



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0080619
(43) 공개일자 2019년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/22 (2006.01) B01D 59/26 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/226 (2013.01)
B01D 59/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0183180
(22) 출원일자 2017년12월28일
심사청구일자 2017년12월28일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
경남과학기술대학교 산학협력단
경상남도 진주시 동진로 33 (칠암동)
(72) 발명자
문희리
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김진영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
오현철
경상남도 진주시 동진로 33, 에너지공학과 (칠암동, 경남과학기술대학교)
(74) 대리인
특허법인 무한

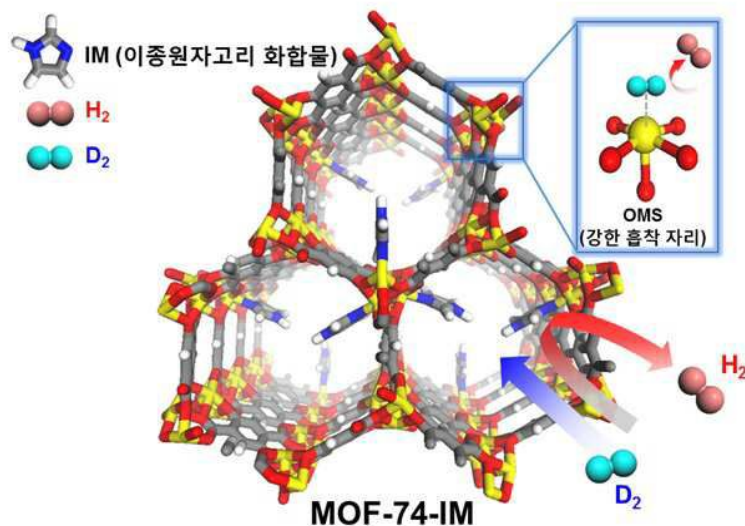
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 동위 원소 분리를 위한 금속-유기 골격체, 동위 원소 분리 시스템, 동위 원소 분리 방법 및 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 동위 원소 분리를 위한 금속-유기 골격체, 동위 원소 분리 시스템, 동위 원소 분리 방법 및 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 두 가지 이상의 양자체 효과에 의한 동위 원소 분리 기능을 갖는, 이중원자고리 화합물이 도입된 금속-유기 골격체, 동위 원소 분리 시스템, 동위 원소 분리 방법 및 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/3042 (2013.01)

B01J 20/3078 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711048290
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 다공성 플랫폼 기반 생체모방 촉매
기 여 율 1/3
주관기관 울산과학기술원
연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711053205
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구
연구과제명 나노세공체를 이용한 가벼운 기체 동위원소 분리 연구
기 여 율 1/3
주관기관 경남과학기술대학교 산학협력단
연구기간 2016.06.01 ~ 2019.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711048392
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 핵융합기초연구
연구과제명 비용 효율적 수소 동위원소 분리 연구
기 여 율 1/3
주관기관 경남과학기술대학교 산학협력단
연구기간 2016.03.04 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

두 가지 이상의 양자체 효과에 의한 동위 원소분리 기능을 갖는, 이중원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체는, 강한 흡착 자리 (open metal sites)를 갖는 금속-유기 골격체이며,

상기 금속은, Zn, Fe, Al, Mg, V, Ni, Mn, Co, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Hg, Sr, Ba, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb 및 Bi으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 이중원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체는, MOF-74(M)이며,

상기 M은, Zn, Fe, Al, Mg, V, Ni, Mn, Co, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Hg, Sr, Ba, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb 및 Bi으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 이중원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 이중원자고리화합물은, 상기 금속-유기 골격체에 대해 0.001 중량% 내지 50 중량%로 도입된 것인, 이중원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 이중원자고리화합물은, N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하고, 탄소수 1 내지 30인 고리화합물인 것인, 이중원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 이중원자고리화합물은, 치환 또는 비치환된 피롤, 피롤리딘, 피리딘, 비피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 피라졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 트리아졸, 테트라졸, 벤조트리아졸, 카바졸, 인돌리진, 피페리딘, 피페라진, 피리다진, 티아졸, 티아디아졸, 티오펜, 옥사졸, 이소옥사졸, 옥사다리아졸, 및 퓨란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 치환은, 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 5 내지 30의 방향족 치환기로 치환되는 것인, 이종원자고리 화합물이 도입된 금속-유기 골격체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 이종원자고리화합물은, 상기 금속-유기 골격체의 기공 내, 주변 또는 이 둘에 도입된 것인, 이종원자고리 화합물이 도입된 금속-유기 골격체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 동위 원소는, 산소의 동위 원소, 수소의 동위원소, 질소의 동위원소, 탄소의 동위 원소, 헬륨의 동위 원소 또는 우라늄의 동위 원소인 것인, 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체는, 동위 원소 중 가장 무거운 동위 원소의 선택비가 2 이상(가장 무거운 동위 원소/나머지 동위 원소)인 것인, 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체는, 중수소의 선택비가 6 이상(중수소/수소)인 것인, 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 양자체 효과는, 운동 양자체(KQS, kinetic quantum sieving effect) 효과 및 화학적 친화도 양자체(CAQS, chemical affinity quantum sieving effect) 효과인 것인, 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체.

청구항 12

제1항의 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체 중 1종 이상을 포함하는, 동위 원소 분리 시스템.

청구항 13

제12항의 동위 원소 분리 시스템과 동위 원소 혼합물을 접촉하는 단계; 및

상기 접촉하는 단계 이후에 상기 동위 원소 분리 시스템에 흡착된 동위 원소를 분리하는 단계;

를 포함하는,

동위 원소 분리 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 동위 원소 혼합물은, 산소의 동위 원소, 수소의 동위원소, 질소의 동위원소, 헬륨의 동위 원소 또는 우라늄의 동위 원소를 포함하는 것인, 동위 원소 분리 방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 동위 원소 혼합물은, 수소, 중수소 및 삼중 수소 중 2종 이상; 또는 헬륨, 헬륨-2, 헬륨-3, 헬륨-4, 헬륨-5, 헬륨-6, 헬륨-7, 헬륨-8 및 헬륨-9 중 2종 이상; 을 포함하는 것인, 동위 원소 분리 방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 접촉하는 단계는, 77 K이하의 극저온에서 수행되는 것인, 동위 원소 분리 방법.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 접촉하는 단계는, 상기 동위 원소 혼합물에서 가장 무거운 원소($M1 > M2$)가 나머지 동위 원소($M2$) 보다 먼저 동위 원소 분리 시스템 내에 확산되고, 강한 흡착자리(open metal sites)에 흡착되는 것인, 동위 원소 분리 방법.

청구항 18

금속-유기 골격체를 준비하는 단계; 및

상기 금속-유기 골격체와 이중원자고리화합물을 접촉시켜 이중원자고리화합물을 상기 금속-유기 골격체 내에 도입하는 단계;

를 포함하는,

제1항의 이중원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체 내에 도입하는 단계는, 상기 금속-유기 골격체와 이중원자고리화합물의 용액을 접촉시켜 이중원자고리화합물을 상기 금속-유기 골격체 내에 도입하는 것인, 이중원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체의 제조방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체 내에 도입하는 단계는, 이중원자고리화합물을 열처리하여 이중원자고리화합물을 상기 금속-유기 골격체 내에 도입하는 것인, 이중원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체의 제조방법.

청구항 21

제18항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체 내에 도입하는 단계는, 산소, 비활성 기체 또는 진공 분위기에서 50 ℃ 내지 350 ℃에서 열처리하여 이중원자고리화합물을 상기 금속-유기 골격체 내에 도입하는 것인, 이중원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 동위 원소 분리를 위한 금속-유기 골격체, 이를 이용한 동위 원소 분리 시스템 및 동위 원소 분리 방법 및 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 극저온증류 분리 방법(cryogenic distillation)은, 수소, 산소, 질소, 아르곤과 같은 벌크(Bulk)가스, 또는 토니지(Tonnage) 등의 산업가스, 탄화수소 업그레이딩, 반도체 및 디스플레이 공정과 같이 특수한 경우에 쓰이는 특수가스 등과 같은 다양한 분야에 적용되고 있다.

