



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0021899
(43) 공개일자 2012년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/32 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)
F24F 3/14 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0080977
 (22) 출원일자 2010년08월20일
 심사청구일자 2010년08월20일

(71) 출원인
한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
장종산
 대전광역시 중구 수침로 138, 유등마을아파트 10
 3동 204호 (태평동)
황영규
 대전광역시 유성구 가정로 65, 110동 1108호 (신
 성동, 대림두레아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리어나

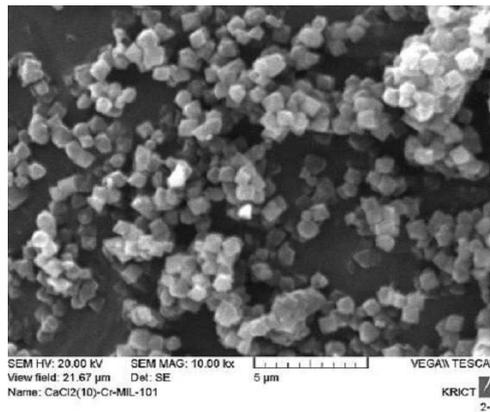
전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 발명의 명칭 **다공성 유무기 혼성체, 그의 제조 방법, 그를 포함하는 흡착제 및 그의 응용**

(57) 요약

본 발명은 다공성 유무기 혼성체, 그의 제조 방법, 그를 포함하는 흡착제 및 그의 응용에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

황동원

경기도 안양시 만안구 양화로147번길 7, 동원베네
스트A 102-403 (박달동)

이우황

대전광역시 중구 목동로22번길 16, 더? 107동
1505호 (목동)

서유경

부산광역시 북구 금곡동 810 금곡주공 801-1306

윤지웅

서울특별시 관악구 신림2동 98-322 성도빌라 301호

이종민

대전광역시 유성구 신성남로 85, 204호 (신성동)

이지선

부산광역시 부산진구 백양관문로 10, 주공아파트
307동 1201호 (당감동)

장인태

대전광역시 유성구 장동 신성로 19 한국화학연구원
창조관 209호

특허청구의 범위

청구항 1

다공성 유무기 혼성체에 이온성 화합물 또는 극성 화합물을 담지시키는 단계를 포함하는 결정성의 다공성 유무기 혼성체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어, 상기 다공성 유무기 혼성체는 하기의 단계를 포함하여 제조되는, 결정성의 다공성 유무기 혼성체의 제조 방법:

하나 이상의 무기 금속 전구체, 하나 이상의 리간드로 작용할 수 있는 유기화합물 및 용매를 함유하는 반응물 혼합액을 제조하는 단계 (단계 1);

상기 반응물 혼합액으로부터 반응을 통하여 다공성 유무기 혼성체를 형성하는 단계 (단계 2);

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 이온성 화합물 또는 극성 화합물은 흡습성 또는 흡착능을 갖는 무기염인, 결정성의 다공성 유무기 혼성체의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 흡습성 또는 흡착능을 갖는 무기염은, 무기염 1 g 당 물 0.01 g 이상을 흡착시킬 수 있는, 결정성의 다공성 유무기 혼성체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 극성 화합물은 실란화합물, 아미노산, 카르복실산, 아민, 알코올, 티올, 아미드 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는, 결정성의 다공성 유무기 혼성체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 이온성 화합물은 알칼리금속염, 알칼리토금속염, 폴리옥소메탈레이트(polyoxometalate), 이온성 액체 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는, 결정성의 다공성 유무기 혼성체의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

알칼리금속염은 Li, Na, K, Rb 및 Cs 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는, 다공성 유무기 혼성체의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

