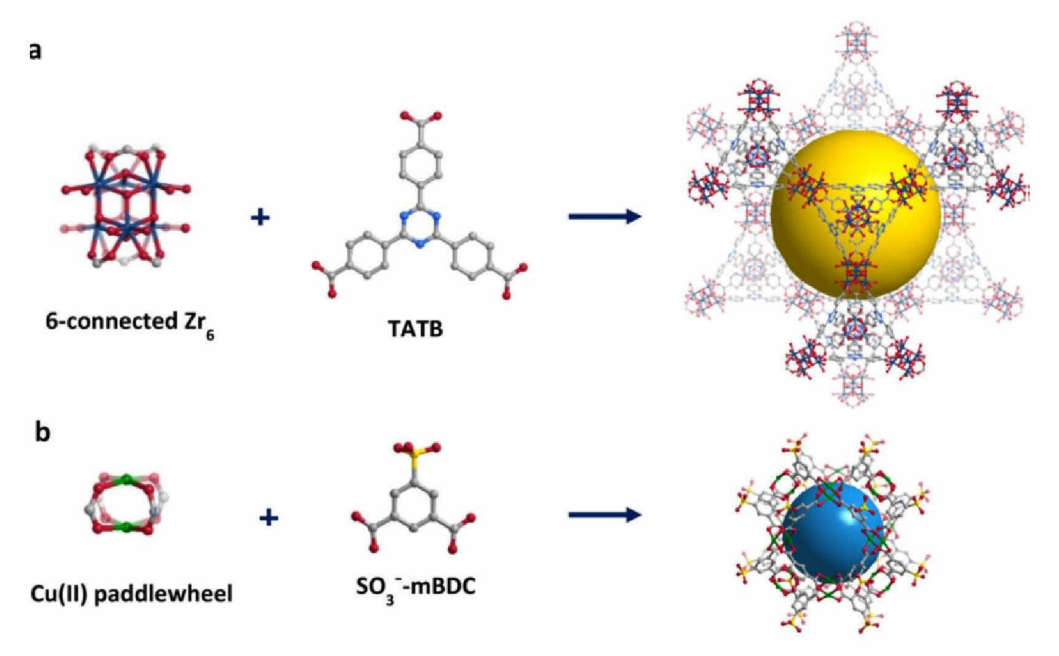
도면3



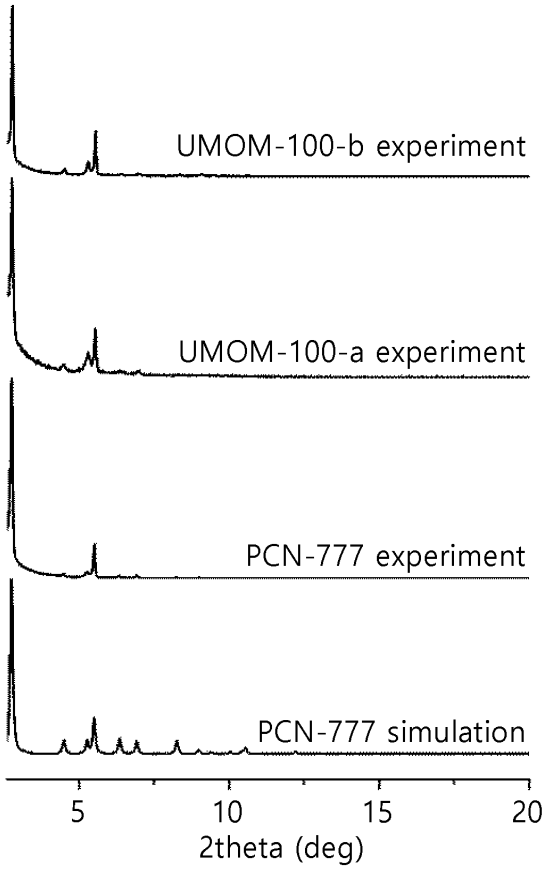
도면4



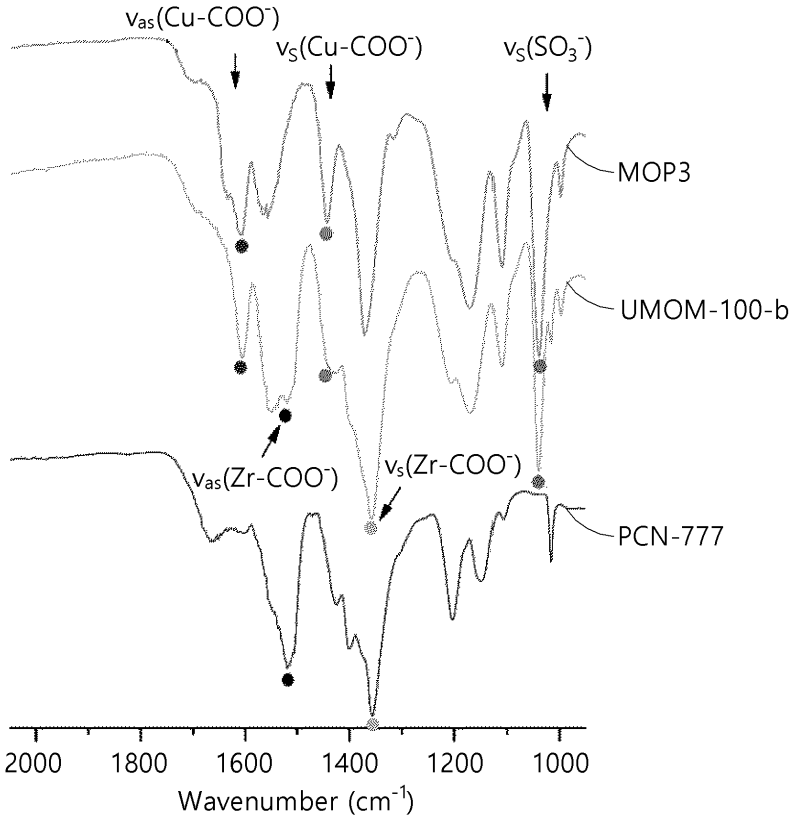
도면5