[0003] 고순도 중수소 (D)는, 동위원소 추적(isotope tracing), 중성자 산란(neutron scattering) 및 미래핵융합의 연료(future nuclear fusion reactors)로 사용되는 산업적 및 과학적 연구에서 대체할 수 없는 원료이며, 이러한 중요 물질의 공급을 위해서는, 비용 효율적이고, 대규모 분리기술이 필요하다. 그러나, 거의 동일한 물리 화학적 특성을 갖는 중수소 및 수소는 종래의 분자체 방법을 이용하여 동위 원소 혼합물로부터 중수소를 추출하는 것이 어렵다. 중수소 동위 원소를 정제하기 위한 분리 기술은, "Girdler sulfide process" 및 극저온증류 분리 방법과 같은 액체 수소 증류(liquid hydrogen distillation) 등이 이용되었으나, 기존의 극저온증류 분리 방법은 분리에 많은 에너지가 필요할 뿐만 아니라 분리 효율 (24 K에서 $S_{D2/H2} < 1.5$)이 매우 낮다.

[0004] 이를 해결하기 위해서 그래핀 또는 질화 붕소의 2차원 막(two-dimensional membrane)을 이용한 수소 이온 동위 원소의 분리 방법(Lozada-Hidalgo, M.; Hu, S.; Marshall, O.; Mishchenko, A.; Grigorenko, A. N.; Dryfe, R. A. W.; Radha, B.; Grigorieva, I. V.; Geim, A. K. Science 2016, 351, 68.)이 제시되었다. 상기 분리 방법은, 실온에서 수소 이온 (H^+)이 중수소 이온 (D^+)보다 10 배 더 빨리 2 차원 결정막을 통과하여 순수한 수소 가스를 생산하지만, 이는 산업적 관점에서, 보다 무거운 동위 원소를 주로 함유하는 제품의 생산의 요구를 만족시키지 못하며, 고순도 중수소를 직접 추출하기 위한 비용 및 에너지 효율적이고, 동위 원소의 높은 분리 효율을 갖는 시스템의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 두 가지 양자체 분리 효과를 구현하여 선택적으로 동위 원소 분리 기능을 갖는, 이중원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명은, 동위원소 혼합물의 분리 효율이 향상된 동위 원소 분리 시스템을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명은, 본 발명에 의한 동위 원소 분리 시스템을 이용한 동위 원소 분리 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명은, 본 발명에 의한 이중원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체 의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 하나의 양상은,
- [0011] 두 가지 이상의 양자체 효과에 의한 동위 원소분리 기능을 갖는, 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체에 관한 것이다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속-유기 골격체는, 강한 흡착 자리 (open metal sites)를 갖는 금속-유기 골격체이며, 상기 금속은, Zn, Fe, Al, Mg, V, Ni, Mn, Co, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Hg, Sr, Ba, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb 및 Bi으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속-유기 골격체는, MOF-74(M)이며, 상기 M은, Zn, Fe, Al, Mg, V, Ni, Mn, Co, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Hg, Sr, Ba, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb 및 Bi으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이종원자고리화합물은, 상기 금속-유기 골격체에 대해 0.001 중량% 내지 50 중량%로 도입된 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이종원자고리화합물은, N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하고, 탄소수 1 내지 30인 고리화합물인 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이종원자고리화합물은, 치환 또는 비치환된 피롤, 피롤리딘, 피리딘, 비피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 피라졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 트리아졸, 테트라졸, 벤조트리아졸, 카바졸, 인돌리진, 피페리딘, 피페라진, 피리다진, 티아졸, 티아디아졸, 티오펜, 옥사졸, 이소옥사졸, 옥사디아졸, 및 퓨란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하고, 상기 치환은, 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 5 내지 30의 방향족 치환기로 치환되는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이종원자고리화합물은, 상기 금속-유기 골격체의 기공 내, 주변 또는 이 둘에 도입된 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 동위 원소는, 산소의 동위 원소, 수소의 동위원소, 질소의 동위원소, 헬륨의 동위 원소 또는 우라늄의 동위 원소인 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체는, 동위 원소 중 가장 무거운 동위 원소의 선택비가 2 이상(가장 무거운 동위 원소/나머지 동위 원소)인 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체는, 중수소의 선택비가 6 이상(중수소/수소)인 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 양자체 효과는, 운동 양자체(KQS, kinetic quantum sieving effect) 효과 및 화학적 친화도 양자체(CAQS, chemical affinity quantum sieving effect) 효과인 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 양상은, 본 발명에 의한 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체 중 1종 이상을 포함하는 동위 원소 분리 시스템에 관한 것이다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 양상은, 본 발명에 의한 동위 원소 분리 시스템과 동위 원소 혼합물을 접촉하는 단계; 및 상기 접촉하는 단계 이후에 상기 동위 원소 분리 시스템에 흡착된 동위 원소를 분리하는 단계; 를 포함하는, 동위 원소 분리 방법에 관한 것이다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 동위 원소 혼합물은, 산소의 동위 원소, 수소의 동위원소, 질소의 동위원소, 헬륨의 동위 원소 또는 우라늄의 동위 원소를 포함하는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 동위 원소 혼합물은, 수소, 중수소 및 삼중 수소 중 2종 이상; 또는 헬륨, 헬륨-2, 헬륨-3, 헬륨-4, 헬륨-5, 헬륨-6, 헬륨-7, 헬륨-8 및 헬륨-9 중 2종 이상; 을 포함하는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 접촉하는 단계는, 77 K 이하의 극저온에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 접촉하는 단계는, 상기 동위 원소 혼합물에서 가장 무거운 원소(M1 > M2)가 나머지 동위 원소(M2) 보다 먼저 동위 원소 분리 시스템 내에 확산되고, 강한 흡착자리(open metal sites)에 흡

착되는 것일 수 있다.