알칼리토금속염은 Mg, Ca, Sr 및 Ba 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는, 다공성 유무기 혼성체의 제조방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 이온성 액체는, 암모늄(ammonium), 포스포늄(phosphonium), 설포늄(sulphonium), 피롤리디늄(pyrrolidinium), 이미다졸륨(imidazolium), 티아졸륨(thiazolium), 피리듐(pyridium), 트리아졸륨(triazolium)의 염 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는, 결정성의 다공성 유무기 혼성체의 제조 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 폴리옥소메탈레이트는, 케긴 구조(Keggin structure)의 음이온으로서 $[(XM_{12}O_{40})^{n-}]$, $n= 1\sim 10$; $X=P, Si, H, Ga, Ge, V, Cr, Me$ 또는 Fe ; $M=W, Mo, Co$ 중에서 하나 이상], 린드크비스트 구조(Lindqvist structure)의 음이온으로서 $[(M_6O_{19})^{n-}]$, $n= 1\sim 10$; $M= W, Mo, Ta, V$ 또는 W], 앤더슨-에반스 구조(Anderson-Evans structure)의 음이온으로서 $[(M_x(OH)_6M_6O_{18})^{n-}]$, $n= 1\sim 10$; $M_x= Cr, Ni, Fe, Mn$; $M= Mo, W$] 또는 $[(M_4(H_2O)_4(P_2W_{15}O_{56})_2)^{n-}]$, $n= 1\sim 10$; $M= Cu, Zn, Ni, Mn$ 에서 선택되는 1종 이상의 전이금속 또는 전이금속 클러스터], 또는 더슨-웰스 구조(Dawson-Wells structure)의 물질로서 $(P_2W_{15}O_{56})_2$ 를 포함하는, 결정성의 다공성 유무기 혼성체의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 유무기 혼성체에 대한 이온성 화합물 또는 극성 화합물의 중량비가 다공성 유무기 혼성체 100 중량부에 대해 0.1 내지 200 중량부인, 결정성의 다공성 유무기 혼성체의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 결정성의 다공성 유무기 혼성체.

청구항 13

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되고, 상기 결정성의 다공성 유무기 혼성체가 분말, 박막, 멤브레인, 펠렛, 볼, 폼(foam), 슬러리, 페이스트, 페인트, 하니컴(honeycomb), 비드, 메쉬, 섬유, 골판지(corrugated sheet), 로터(rotor) 또는 허니컴 로터의 형태로 제조되는, 결정성의 다공성 유무기 혼성체.

청구항 14

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되고, 상기 결정성의 다공성 유무기 혼성체가 1 내지 10 mm 크기의 펠렛, 압출 성형체 또는 구(球)형태 또는 분무 건조법(spray drying)에 의한 1-500 μ m 크기의 과립 형태로 제조되는, 결정성의 다공성 유무기 혼성체.

청구항 15

하기 단계를 포함하는 유무기 혼성체-무기물 복합체의 제조 방법:

제 1 항에 있어서, 제조된 결정성의 다공성 유무기 혼성체에 추가로 무기물 보조제를 일정비율 담지하거나 또는 혼합하는, 유무기 혼성체-무기물 복합체의 제조 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 무기물 보조제는 실리카, 알루미늄, 메조세공체, 제올라이트, 보헤마이트, 층상구조화합물, 클레이(clay), 카본, 그래파이트, 그래핀 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는, 유무기 혼성체-무기물 복합체의 제조 방법.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 유무기 혼성체-무기물 복합체에 대한 무기물 보조제의 중량비가 유무기 혼성체 100 중량부에 대해 0.1 내지 200 중량부인, 유무기 혼성체-무기물 복합체의 제조 방법.

청구항 18

제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 유무기 혼성체-무기물 복합체.

청구항 19

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되는 결정성의 다공성 유무기 혼성체, 제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되는 유무기 혼성체-무기물 복합체, 또는 이들의 조합을 포함하는, 수분 흡착제.

청구항 20

하기를 포함하는 공기 처리 장치:

외부로부터 공기가 흡입되는 흡기 통로,

흡착제를 포함하며, 흡기 통로를 통해 흡입된 공기로부터 수분을 제거하는 제습부,

상기 제습부의 흡착제를 재생시키는 재생 수단, 및

수분이 제거된 공기를 외부로 배출하는 배기 통로,

여기서, 상기 흡착제는 제 19 항의 수분 흡착제임.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 재생 수단이, 공기 처리 장치의 외부 공기 및/또는 공기 처리 장치 내에서의 순환 공기를 도입하는 재생 통로, 및 상기 재생 통로와 연결되는 가열부를 포함하고,

상기 제습부가, 흡기 통로를 통해 공급되는 공기가 통과하는 영역인 흡착 영역, 및 재생 통로를 통해 공급되는 공기가 통과하는 영역인 재생 영역을 포함하고,

상기 가열부가 재생 통로를 통해 이동되는 공기를 가열하여 상기 제습부의 재생 영역에 공급함으로써, 제습부의 흡착제에 흡착된 수분을 탈착시키는, 공기 처리 장치.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 배기 통로와 상기 재생 통로의 공기 사이에서 열교환을 실시하는 열교환부를 추가로 포함하는, 공기 처리 장치.