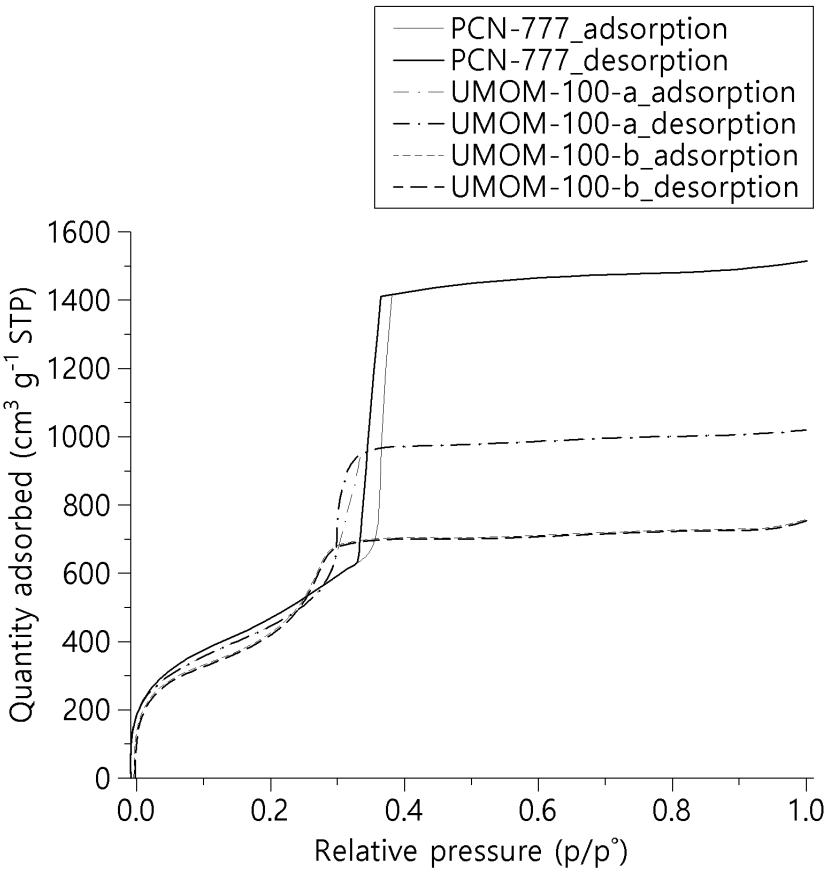
도면6a


UMOM-100-b experiment
UMOM-100-a experiment
PCN-777 experiment
PCN-777 simulation
5
10
15
20
2theta (deg)