- [0028] 본 발명의 또 다른 양상은,
- [0029] 금속-유기 골격체를 준비하는 단계; 및 상기 금속-유기 골격체와 이중원자고리화합물을 접촉시켜 이중원자고리화합물을 상기 금속-유기 골격체 내에 도입하는 단계; 를 포함하는, 이중원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속-유기 골격체 내에 도입하는 단계는, 상기 금속-유기 골격체와 이중원자고리화합물의 용액을 접촉시켜 이중원자고리화합물을 상기 금속-유기 골격체 내에 도입하는 것일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속-유기 골격체 내에 도입하는 단계는, 상기 금속-유기 골격체와 이중원자고리화합물을 혼합한 이후 열처리하여 이중원자고리화합물을 상기 금속-유기 골격체 내에 도입하는 것일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속-유기 골격체 내에 도입하는 단계는, 산소, 비활성 기체 또는 진공 분위기에서 50 ℃ 내지 350 ℃ 온도에서 열처리하여 이중원자고리화합물을 상기 금속-유기 골격체 내에 도입하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명은, 하나의 시스템 내에서 두 가지 양자체 분리 효과(quantum sieving effect)를 동시에 구현하여 분리 효율이 향상되고 특히 기존의 방법으로 분리가 어려운 동위원소 혼합물에서 고순도의 동위 원소(예를 들어, 무거운 동위 원소)를 분리할 수 있는, 동위 원소 분리 시스템 및 분리 기술을 제공할 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명의 동위 원소 분리 시스템 및 분리 기술은, 동위원소 분리 기술뿐만 아니라 다양한 화합물의 극저온중류 분리 기술에 적용할 수 있다.
- [0035] 본 발명은, 다공성 금속-유기 골격체의 후처리를 통하여 이중원자고리화합물을 도입하므로, 간단한 공정으로 동위 원소 분리 기능을 갖는 다공성 금속-유기 골격체를 제공하고, 이를 이용하여 동위 원소에 대한 비용 및 에너지 효율적이고 대규모의 동위 원소 분리 시스템 및 분리 기술을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 이중원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체의 구조를 예시적으로 나타낸 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 제조예의 MOF-74-ac 및 실시예 1 내지 3의 MOF-74-IMs의 FT-IR 및 UV-Vis-NIR을 나타낸 것으로, (a) FT-IR 스펙트럼, (b) diffuse reflectance UV-Vis-NIR 스펙트럼으로, 각 그래프에서, 샘플에 따라 색을 구분하여 MOF-74-ac (흑색), MOF-74-IM-10 (적색), MOF-74-IM-38 (파란색) 및 MOF-74-IM-70 (녹색)으로 나타내었다. 각 그래프는 MOF-74-IM-10, 40, 70에서 이미다졸 분자가 포함되어 있음을 명확히 보여준다.
- 도 3은, 본 발명의 제조예의 MOF-74-ac 및 실시예 1 내지 3의 MOF-74-IMs의 가스 흡착 등온선(Gas sorption isotherms)을 나타낸 것으로, 77 K에서의 N₂ 흡착 등온선을 (a) 선형 및 (b) 로그 스케일로 나타내었으며, 77 K에서의 H₂ 흡착 등온선을 (c) 선형 및 (d) 로그 스케일로 나타내었다. 각 그래프에서, 샘플에 따라 색을 구분하여 MOF-74-ac (흑색), MOF-74-IM-10 (적색), MOF-74-IM-38 (청색) 및 MOF-74-IM-70 (녹색)으로 나타내었으며, 채워지고 비워진 기호는 각각 흡착 및 탈착을 의미한다. 오른쪽 회색 그래프는, 로그 스케일 내의 흡착 등온선에서 낮은 압력 영역을 확대한 것이다.
- 도 4는, MOF-74-IM-10의 열 탈착 스펙트럼(Thermal desorption spectra)으로, 노출 온도 (T_{exp}) 25 K에서 MOF-74-IM-10 에 (a) 순수 H₂ (흑색, 채워진 동그라미) 및 D₂ (적색, 빈 동그라미) 및 (b) 1:1 D₂/H₂ 혼합기체를 일정 시간 노출 시킨 후 온도를 올리며 탈착되는 각 기체의 양을 측정한 것이다. 특히, 1:1 D₂/H₂ 혼합기체에 노출 시, 강한 흡착 자리에서는 H₂에 비하여 D₂가 우선적으로 흡착 될 수 있음을 명확하게 보여준다.
- 도 5는, 1:1 D₂/H₂ 동위 원소 혼합물에 대한 흡착 분리 성능을 노출 온도(T_{exp})에 따라 나타낸 것으로, (a) H₂에 대한 D₂의 선택성 및 (b) 강한 흡착 자리에서 D₂ 흡착량(대시) 및 약한 흡착 자리에서 D₂ 흡착량(점선), 전체 D₂ 흡착량(실선)을 나타내었다. 각 그래프에서, 샘플에 따라 색을 구분하여 MOF-74-ac (흑색), MOF-74-IM-10

(적색) 및 MOF-74-IM-38 (청색)으로 나타내었으며, 더 높은 노출 온도(Texp가 60 K 이상)에서, D₂ 흡착은 강한 흡착 자리에만 발생하는 것을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하 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 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 본 명세서에서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0038] 본 발명은, 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체는, 다공성 금속-유기 골격체 내에 이종원자고리화합물을 도입하여 기공의 크기를 조절하여, 두 가지 이상의 양자체 효과를 동시에 구현 할 수 있을 뿐만 아니라, 두 가지 양자체의 시너지 효과에 의한 동위원소의 분리 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 예로, 상기 금속-유기 골격체는, 강한 흡착자리 (open metal sites)를 가지는 금속-유기 골격체이고, 상기 금속은, 상기 금속(M)은, Zn, Fe, Al, Mg, V, Ni, Mn, Co, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Hg, Sr, Ba, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb 및 Bi으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 Fe, Zn, Cu, Co 및 Ni일 수 있다.
- [0040] 예를 들어, 상기 금속-유기 골격체는, MOF-74(M)일 수 있으며, 상기 M은, Zn, Fe, Al, Mg, V, Ni, Mn, Co, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Hg, Sr, Ba, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb 및 Bi으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 Fe, Zn, Cu, Co 및 Ni일 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 예로, 상기 이종원자고리화합물은, 상기 금속-유기 골격체에 도입(또는, 함침)되어 강한 흡착자리를 갖는 금속-유기 골격체, 예를 들어, MOF-74(M)의 기공 크기를 최적화하여 운동 양자체(kinetic quantum sieving effect, KQS) 효과를 강화시키고, 강한 흡착 자리에서 화학적 친화도 양자체(chemical affinity quantum sieving effect, CAQS) 효과를 나타낼 수 있다. 즉, 상기 이종원자고리화합물은, 상기 금속-유기 골격체의 채널 내에 더 가벼운 동위 원소의 확산을 막을 수 있는, 확산 장벽(kinetic diffusion barrier)로 작용하여 더 무거운 동위 원소를 선택적으로 분리하고, 금속-유기 골격체의 강한 흡착 자리는 더 무거운 동위 원소를 선택적으로 흡착할 수 있다.
- [0042] 예를 들어, 상기 이종원자고리화합물은, 상기 금속-유기 골격체의 기공 내, 주변 또는 이 둘에 도입될 수 있고, 바람직하게는 기공 내에 도입되어 배위 될 수 있다. 예를 들어, 상기 이종원자고리화합물은, 원하는 분리 대상에 따라 분자량, 도입되는 함량 등을 조절하여 원하는 동위 원소를 선택적으로 분리할 수 있다.
- [0043] 예를 들어, 상기 이종원자고리화합물은, 상기 금속-유기 골격체에 대해 0 초과 내지 90 중량%; 0 초과 내지 50 중량%; 또는 0.1 중량% 내지 40 중량%로 도입될 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 이종원자고리화합물의 배위 양을 최적화하여 확산 장벽에 의한 KQS 효과와 강한 흡착 자리에 의한 CAQS 효과의 시너지 효과를 유도하여 동위원소에 대한 선택도를 향상시킬 수 있다.
- [0044] 예를 들어, 상기 이종원자고리화합물은, N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하고, 탄소수 1 내지 30인 고리화합물일 수 있다.
- [0045] 예를 들어, 상기 이종원자고리화합물은, 치환 또는 비치환된 피롤, 피롤리딘, 피리딘, 비피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 피라졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 트리아졸, 테트라졸, 벤조트리아졸, 카바졸, 인돌리진, 피페리딘, 피페라진, 피리다진, 티아졸, 티아디아졸, 티오펜, 옥사졸, 이소옥사졸, 옥사다이아졸, 퓨란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하고, 바람직하게는 이미다졸, 및 피리미딘이다. 상기 치환은, 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 5 내지 30의 방향족 치환기로 치환될 수 있다.
- [0046] 예를 들어, 상기 이미다졸계 분자는, 이미다졸, 알킬-치환 이미다졸 및 방향족-치환 이미다졸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 여기서, 알킬은 탄소수 1 내지 20에서 선택되고, 방향족은 탄소수 5 내지 30에서 선택될 수 있다. 보다 구체적으로, 이미다졸, 1-메틸 이미다졸, 2-메틸 이미다졸, 2-에틸 이미다졸, 2-데실이미다졸, 2-헥틸이미다졸, 2-이소프로필이미다졸, 2-운데실 이미다졸, 2-헵탄데실 이미다졸, 2-에틸-4-메틸 이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸 이미다졸, 1-벤질-2-메틸 이미다졸, 1-벤질-2-페닐 이미다졸,