청구항 23

피건조물을 상온 건조방식으로 건조하기 위한 하기를 포함하는 건조 시스템;

상기 피건조물이 있는 건조실;

증발기에서 흡입한 냉매를 공급받아 응축시키는 응축기;

상기 응축기를 통과한 냉매와 건조실에서 회수된 환기를 열교환시켜 냉풍건조하는 증발기;

상기 증발기와 응축기 사이에 설치되며, 상기 증발기를 통과한 냉풍건조공기를 건조공기로 만드는 데시칸트건조기 흡착부와 상기 응축기의 응축열로 가열된 재생공기가 재생열원으로 공급되는 탈착부를 갖는 데시칸트건조기; 및

상기 재생공기로 하여 외기공기와 재생배기를 열교환하여 배기열을 회수하는 열교환기;

여기서, 상기 데시칸트 건조기의 흡착부 또는 탈착부는 제 19 항의 수분 흡착제를 포함한다.

청구항 24

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되는 결정성의 다공성 유무기 혼성체, 제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되는 유무기 혼성체-무기물 복합체, 또는 이들의 조합을 포함하고, 휘발성유기화합물 (VOCs), 새집증후군을 일으키는 포름알데히드, 아세트알데히드, 타르, 니트로소아민류 및 폴리사이클릭아로마틱하이드로카본류로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 증기상 또는 입자상 물질의 흡착을 위해 사용되는, 흡착제.

청구항 25

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되는 결정성의 다공성 유무기 혼성체, 제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되는 유무기 혼성체-무기물 복합체, 또는 이들의 조합을 포함하고, 유기 용매, 유기화합물 또는 반도체용 화학물질 중의 수분의 흡착을 위해 사용되는, 흡착제.

청구항 26

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되는 결정성의 다공성 유무기 혼성체, 제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되는 유무기 혼성체-무기물 복합체, 또는 이들의 조합을 포함하는, 히트펌프.

청구항 27

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되는 결정성의 다공성 유무기 혼성체, 제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되는 유무기 혼성체-무기물 복합체, 또는 이들의 조합을 포함하는, 제습기.

청구항 28

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되는 결정성의 다공성 유무기 혼성체, 제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되는 유무기 혼성체-무기물 복합체, 또는 이들의 조합을 포함하는, 건조기.

청구항 29

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되는 결정성의 다공성 유무기 혼성체, 제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되는 유무기 혼성체-무기물 복합체, 또는 이들의 조합을 게터 (getter)로서 포함하는, 유기 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 다공성 유무기 혼성체, 그의 제조 방법, 그를 포함하는 흡착제 및 그의 응용에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 다공성 유무기 혼성체는 일반적으로 "다공성 배위고분자 (porous coordination polymers)" 라고도 하며 [Angew. Chem. Intl. Ed., 43, 2334, 2004], 또는 "금속-유기 골격체 (metal-organic frameworks)" 라고도 한다 [Chem. Soc. Rev., 32, 276, 2003]. 상기 다공성 유무기 혼성체는 분자배위결합과 재료과학의 접목에 의해 최근에 새롭게 발전하기 시작하였으며, 상기 다공성 유무기 혼성체는 고표면적과 분자크기 또는 나노크기의 세공을 갖고 있어 흡착제, 기체 저장 물질, 센서, 멤브레인, 기능성 박막, 약물전달 물질, 촉매 및 촉매 담체 등에 사용될 뿐만 아니라, 세공크기보다 작은 게스트 분자를 포집하거나 세공을 이용하여 분자들의 크기에 따라 분자들을 분리하는데 사용될 수 있기 때문에 최근에 활발히 연구되어 왔다.

[0003] 특히, 다공성 유무기 혼성체는 중심금속 이온이 유기 리간드와 결합하여 형성된 다공성의 유무기 고분자 화합물

로 정의될 수 있으며, 골격 구조내에 유기물과 무기물을 모두 포함하고 분자크기 또는 나노크기의 세공구조를 갖는 결정성 화합물을 의미한다. 다공성 유무기 혼성체는 결정성 골격에 극성의 금속이온 및 카르복실산 산소 음이온을 함유하는 동시에 비극성의 방향족 화합물 그룹이 공존하고 있기 때문에 친수성과 소수성을 동시에 지닐 수 있다.