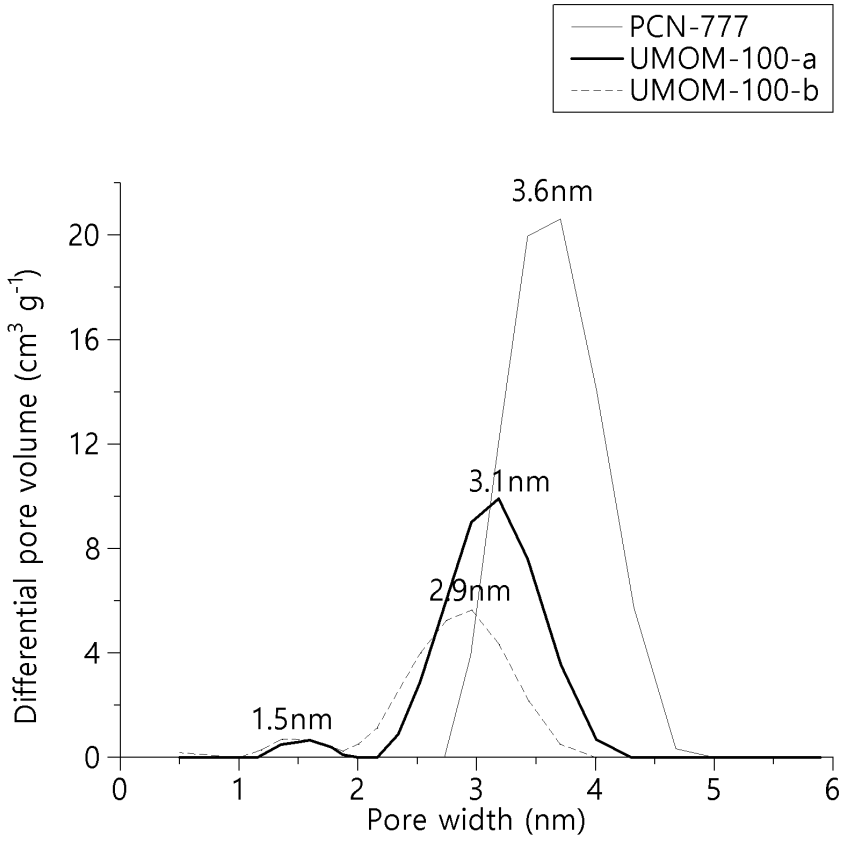
도면6b


v_{as}(Cu-COO$^-$)
v_S(Cu-COO$^-$)
v_S(SO_3^-)
MOP3
UMOM-100-b
v_{as}(Zr-COO$^-$)
v_s(Zr-COO$^-$)
PCN-777
2000
1800
1600
1400
1200
1000
Wavenumber (cm^{-1})

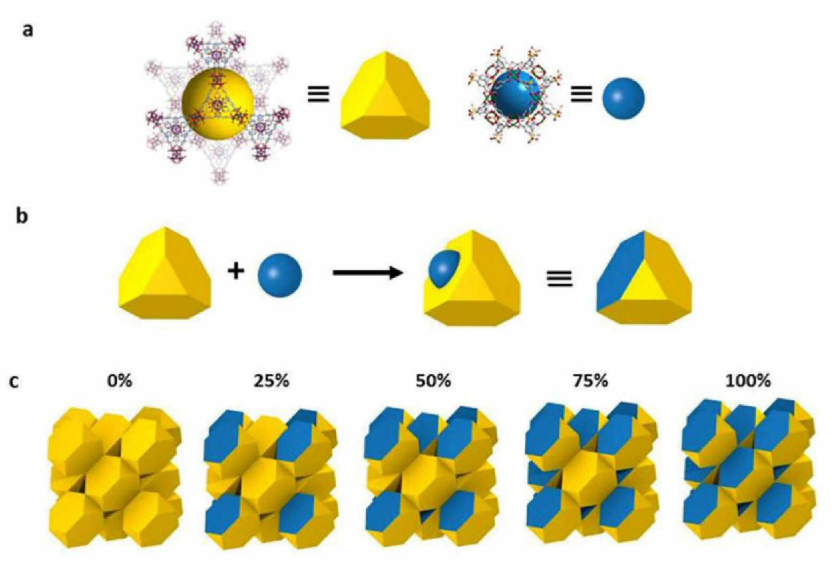
도면7a


PCN-777_adsorption
PCN-777_desorption
UMOM-100-a_adsorption
UMOM-100-a_desorption
UMOM-100-b_adsorption
UMOM-100-b_desorption
Quantity adsorbed (cm3 g-1 STP)
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative pressure (p/p°)