1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 2-페실-4,5-디하이드록시메틸이미다졸, 2-페실-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸, 2-페실-4-벤질-5-하이드록시메틸이미다졸, 4,4'-메틸렌-비스-(2-에틸-5-메틸이미다졸), 및 2-아미노에틸-2-메틸 이미다졸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 예로, 상기 동위 원소는, 본 발명에 의한 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체에 의해 분리 가능한 것이라면 제한 없이 적용될 수 있고, 예를 들어, 산소의 동위 원소, 수소의 동위원소, 질소의 동위 원소, 탄소의 동위 원소, 헬륨의 동위 원소 및 우라늄의 동위 원소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 수소, 중수소 및 삼중 수소 중 2종 이상; 또는 헬륨, 헬륨-2, 헬륨-3, 헬륨-4, 헬륨-5, 헬륨-6, 헬륨-7, 헬륨-8 및 헬륨-9 중 2종 이상; 을 포함할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 예로, 상기 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체는, 양자체 효과, 예를 들어, 운동 양자체(kinetic quantum sieving effect, KQS) 효과 및 화학적 친화도 양자체(chemical affinity quantum sieving effect, CAQS) 효과를 동시에 구현 및 이 둘의 시너지 효과에 의해 동위 원소를 선택적으로 분리할 수 있다. 예를 들어, 이러한 효과는 도 1을 참조하여 설명한다. 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체(MOF-74-IM)의 구조를 예시적으로 나타낸 것이다. 도 1에서 기체와 강하게 흡착 할 수 있는 강한 흡착 자리를 갖는 MOF-74에 의한 CAQS를 높이고, 이종원자고리화합물에 의해 KQS 효과를 향상시킬 수 있다. 즉, 이종원자고리화합물의 도입에 의해 다공성 금속-유기골격체의 기공의 크기를 조절하여, 극저온에서 무거운 동위원소(예를 들어, 중수소)가 더 빨리 금속-유기골격체의 내부로 확산하고(KQS), 상기 금속-유기 골격체 내의 무거운 동위원소를 더 잘 흡착할 수 있는 강한 흡착 자리에 의해서 무거운 동위 원소가 흡착(CAQS)되어 무거운 동위 원소를 선택적으로 고효율로 분리할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 예로, 상기 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체는, 동위 원소 중 가장 무거운 동위 원소의 선택비가 2 이상(가장 무거운 동위 원소/나머지 동위 원소); 5 이상; 10 이상; 20 이상; 100 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체는, 중수소의 선택비가 6 이상(중수소/수소); 10 이상; 20 이상; 100 이상인 것일 수 있다.

[0050] 본 발명은, 동위 원소 분리 시스템에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 동위 원소 분리 시스템은, 두 양자체 효과를 한 시스템에 내에 구현하여 이들의 시너지 효과에 의해서 동위 원소 혼합물을 높은 효율로 분리할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 예로, 상기 동위 원소 분리 시스템은, 본 발명에 의한 상기 이종원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0052] 본 발명은, 동위 원소 분리 방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 동위 원소 분리 시스템은, 본 발명에 의한 동위 원소 분리 시스템과 동위 원소 혼합물을 접촉하는 단계; 및 상기 접촉하는 단계 이후에 상기 동위 원소 분리 시스템에 흡착된 동위 원소를 분리하는 단계; 를 포함할 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 예로, 상기 동위 원소 혼합물은, 산소의 동위 원소, 수소의 동위원소, 질소의 동위원소, 탄소의 동위 원소, 헬륨의 동위 원소 및 우라늄의 동위 원소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 수소 및 헬륨 동위원소이다.

[0054] 예를 들어, 상기 동위 원소 혼합물은, 수소, 중수소 및 삼중 수소 중 2종 이상; 또는 헬륨, 헬륨-2, 헬륨-3, 헬륨-4, 헬륨-5, 헬륨-6, 헬륨-7, 헬륨-8 및 헬륨-9 중 2종 이상; 을 포함할 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 예로, 상기 접촉하는 단계는, 실온에서 동위 원소 분리 시스템과 동위 원소 혼합물을 접촉한 이후 극저온으로 온도를 하강시켜 동위 원소 혼합물에서 분리 공정을 진행할 수 있다. 예를 들어, 상기 극저온은, 77 K 이하 일 수 있다.

[0056] 예를 들어, 상기 접촉하는 단계는, 동위 원소의 무게에 따라 두 양자체 효과에 의해서 선택적으로 분리되는 것으로, 상기 동위 원소 혼합물(M1 및 M2의 혼합물)에서 가장 무거운 원소(M1 > M2)가 나머지 동위 원소(M2) 보다 먼저 동위 원소 분리 시스템 내에 이동되어 선택적으로 분리되고, 가장 무거운 원소(M1)은 이종원자고리화합물에 의해 좁아진 기공 내에서 강한 흡착자리(open metal sites)에 다시 한번 선택적으로 흡착되어 동위 원소 혼합물에서 가장 무거운 원소(M1)를 선택적으로 분리할 수 있다. 또한, 선택적으로 분리되는 동위 원소는, 이종원자고리화합물의 분자량, 함량, 온도 등에 따라 조절할 수 있다.

[0057] 예를 들어, 상기 접촉하는 단계는, 1 분 이상; 3 분 내지 5 시간; 3 분 내지 3 시간일 수 있다.