[0004] 상기와 같은 다공성 유무기 혼성체를 제조하는데 있어서, 용매열 합성법을 주로 사용하나, 수열안정성을 증가시키기 위해 산을 첨가하는 단계를 포함하는 수열합성법을 사용하기도 한다. 상기 수열합성에 의하여 제조된 대표적인 다공성 유무기 혼성체로는 화학식이 $Cr_3O(H_2O)_2F[C_6H_3-(CO_2)_3]_2 \cdot nH_2O$ ($n \sim 14.5$), $Fe_3O(H_2O)_2F[C_6H_3-(CO_2)_3]_2 \cdot nH_2O$ ($n \sim 14.5$), $Cr_3F(H_2O)_2O[C_6H_4(CO_2)_2]_3 \cdot nH_2O$ ($n \sim 25$) 인 다공성 유무기 혼성체가 보고되었다 [Science 23, 2040, 2005; Chemical Communication 2820, 2007, Accounts of Chemical Research, 38, 217, 2005].

[0005] 한편, 수분을 용이하게 흡착 및 탈착시키는 흡착제는 다양한 용도를 갖고 있다. 예를 들면, 제습기에서 저온에서 수분을 흡착한 후 고온으로 가열하면 탈착되는 특성을 갖는 흡착제를 활용할 수 있다. 또한, 냉?난방기에 흡착제를 활용하면 난방시에는 낮은 온도의 실외의 습기를 흡착한 후 실내로 유입하여 고온의 실내에서 탈착하여 가습기 역할을 대신할 수도 있고 냉방 시에는 낮은 온도의 실내의 습기를 흡착하여 높은 온도의 실외에서 탈착하여 실외로 보낼 수도 있어 쾌적한 실내 분위기를 얻을 수 있다. 이러한 냉?난방기 시스템은 에너지 효율면에서 유리한 친환경 기술로서 주목받고 있고, 미국 에너지국(US-Department of Energy)에 따르면 이러한 냉?난방시스템은 연간 11,720만 MWh 의 에너지 소비 및 6백만 톤의 이산화탄소 배출량을 줄일 수 있다 [Desiccant Cooling: State of Art Assessment. October 1992, Ahmed Pasaran 등. NREL]. 상기 냉?난방기 시스템은 작동 원리가 단순하고, 제조하는데 많은 비용이 들지 않아, \$320억 규모의 세계 냉?난방기 시장에서 중요한 위치를 차지할 것으로 예상된다. 상기 냉?난방기 시스템 개념을 적용한 에어컨 및 습도조절기가 미국 등록특허 6978635, 6959875, 6675601 등에 제안되어 있지만, 이러한 장치에 사용된 흡착제에 대해 자세한 언급은 없으며 실리카 겔, 제올라이트, 이온 교환수지를 사용한다고만 언급되어 있거나 흡착제를 사용한다고만 되어 있다. 또한, 이러한 흡착제의 경우, 흡착량이 낮을 뿐만 아니라 탈착에도 100 °C 이상의 고온이 요구되는 등 운전비용의 상승 원인이 된다.

[0006] 이러한 흡착제로서, 현재까지 실내공간내의 존재하는 유기화합물을 제거할 수 있는 흡착제로는 활성탄 및 소수성 제올라이트를 주로 사용하였다. 또한 수분의 흡착 소재로 제올라이트, 메조포러스 및 클레이등의 무기계 다공성소재가 주로 보고되어 있다 (Microporous and Mesoporous Materials 114 (2008) 1-6). 활성탄은 미세동공이 발달되어 비표면적이 매우 크고, 비극성 분자에 대한 흡착력이 강하여 배기가스 제거, 냄새제거 및 탈색 효과가 우수한 반면, 제올라이트는 3 내지 10 Å 정도의 세공직경을 갖는 친수성 흡착제로서 일산화탄소, 이산화탄소 및 수분 흡착특성이 강한 특성을 갖는다. 하지만 휘발성 유기화합물의 흡착력을 높이기 위해 소수성 흡착제를 사용하기 때문에 물이 포함된 휘발성 유기화합물을 효과적으로 흡착하여 제거하는데 한계가 있다. 따라서 극성의 물과 비극성의 유기화합물을 동시에 제거할 수 있는 흡착제의 개발이 하나의 중요한 과제가 되고 있다. 한편, 한국등록특허 806586은 저온에서의 흡착 및 탈착을 할 수 있는 다공성 유무기 혼성체를 제공하고 있지만, 표면적이 1,000 m² 이상, 세공부피 1.0 mL/g 이상으로 결정화해야 하기 때문에 추가 정제공정에 의한 제조 공정비용이 매우 높아지는 단점이 있었다. 또한, 상기 흡착제는 상대습도가 높은 경우에는 충분한 흡착 능력을 발휘하지만, 상대습도가 낮은 경우에는 흡착능력이 떨어지는 단점이 있었다.