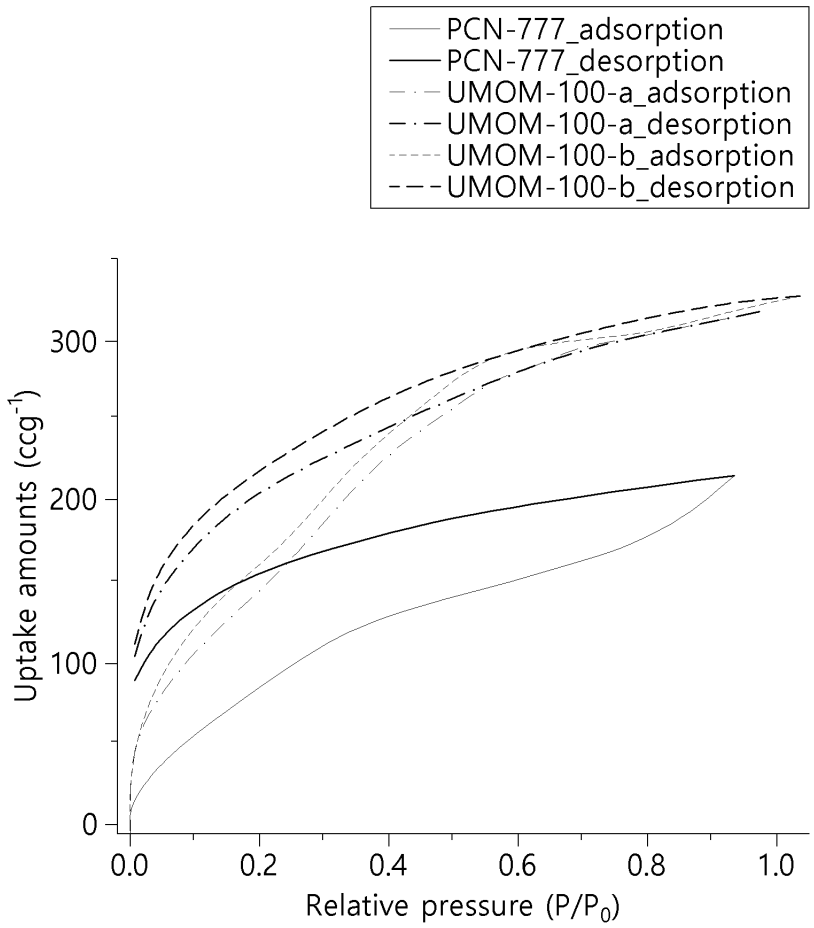
도면7b


PCN-777
UMOM-100-a
UMOM-100-b
3.6nm
3.1nm
2.9nm
1.5nm
Differential pore volume (cm3 g-1)
Pore width (nm)
0
4
8
12
16
20
0
1
2
3
4
5
6