- [0058] 본 발명의 일 예로, 상기 접촉하는 단계 이후에 상기 동위 원소 분리 시스템에 흡착된 동위 원소를 분리하는 단계는, 동위 원소 혼합물에서 동위 원소 분리 시스템을 분리한 이후 온도 등을 이용하여 흡착된 동위 원소를 탈착시켜 고순도의 동위 원소를 획득할 수 있다.
- [0059] 본 발명은, 본 발명에 의한 상기 이중원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이중원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체의 제조방법은, 다공성 금속-유기 골격체에 간단한 후처리 공정으로 상기 이중원자고리화합물을 도입할 수 있으므로, 동위 원소 분리 시스템 및 분리 공정에 대한 비용 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이중원자고리화합물이 도입된 금속-유기 골격체의 제조방법은, 금속-유기 골격체를 준비하는 단계; 및 상기 금속-유기 골격체와 이중원자고리화합물을 접촉시켜 이중원자고리화합물을 상기 금속-유기 골격체 내에 도입하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 예로, 상기 금속-유기 골격체를 준비하는 단계에서 상기 금속-유기 골격체의 비표면적은, $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 바람직하게는 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $4000 \text{ m}^2/\text{g}$, 더 바람직하게는 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.
- [0062] 예를 들어, 상기 금속-유기 골격체의 기공 직경은, $3 \text{ \AA}$ 이상; $3 \text{ \AA}$ 내지 $30 \text{ \AA}$ 일 수 있고, 바람직하게는 $3 \text{ \AA}$ 내지 $15 \text{ \AA}$ 일 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 예로, 상기 금속-유기 골격체 내에 도입하는 단계는, 상기 금속-유기 골격체와 이중원자고리화합물의 용액을 접촉시켜 이중원자고리화합물을 상기 금속-유기 골격체 내에 확산시켜 배워시킬 수 있다.
- [0064] 예를 들어, 상온 내지 $350 \text{ }^\circ\text{C}$; 또는 상온 $^\circ\text{C}$ 내지 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도에서 상기 금속-유기 골격체와 이중원자고리화합물의 용액을 혼합하고 이중원자고리화합물을 도입할 수 있다.
- [0065] 예를 들어, 상기 용액은, 이중원자고리화합물을 용해시킬 수 있는 용매를 포함할 수 있으며, 예를 들어, 물, 탄소 수 1 내지 4의 알콜, 탄소 수 1 내지 12의 알케인, 탄소 수 2 내지 10의 에터, 톨루엔, 벤젠, 자일렌, 디클로로메탄 및 클로로벤젠으로 이루어진 군에서 선택된 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0066] 예를 들어, 상기 이중원자고리화합물은, 상기 이중원자고리화합물의 용액 중 $0.001 \text{ 중량\%}$ 이상; $1 \text{ 중량\%}$ 내지 $80 \text{ 중량\%}$; 또는 $1 \text{ 중량\%}$ 내지 $50 \text{ 중량\%}$ 로 포함될 수 있다.
- [0067] 본 발명의 다른 예로, 상기 금속-유기 골격체 내에 도입하는 단계는, 상기 금속-유기 골격체와 이중원자고리화합물을 혼합한 이후 열처리하여 이중원자고리화합물을 상기 금속-유기 골격체 내에 열 확산시켜 도입시킬 수 있다.
- [0068] 예를 들어, 상기 금속-유기 골격체 내에 도입하는 단계는, 산소, 비활성 기체, 또는 진공 분위기에서 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 내지 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 온도에서 열처리하여 용융된 이중원자고리화합물이 열 확산으로 상기 금속-유기 골격체 내에 도입되어 배워질 수 있다.
- [0069] 제조예
- [0070] 2,5-디옥시도-1,4 벤젠디카르복실산(2,5-Dioxido-1,4benzenedicarboxylic acid, H4dobdc) 및 MOF-74-Ni는 "Cadot, S.; Veyre, L.; Luneau, D.; Farrusseng, D.; Quadrelli, E.A. J. Mater. Chem. A 2014, 2, 17757"를 참조하여 제조하였다. 제조된 MOF-74-Ni는 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 및 진공 상태에서 5 시간 동안 열처리하여 활성화하였다(이후, MOF-74-ac로 칭함).
- [0071] 실시예 1: MOF-74-IM-10의 제조
- [0072] Ar-채워진 글로브 박스 내에서, 제조예의 MOF-74-ac (0.100 g , 0.640 mmol based on Ni^{2+})의 노란색 파우더는 일정한 속도로 anhydrous DCM (8.00 mL) 내에 분산되고, 이미다졸 용액 (2.00 mL imidazole in DCM)이 첨가되었다. 이미다졸의 농도는 $3.20 \times 10^{-2} \text{ M}$ 이다. 상온(room temperature)에서 15 시간 동안 교반한 이후, 녹색빛의 고체 생성물은 원심분리로 분리하고, Ar-채워진 글로브 박스 내에서 건조되었다. 다음으로 5 시간 동안 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 다시 건조하였다.
- [0073] Anal. calcd. for MOF-74-IM-10 [$\text{Ni}_2(\text{dobdc})(\text{IM})0.2(\text{H}_2\text{O})1.3$] ($\text{Ni}_2\text{C}_8.6\text{H}_5.4\text{N}_0.4\text{O}_7.3$): C, 29.60; H, 1.56; N, 1.61%; Found: C, 30.00; H, 1.52; N, 1.59%. FT-IR (ATR, cm^{-1}): $\nu_{\text{N-H}}(\text{imidazole}) = 3434$, $\nu_{\text{C-H}}(\text{imidazole})$

= 3150, $\nu_{\text{O-C=O}}$ (carboxylate, asym) = 1552(s), $\nu_{\text{O-C=O}}$ (carboxylate, sym) = 1415(s), $\nu_{\text{C-O}}$ = 1235(s), $\delta_{\text{C-H}}$ (imidazole) = 1058, $\delta_{\text{C-H}}$ (imidazole) = 729.

[0074] 실시예 2

[0075] 이미다졸의 농도는 1.28×10^{-1} M를 적용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 MOF-74IM-38를 제조하였다.

[0076] Anal. calcd. for MOF-74-IM-38, [Ni₂(dobdc)(IM)_{0.76}(H₂O)_{0.60}] (Ni₂C_{10.28}H_{6.24}N_{1.52}O_{6.6}): C, 33.01; H, 1.68; N, 5.69%; Found: C, 33.52; H, 1.73; N, 5.65%. FT-IR (ATR, cm⁻¹): $\nu_{\text{N-H}}$ (imidazole) = 3430, $\nu_{\text{C-H}}$ (imidazole) = 3146, $\nu_{\text{O-C=O}}$ (carboxylate, asym) = 1552(s), $\nu_{\text{O-C=O}}$ (carboxylate, sym) = 1411(s), $\nu_{\text{C-O}}$ = 1239(s), $\delta_{\text{C-H}}$ (imidazole) = 1058, $\delta_{\text{C-H}}$ (imidazole) = 741.

[0077] 실시예 3

[0078] 이미다졸의 농도는 2.24×10^{-1} M를 적용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 MOF-74-IM-70를 제조하였다.

[0079] Anal. calcd. for MOF-74-IM-70, [Ni₂(dobdc)(IM)_{1.4}(H₂O)_{0.5}] (Ni₂C_{12.28}H_{8.62}N_{2.80}O_{6.5}): C, 35.24; H, 2.08; N, 9.43%; Found: C, 35.00; H, 2.17; N, 9.42%. FT-IR(ATR, cm⁻¹): $\nu_{\text{N-H}}$ (imidazole) = 3426, $\nu_{\text{C-H}}$ (imidazole) = 3140, $\nu_{\text{O-C=O}}$ (carboxylate, asym) = 1556(s), $\nu_{\text{O-C=O}}$ (carboxylate, sym) = 1411(s), $\nu_{\text{C-O}}$ = 1238(s), $\delta_{\text{C-H}}$ (imidazole) = 1061, $\delta_{\text{C-H}}$ (imidazole) = 739.

[0080] 각 원소 분석은 공기에서 실시하였다.

[0081] 시험예 1

[0082] FT-IR 및 UV-Vis-NIR의 측정

[0083] FT-IR 및 UV-Vis-NIR을 측정하여 도 2에 나타내었다. 도 2에서 UV-vis-NIR 및 FT-IR 스펙트럼에 의해서 Ni²⁺ 중심에 이미다졸 분자가 도입된 것을 확인할 수 있다.

[0084] 시험예 2

[0085] 가스 흡착 등온선(Gas sorption isotherms)의 측정

[0086] 제조예의 MOF-74-ac 및 실시예 1 내지 3의 MOF-74-IMs는 77 K에서 N₂ 흡수 및 탈착을 측정하여 도 3에 나타내었다. BET(Brunauer-Emmett-Telle) 표면은 MOF-74-ac 1406 m² g⁻¹에 비하여 MOF-74-IM-10(1094 m² g⁻¹) 및 MOF-74-IM-38 (425 m² g⁻¹)로 감소하였고, 이는 이미다졸의 농도가 증가할 수록 감소한 것이고, 여전히 마이크로포어(microporous)를 유지한다. 이미다졸 분자로 Ni²⁺ OMSs를 70 % 로딩한 후 표면적은 비다공성 특성으로 51 m² g⁻¹로 감소하고, 이는 MOF-74-IM-70의 기공이 대부분 이미다졸 분자에 의해 차단되고, N₂ 분자가 접근할 수 없다. N₂ 흡착 연구와 함께 77 K에서의 H₂ 흡착 실험을 통해 D₂/H₂ 분리 가능성을 확인하였다. N₂ 및 H₂ 가스의 경우, MOF-74-ac는 큰 채널 직경 (~ 1.1 nm) 때문에 확산을 제한하지 않으므로 완전히 가역성 등온선(reversible isotherms)을 나타낸다. 반면에, MOF-74-IM-10 및 MOF-74-IM-38은, 배워된 이미다졸의 함량의 증가로 인하여 큰 히스테리시스 루프(hysteresis loop)를 나타내고, 이를 통해, 느리 확산 속도(diffusion kinetics)를 예측할 수 있다. 또한, MOF74-ac와 MOF-74-IM-10 사이의 N₂ BET 표면적에서 22 % 차이에도 불구하고, 이들은, 각각 10.5 및 10.0 mmol g⁻¹와 같이, 유사한 H₂ 흡수율을 갖는데, 이는 이미다졸 배위에 의해 변형된 기공(apertures)의 크기가 H₂ 분자보다 크고 N₂ 분자 보다 작아서, H₂의 선택적 접근성을 생성한다. 추가적으로, 도 3에 나타내지 않았으나, H₂ 및 D₂ 가스 다양한 노출 온도에서 얻어진 흡착 등온선 (25 K, 40 K, 60 K 및 77 K)에서, MOF-74-IM-10 및 MOF-74-IM-38은 히스테리시스 루프를 생성하고, 이는, 전체 측정 온도 범위에 걸쳐 QQS 효과를 의미하는 확산 장벽(diffusion barrier)이 존재함을 나타낸다.