[0007] 한편, 미국화학회지 (J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 2776-2777)에 따르면 본 특허와 유사한 물질형태인 ISE-1 {[Ni₃(μ₃-btc)₂(μ₄-btre)₂(μ-H₂O)₂]}·22H₂O (benzene-1,3,5-tricarboxylate (btc), 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)ethane (btre)) 를 히트펌프용 흡착제로 응용한 예가 보고되었다. 하지만 상기의 다공성유무기 혼성체는 매우 고가이고, 제조공정이 복잡한 리간드를 사용하는 단점이 있었다. 또한, 95°C 이하의 저온 열원을 이용한 히트펌프용 흡착제로 응용하기에는 수분의 흡?탈착량 차이가 상대적으로 적은 단점이 있었다.

[0008] WO 2004/113227 에는 제올라이트를 포함하는 흡착제 및 이를 포함하는 제습 장치 및 히트 펌프 등이 기술되어 있다. 수분 흡착제를 적용하는 제습기, 건조기, 히트펌프 등 시스템에서 효율을 높이는 방법은 시스템 최적화하는 방법 또는 운전조건을 최적화하는 방법이 있다. 그러나, 상기 방법들은 시스템의 효율을 높이는 근본적인 해결방안은 될 수 없으며, 저온에서 탈착 재생이 가능하고, 높은 흡착량과 흡착속도를 갖는 혁신적 수분 흡착제를 개발하는 것이 필요하다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 이온성 화합물 또는 극성 화합물이 다공성 유무기 혼성체에 담지되는 경우, 그 결정성을

유지하면서, 담지되지 않은 경우에 비해 상대습도가 낮은 경우에 수분 흡착량이 증대되고, 초기 흡착 속도가 빨라졌으며, 특정한 경우 저온에서의 탈착 속도가 향상됨을 확인하였다. 따라서, 상기 다공성 유무기 혼성체는 수분 흡착제, 수분 흡착제를 포함하는 공기 처리 장치, 건조시스템, 히트펌프 및 건조제, 하수처리용 흡착제/건조제, 냉동기용 흡착제, 가습기용 흡착제, 순수제조 및 얼음제조 장치용 흡착제, 유기발광소자의 게터(getter) 등으로 응용이 가능하다는 점을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 이온성 화합물 또는 극성 화합물이 담지된 결정성의 다공성 유무기 혼성체를 효과적으로 제조하는 방법, 및 그에 의해 제조되는 결정성의 다공성 유무기 혼성체를 제공하는데 있다. 또한, 상기 결정성의 다공성 유무기 혼성체를 포함하는 흡착제는 낮은 상대습도에서도 흡착량이 우수하고, 초기 흡착 속도가 빠르다는 점을 이용하여, 수분 흡착제, 수분 흡착제를 포함하는 공기 처리 장치, 건조시스템, 히트펌프, 제습기, 및 건조기, 하수처리용 흡착제/건조제, 냉동기용 흡착제, 가습기용 흡착제, 순수제조 및 얼음제조 장치용 흡착제, 유기 용매, 유기화합물 및 반도체용 화학물질의 수분흡착제, 냉방 및 공기건조용 흡착제, 유기발광소자의 게터 및 촉매 등으로 응용이 가능하고, 또한 휘발성유기화합물 제거에도 유용하다.