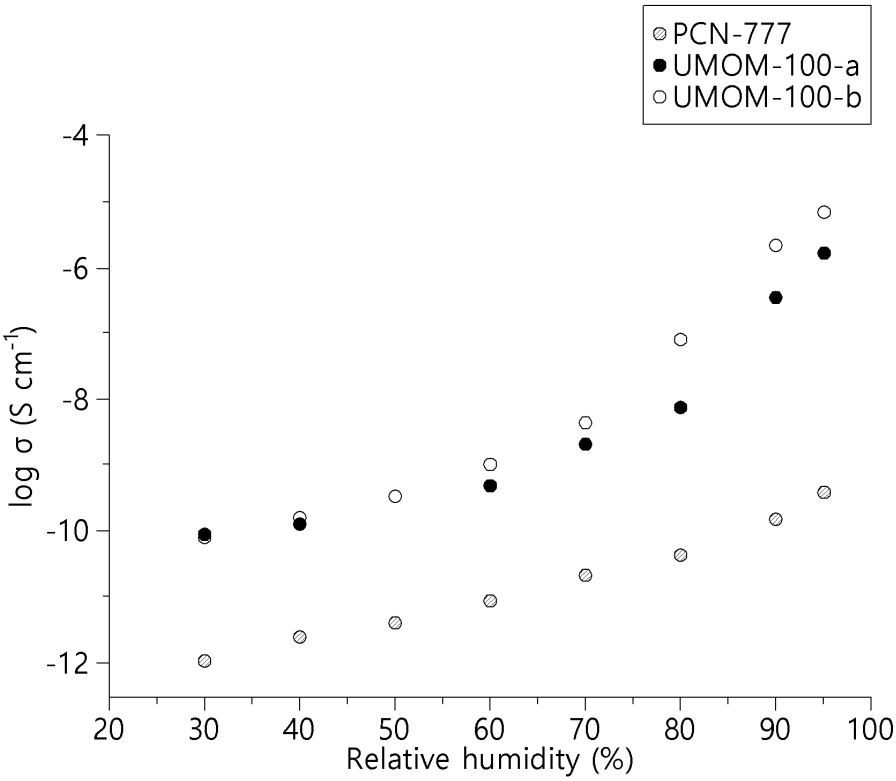
도면8


a
b
c
0%
25%
50%
75%
100%

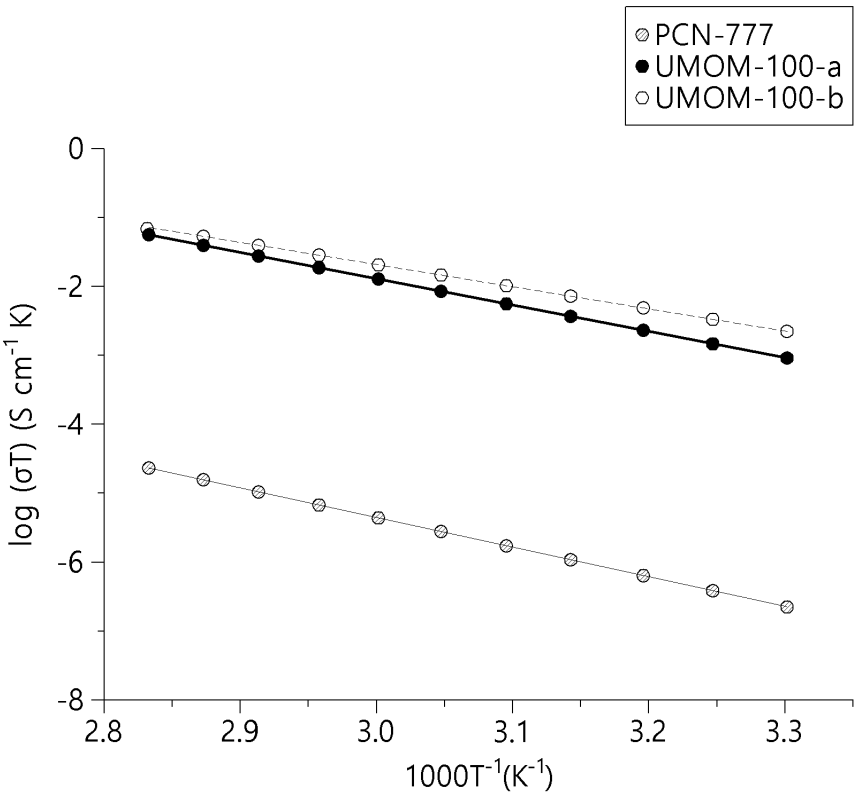
도면9a


PCN-777_adsorption
PCN-777_desorption
UMOM-100-a_adsorption
UMOM-100-a_desorption
UMOM-100-b_adsorption
UMOM-100-b_desorption
Uptake amounts (ccg-1)
300
200
100
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative pressure (P/P0)

도면9b


PCN-777
UMOM-100-a
UMOM-100-b
log σ (S cm-1)
-4
-6
-8
-10
-12
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Relative humidity (%)

도면9c


PCN-777
UMOM-100-a
UMOM-100-b
log (σT) (S cm-1 K)
0
-2
-4
-6
-8
2.8
2.9
3.0
3.1
3.2
3.3
1000T-1(K-1)

도면9d