[0087] 이에, 본 발명에 의한 MOF-74-IM는, 이미다졸 분자의 도입에 의해 MOF-74 내에 효과적으로 동역학 확산 장벽

(kinetic diffusion barrier)을 형성하고 이는 D_2/H_2 분리에 적용 가능한 물질인 것을 의미한다.

[0088] 시험예 3

[0089] 열 탈착 스펙트럼(Thermal desorption spectra, TDS)의 측정

[0090] 실시예 1의 MOF-74-IM-10에서 MOF-74-Ni의 흡수 위치 및 H_2 및 D_2 흡수 거동을 확인하기 위해서 TDS 를 "Teufel, J.; Oh, H.; Hirscher, M.; Wahiduzzaman, M.; Zhechkov, L.; Kuc, A.; Heine, T.; Denysenko, D.; Volkmer, D. Adv. Mater. 2013, 25, 635" 및 "Oh, H.; Savchenko, I.; Mavrandonakis, A.; Heine, T.; Hirscher, M. ACS nano 2014, 8, 761."에 따라 측정하고, DFT(Density Functional Theory)은, VAS(Vienna abinitio Simulation Package)에 의해 계산하였다.

[0091] MOF-74-IM-10는 상온에서 10 mbar의 순수 D_2 또는 H_2 에 노출시키고, T_{exp} , 25 K (target exposure temperature)까지 급냉하고, 3 min 노출 이후에, 샘플 챔버는 배기시키고 20 K 이하로 신속하게 냉각하였다. 0.1 Ks^{-1} 의 가열 램프가 적용되고, TDS 스펙트럼은 20 내지 120 K에서 측정되었다. 그 결과는 도 4a에 나타내었다. 도 4a에서 H_2 및 D_2 의 스펙트럼은 3개의 탈착 최고치를 나타낸다. 잘 알려진 중성자 분말 회절 결과(neutron powder diffraction)와 함께, 3개의 피크가 3개의 에너지적으로 다른 흡착 사이트, 즉 약한 흡착 자리 I, 약한 흡착 자리 II 및 강한 흡착 자리 III에서 흡착된다. D_2 및 H_2 에서, 3 개의 탈착 최고치는 상이한 온도 변화에서 나타난다. H_2 (32 K)와 D_2 (34 K)에서 약한 흡착 자리 I의 탈착에 해당하는 피크가 나타나고, H_2 (41 K)와 D_2 (45 K)에서 약한 흡착 자리 II의 탈착에 해당하는 피크가 나타났다. 강한 흡착 자리 III에서는 H_2 (78 K)와 D_2 (85 K)에서 탈착 피크가 나타났으며, 두 기체 간의 높은 탈착 피크 차이(7 K)는 강한 흡착 자리 III에서 H_2 및 D_2 의 흡착 엔탈피가 크게 차이 남을 의미한다. 즉, 이는 수소보다 중수소를 더 세게 흡착 할 수 있는, 강력한 CAQS 효과로 해석할 수 있다.

[0092] 각 탈착 피크의 온도를 고려하여, 약한 흡착 자리(weak binding site, WBS)로 약한 흡착 자리 I 및 II를 정의하고, 강한 흡착 자리(strong binding site, SBS)로 강한 흡착 자리 III을 정의할 수 있다. H_2 보다 D_2 에 대한 강한 흡착 자리의 선호도는 H_2 및 D_2 의 동위원소 혼합 기체에서 획득한 TDS 스펙트럼에서 명확하게 나타난다. 도 4b에 나타낸 바와 같이, 강한 흡착 자리 III은 $T_{exp} = 25 \text{ K}$ 에서 H_2 대비 D_2 의 선택적 흡착을 나타낸다. 추가적으로 도 4b에는 나타나지 않았지만, T_{exp} 가 25에서 77 K로 증가하여도, D_2 흡착은 여전히 강한 흡착 자리 III에서 우세하게 발생하고, 높은 온도에서 효율적인 동위 원소 분리를 유도한다.

[0093] 추가적으로, 1 : 1 동위 원소 혼합물의 사용으로 MOF-74-ac 및 MOF-74-IM-38의 실험 결과에서도 강한 흡착 자리 III의 존재가 명확하게 드러나며, 이러한 흡착 자리에서 H_2 보다 D_2 의 우세한 흡착을 확인할 수 있다. 이는 강한 CAQS 효과를 의미한다. 하지만, 강한 흡착 자리 III은 이미다졸 함유량이 증가함에 따라 감소되며, 이는 CAQS 효과를 감소시킨다. 따라서 최적화 시스템에서 이미다졸의 양은 KQS와 CAQS 효과가 시너지를 내기 위해 중요한 요소이다.

[0094] 시험예 4

[0095] MOF-74-IM의 동위 원소 분리 성능

[0096] TDS와 함께 MOF-74-ac 및 MOF-74-IM의 D_2/H_2 선택도를 측정하였다. 제조에 및 실시예의 MOF-74-ac 및 MOF-74-IM은, 다양한 노출 온도 ($T_{exp} = 25, 40, 60$ 및 77 K)에서 등물량 D_2/H_2 동위 원소 혼합물에 노출되었고, MOF-74-ac, MOF-74IM-10 및 MOF-74-IM-38의 전체 선택도 (S_{D_2/H_2}) 및 흡착된 D_2 의 양은, 도 5에 나타내었다.

[0097] TDS 내의 탈착 곡선의 면적은, 탈착 가스의 양에 비례하므로, 이러한 면적의 비율은 직접적으로 H_2 에 대한 D_2 의 선택도를 반영한다. 추가적으로, 먼저 타겟 노출 온도에서 모든 샘플은 가스 혼합물에 일정 시간 노출 된 후, 챔버 내의 흡착되지 못한 가스는 가열 램프 적용 이전에 배기되기 때문에, 획득된 값은, 샘플 내에 흡착된 가스들로부터 기인하며, 이는 약한 결합 자리 및/또는 강한 결합 자리의 D_2/H_2 선택성을 직접적으로 나타내는 지표이다.

[0098] MOF-74-ac의 경우, 선택도는 $S_{D_2/H_2} = 7$ ($T_{exp}, 25 \text{ K}$)이고, $S_{D_2/H_2} = 19$ ($T_{exp}, 77 \text{ K}$)로 노출 온도에 따라 선형적

으로 증가되었다. 특히 노출 온도가 약 60 K 이상에서는, 수소 동위원소는 강한 흡착 자리에만 흡착될 수 있고, 이러한 강한 흡착 자리 III에는 중수소에 의해 우선적으로 채워지므로 높은 선택도를 나타낼 수 있다. 낮은 T_{exp} (60 K 이하)에서는 수소 동위 원소가 약한 흡착 자리와 강한 흡착 자리 모두에 흡착되기 때문에 CAQS 효과가 약해져 전체적인 선택성이 떨어진다.

[0099] 한편, MOF-74-IM-10 및 MOF-74-IM-38은 $T_{exp} = 60$ K 기준으로 다른 선택도 현상을 보인다. 60 K 이하에서 MOF-74-IM-10 및 MOF-74-IM-38가 유사한 선택도를 가지지만, 60 K 이상에서는 강한 흡착 자리 III에서만 가스 흡착이 일어나기 때문에 MOF-74-IM-10 및 MOF-74-IM-38의 선택도는 큰 차이를 보인다.