과제의 해결 수단

[0011] 목적을 달성하기 위하여, 다공성 유무기 혼성체에 이온성 화합물 또는 극성 화합물을 담지시키는 단계를 포함하는 결정성의 다공성 유무기 혼성체의 제조 방법, 상기 제조 방법에 의해 제조된 결정성의 유무기 혼성체, 상기 결정성의 다공성 유무기 혼성체를 포함하는 흡착제 및 상기 수분 흡착제를 포함하는 장치 등을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따르면, 다공성 유무기 혼성체에 이온성 화합물 또는 극성 화합물을 담지시킴으로써, 상대습도가 낮은 조건에서 우수한 흡착성을 보이며, 또한 상대습도가 높은 조건에서 초기의 흡착속도가 기존의 다공성 유무기 혼성체에 비해 우수한 결정성의 다공성 유무기 혼성체를 제공할 수 있다. 특히, 본 발명의 결정성의 다공성 유무기 혼성체를 수분 흡착제로서 사용하는 경우, 저온에서도 수분 흡?탈착이 용이하고, 기상 및 액상 화합물에 대하여 흡?탈착 특성이 우수하다는 점을 이용하여 수분 흡착제, 수분 흡착제를 포함하는 공기 처리 장치, 건조시스템, 히트펌프, 제습기 및 건조기, 하수처리용 흡착제/건조제, 냉동기용 흡착제, 가습기용 흡착제, 순수제조 및 얼음제조 장치용 흡착제, 유기 용매, 유기화합물 및 반도체용 화학물질의 수분흡착제, 냉방 및 공기건조용 흡착제, 유기발광소자의 게터 및 촉매로도 응용이 가능하다. 또한 결정성의 다공성 유무기 혼성체를 실내공간내의 존재하는 미량의 실내오염 물질 등을 제거를 위한 촉매 및 흡착제로서 사용하는 경우 특정유해물질을 효과적으로 제거할 수 있어 새집증후군 방지, 각종 유해물질 제거에 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1 은 한 예시적인 태양에 따른 CaCl₂/Fe-BTC 분말의 전자 현미경 분석 결과이다.
- 도 2 는 한 예시적인 태양에 따른 30 중량부의 CaCl₂ 를 Fe-BTC 에 담지 전?후의 XRD(X-ray Diffraction) 분석 결과이다.
- 도 3 은 한 예시적인 태양에 따른 Fe-BTC, 30중량부 CaCl₂/Fe-BTC 및 SAPO-34 의 압력 변화에 따른 수분 흡탈착량 변화 측정 결과이다.
- 도 4 는 한 예시적인 태양에 따른 Cr-BDC, 30중량부 CaCl₂/Cr-BDC 및 SAPO-34의 압력 변화에 따른 수분 흡탈착량 변화 측정 결과이다.
- 도 5 는 한 예시적인 태양에 따른 P/P0=0.65 에서, Fe-BTC 및 20, 30 중량부 CaCl₂/Fe-BTC 의 시간에 따른 수분 흡착량 측정 결과이다.
- 도 6 은 한 예시적인 태양에 따른 30중량부 CaCl₂/Cr-BDC 및 30중량부 CaCl₂/Fe-BTC DHK Silica gel, NaA, NaY, Li-LSX 및 ISE-1 의 실험 조건에 따른 수분 탈착량 측정 결과이다.

도 7 은 한 예시적인 태양에 따른 Fe-BTC 및 CaCl₂/Fe-BTC (30 중량부 CaCl₂) 및 SAPO-34 와 상업용 흡착제인 Silica gel(Sigma-aldrich) 및 NaX(PQ) 를 사용하여 승온 온도(30℃)에 따른 수분 탈착 속도측정 결과이다.

도 8 은 한 예시적인 태양에 따른 Fe-BTC 및 CaCl₂/Fe-BTC (30중량부 CaCl₂) 및 SAPO-34 와 상업용 흡착제인 Silica gel(Sigma-aldrich) 및 NaX(PQ) 를 사용하여 승온 온도(60℃)에 따른 수분 탈착 속도측정 결과이다.

도 9 는 한 예시적인 실시태양에 따른 공기 처리 장치의 도면이다.