[0100] 온도가 증가함에 따라, MOF-74-IM-10의 선택도는, MOF-74-ac에 비하여 크게 향상되어 77K의 T_{exp} 에서 $SD_2/H_2 = 26$ 이고, 반면에, MOF-74-IM-38의 선택도는 77 K의 T_{exp} 에서 $SD_2/H_2 = 5$ 로 급격하게 감소된다. MOF-74-IM-10의 선택성이 크게 향상된 것은 KQS와 CAQS의 시너지 효과에 기인한다. 소량 (10 %)의 이미다졸의 결합에 의한 확산 장벽의 도입은, 흡착 사이트(sorption site)에 D_2 의 접근성을 증가시킬 수 있는, H_2 및 D_2 간에 확산 속도 차이를 증폭시킨다(KQS 효과). 더욱이, MOF-74-IM-10 채널 내의 강한 흡착 자리 III의 상대적으로 높은 밀도는 CAQS 효과에 의한 D_2 흡착의 선택도를 증가시킨다.

[0101] 추가적으로, 도 5에는 나타나지 않았지만, KQS 효과를 유도하는 제한적 확산은, 이미다졸 함량이 높은 샘플에서 더욱 명확하게 확인할 수 있다. 노출 온도 60 K 과 77 K에서, MOF74-IM-38의 혼합 가스 노출 시간을 120 분에서 3 분으로 줄이면, 가스가 확산 할 수 있는 시간이 더 짧아져 샘플 내로 확산된 H_2 대비 D_2 의 비율이 높아지기 때문에 선택도(D_2/H_2)를 증가시킬 수 있다. 이는 일반적으로 KQS 효과를 보인다고 알려진 20-60 K 보다 높은 온도에서도 충분한 동역학 확산 효과가 존재하는 것으로 해석된다.

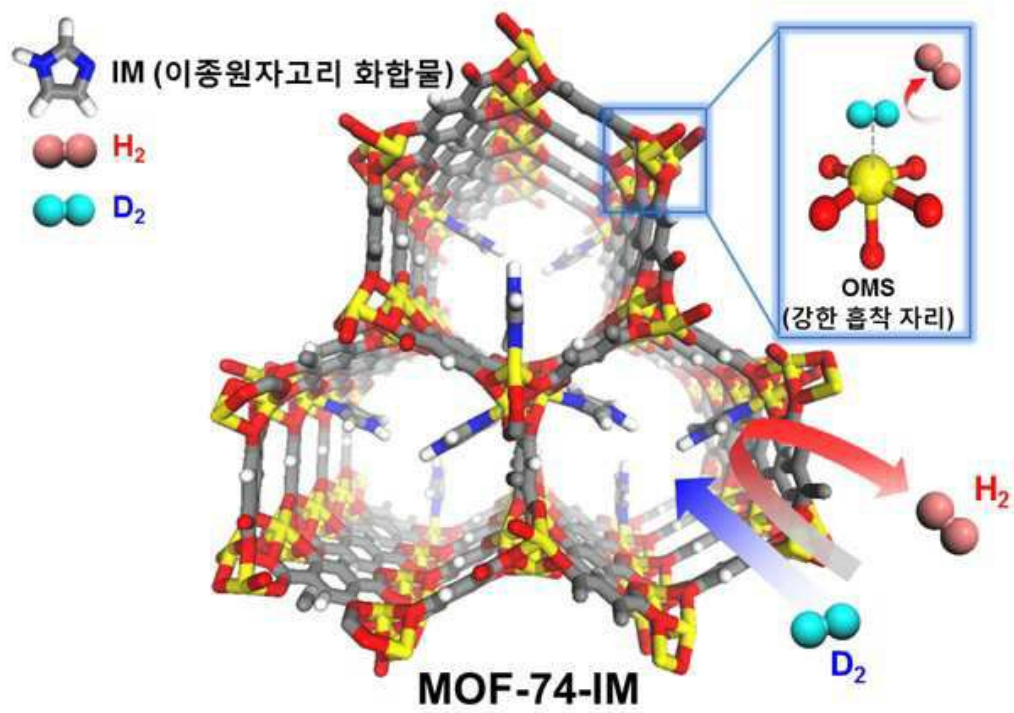
[0102] MOF-74-IM의 채널에서 더 무거운 동위 원소의 확산은 더 가벼운 동위 원소의 확산보다 더 에너지적으로 유리하고, 이미다졸은 H_2 와 D_2 사이의 확산 에너지 차이를 증가시키는데 유용하지만, 이미다졸의 양을 증가시키면 높은 D_2 선택도를 유도하는 강한 흡착 자리 III의 감소로 인한 CAQS 효과를 감소시킬 수 있다(MOF-74-IM-38 도 5). 이것은 선택성 및 흡착된 D_2 의 양 모두에 대해 최적의 이미다졸 양이 고려되어야 함을 나타내며, 이미다졸의 양 조절을 통해 최적의 분리능을 나타내는 MOF-74-IM-10를 이용하여 액체 질소 온도에서 분리 실험을 통해 얻은 선택도($S_{D_2/H_2} = 26$)는 기존의 보고된 여러 다공성 흡수체 중 가장 높은 선택도를 보인 CPO-27-Co ($S_{D_2/H_2} = 11.8$) 보다 월등하게 높은 수치일 뿐만 아니라, D_2 분리량 또한 2.8 mmol/g 이라는 높은 값을 나타낸다.

[0103] 본 발명은, 하나의 시스템 내에서 두 개의 양자체 효과(quantum-sieving effects)를 구현함으로써, MOF-74의 기공 내부에 효율적으로 동위원소, 예를 들어, 중수소를 분리 및 저장할 수 있는, 이미다졸계 분자가 도입된 MOF-74를 제공할 수 있다. 상기 이미다졸계 분자가 도입된 MOF-74는, 기공 크기를 최적화하고, 내부 결합 에너지를 증가시킬 수 있는 구조를 형성하고, 삼중 수소(tritium) 및 중수소(deuterium)의 혼합물, 또는 헬륨 동위 원소 혼합물 등과 같은 다양한 동위 원소 가스 혼합물의 분리 공정에 적용될 수 있다.