도 10 은 한 예시적인 실시태양에 따른 공기 건조 시스템의 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 하기 상세한 설명에서, 본원의 일부를 형성하는, 첨부된 도면을 참조한다. 상세한 설명, 도면 및 청구범위에 기재된 예시적인 실시태양은 제한적인 것으로 의도된 것이 아니다. 본원에 제시된 주제 대상의 사상 또는 범위로부터 벗어남 없이, 다른 실시태양이 이용될 수 있고, 다른 변경이 이루어질 수 있다. 본원에 전반적으로 기재되고, 도면에서 예시된 바와 같이, 본원에 개시된 사항은 매우 광범위하고 상이한 구성으로 배열, 치환, 조합 및 설계될 수 있으며, 이들 모든 구성은 명백하게 고려되고 본 개시의 일부를 이룬다는 점은 용이하게 이해될 것이다.
- [0015] 한 실시태양에서, 결정성의 다공성 유무기 혼성체는 이온성 화합물 또는 극성 화합물을 다공성 유무기 혼성체에 담지시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다. 한 실시태양에서, 상기 이온성 화합물 또는 극성 화합물은 흡습성 또는 흡착능을 갖는 무기염일 수 있다. 한 실시태양에서, 상기 흡습성 또는 흡착능을 갖는 무기염이란, 건조제로서 사용될 수 있는 무기염으로서, 무기염 1 g 당 물 0.01 g 이상을 흡착시킬 수 있는 어떤 무기염이라도 사용 가능하다.
- [0016] 한 실시태양에서, 상기 이온성 화합물은 알칼리금속염, 알칼리토금속염, 폴리옥소메탈레이트(polyoxometalate), 이온성액체(ionic liquid) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 한 실시태양에서, 상기 알칼리금속염은 Li, Na, K, Rb 및 Cs 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다. 한 실시태양에서, 상기 알칼리토금속염은 Mg, Ca, Sr 및 Ba 으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다.
- [0018] 한 실시태양에서, 상기 이온성 화합물 또는 극성 화합물은 CaCl₂, CaSO₄, LiBr, MgCl₂, MgSO₄, Ca(NO₃)₂, Na₂SO₄ 및 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 한 실시태양에서, 상기의 이온성 화합물 또는 극성 화합물로 이온성액체를 사용할 수 있다. 상기 이온성액체는 암모늄(ammonium), 포스포늄(phosphonium), 설프onium(sulphonium), 피롤리디늄(pyrrolidinium), 이미다졸륨(imidazolium), 티아졸륨(thiazolium), 피리듐(pyridium), 트리아졸륨(triazolium) 염 및 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 한 실시태양에서, 상기의 이온성 화합물 또는 극성 화합물로서 폴리옥소메탈레이트 또는 이의 이온이 사용될 수 있다. 폴리옥소메탈레이트는 [AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ 양이온, [PW₁₂O₄₀]⁴⁻ 음이온 등을 포함하는 폴리옥소메탈레이트가 사용될 수 있으며, 상기 폴리옥소메탈레이트 화합물에 케긴 구조(Keggin structure)의 음이온으로서 [(XM₁₂O₄₀)ⁿ⁻, n= 1~10; X=P, Si, H, Ga, Ge, V, Cr, Me 또는 Fe; M= W, Mo, Co 중에서 하나이상], 린드퀴스트 구조(Lindqvist structure)의 음이온으로서 [(M₆O₁₉)ⁿ⁻, n= 1~10; M=W, Mo, Ta, V 또는 W], 앤더슨-에반스 구조(Anderson-Evans structure)의 음이온으로서 [(M_x(OH)₆M₆O₁₈)ⁿ⁻, n= 1~10; M_x= Cr, Ni, Fe, Mn; M= Mo, W] 또는 [(M₄(H₂O)₄(P₂W₁₅O₅₆)₂)ⁿ⁻, n= 1~10; M = Cu, Zn, Ni, Mn 등에서 선택되는 1종 이상의 전이금속 또는 전이금속 클러스터], 또는 더슨-웰스 구조(Dawson-Wells structure)의 물질로서 (P₂W₁₅O₅₆)₂ 등이 포함될 수 있다.
- [0021] 한 실시태양에서, 상기의 극성 화합물로는 실란화합물, 아미노산, 카르복실산, 아민, 알코올, 티올, 아마이드 및 이들의 조합 등이 포함될 수 있다.
- [0022] 상기 이온성 화합물 또는 극성 화합물을 다공성 유무기 혼성체에 담지시키는 것은 기존의 공지된 어떠한 방법으로도 가능하다. 한 실시태양에서, 건조된 다공성 유무기 혼성체를 이온성 화합물 또는 극성 화합물이 포함

된 용액에 넣고, 이를 교반한 후 건조시키거나, 가열하여 물을 제거함으로써 이온성 화합물 또는 극성 화합물이 담지된 결정성의 다공성 유무기 혼성체를 수득할 수 있다. 상기 가열 온도는 실질적으로 제한되지는 않는다.

한 실시태양에서, 상기 가열 온도는 30℃ 내지 100℃ 일 수 있다.