[0104] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

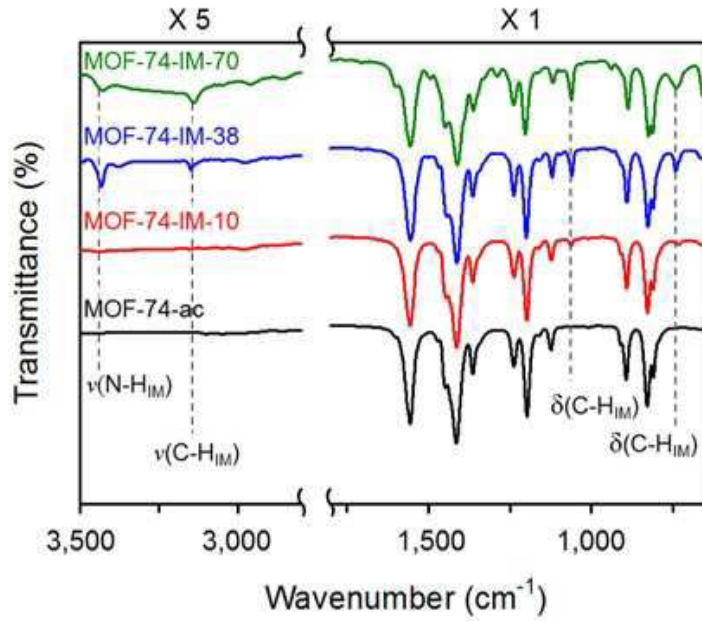
도면

도면1

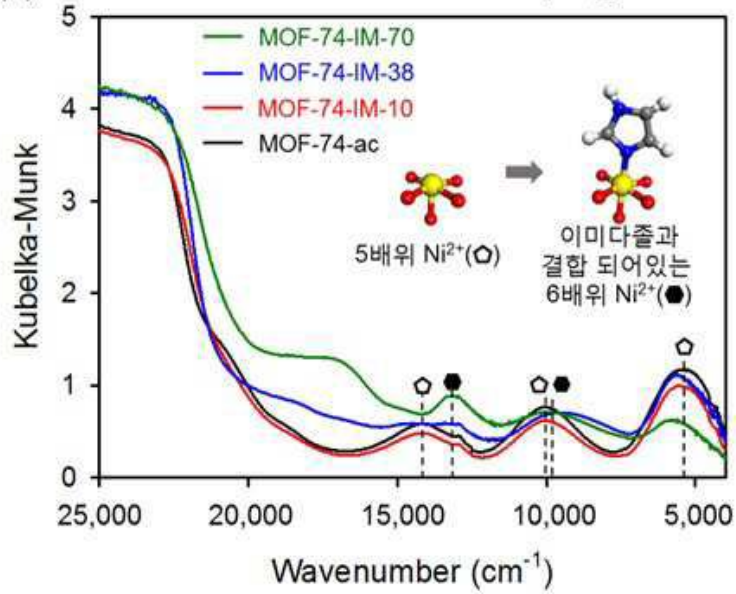


도면2

(a) FT-IR 스펙트럼

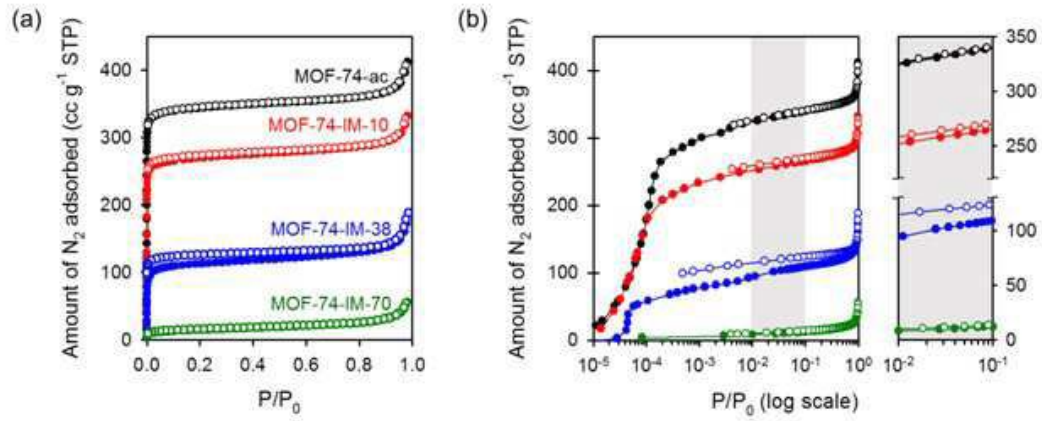


(b) Diffuse reflectance UV-Vis-NIR 스펙트럼

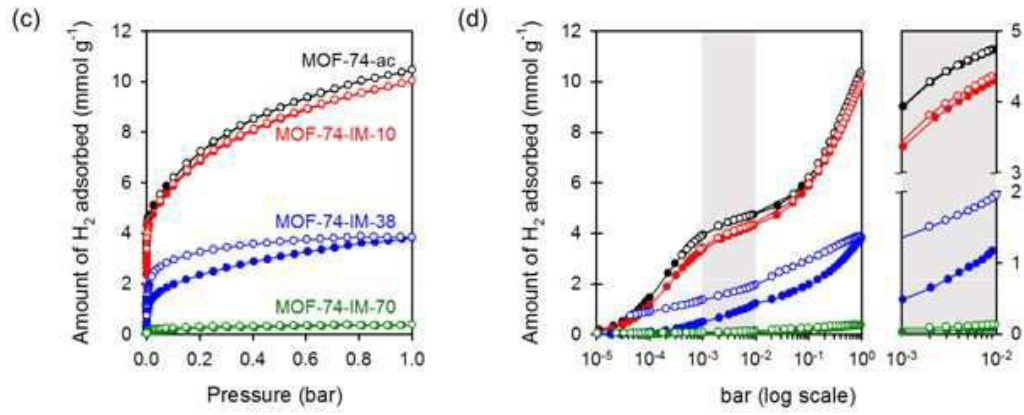


도면3

N₂ 흡착 등온선 (77 K)

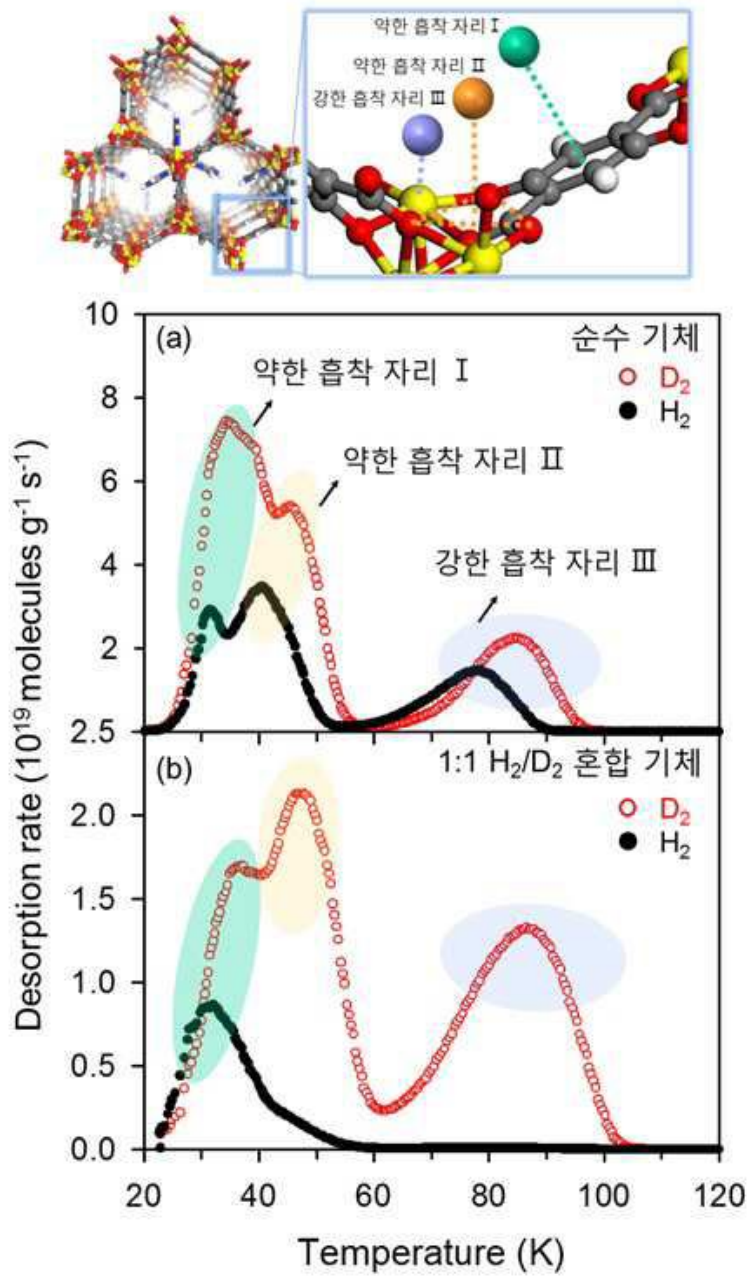


H₂ 흡착 등온선 (77 K)



도면4

MOF-74-IM-10 의 열 탈착 스펙트럼 (Thermal desorption spectra)



도면5

1:1 D₂/H₂ 동위원소 혼합물에서, 노출 온도 (T_{exp})에 따른 각 샘플의 D₂ 분리 성능 측정