[0023] 상기 이온성 화합물 또는 극성 화합물을 다공성 유무기 혼성체에 담지시키는 또 다른 방법은 대한민국 특허 공개번호(2006-0117549/2007-0049415) 중의 불포화 금속자리를 갖는 다공성 유무기 혼성체 또는 메조세공체의 표면 기능화 방법을 사용하여도 가능하다. 상기 이온성 화합물 또는 극성 화합물을 다공성 유무기 혼성체에 담지시키는 또 다른 방법으로서, 유기리간드인 카르복실레이트 유도체로서 벤젠고리에 Cl, Br, I, NO₃, NH₂, COOH, SO₃H 등이 포함된 다공성 유무기 혼성체에 이온을 담지하여 사용할 수 있다.

[0024] 한 실시태양에서, 상기 이온성 화합물 또는 극성 화합물은 다공성 유무기 혼성체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 200 중량부일 수 있다. 또 다른 실시태양에서는 상기 이온성 화합물 또는 극성 화합물은 다공성 유무기 혼성체 100 중량부에 대해서 0.1 내지 100 중량부일 수 있다. 또 다른 실시태양에서는 상기 이온성 화합물 또는 극성 화합물은 다공성 유무기 혼성체 100 중량부에 대해서 5 내지 50 중량부일 수 있다. 또 다른 실시태양에서는 상기 이온성 화합물 또는 극성 화합물은 다공성 유무기 혼성체 100 중량부에 대해서 10 내지 50 중량부일 수 있다.

[0025] 한 실시태양에서, 상기 이온성 화합물 또는 극성 화합물이 담지된 유무기 혼성체와 무기물 보조제를 추가로 일정비율 담지하거나 또는 혼합하여 유무기 혼성체-무기물 복합체(composite)를 제조하여 사용할 수 있다. 이때 무기 보조제의 양은 다공성 유무기 혼성체 100 중량부에 대해서 0.1 내지 200 중량부, 또는 0.1 내지 100 중량부일 수 있다. 이때 사용되는 무기물 보조제로는 실리카, 알루미늄, 메조세공체, 제올라이트, 보헤마이트, 층상구조화합물, 클레이(clay), 카본, 그래핀, 그래파이트등이 사용될 수 있다. 0.1 중량부 이상의 무기물 보조제가 포함된 유무기 혼성체는 보조제가 포함되지 않는 유무기 혼성체와 비교하여 성형체 제조 시 기계적 강도 및 열전도를 높일 수 있는 장점이 있다. 상기 보조제 중, 카본, 그래핀, 그래파이트는 열전도를 높일 수 있는 장점이 있다.

[0026] 한 실시태양에서, 결정성의 다공성 유무기 혼성체는 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다: 하나 이상의 무기 금속 전구체, 하나 이상의 리간드로 작용할 수 있는 유기화합물 및 용매를 함유하는 반응물 혼합액을 제조하는 단계 (단계 1); 및 상기 반응물 혼합액으로부터 반응을 통하여 다공성 유무기 혼성체를 형성하는 단계 (단계 2).

[0027] 한 실시태양에 따른 상기 유무기 혼성체의 제조 방법에 있어서, 단계 1 은 하나 이상의 무기 금속 전구체, 하나 이상의 리간드로 작용할 수 있는 유기 화합물 및 용매를 함유하는 반응물 혼합액을 제조하는 단계이다.

[0028] 무기 금속 전구체로서 사용되는 금속 원소를 포함하는 화합물의 예는 하나 이상의 금속 할라이드 또는 이의 수화물, 금속 나이트레이트 또는 이의 수화물, 금속 설페이트 또는 이의 수화물, 금속 아세테이트 또는 이의 수화물, 금속 카르보닐, 금속 알콕사이드와 같은 금속 염 또는 이의 수화물 등을 포함한다. 한 실시태양에서, 상기 결정성의 다공성 유무기 혼성체의 금속 전구체내 금속은 어떠한 금속이라도 가능하며, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi 등이 대표적인 금속 물질이다. 특히 배위화합물을 잘 만드는 전이금속이 바람직하다. 일부 실시태양에서, 전이금속 중에서 크롬, 바나듐, 철, 니켈, 코발트, 구리, 티타늄, 지르코늄, 망간 등이 바람직하며, 크롬 또는 철이 더욱 바람직하다. 다른 실시태양에서, 전이금속 외에도 배위화합물을 만드는 전형원소는 물론 란타늄 같은 금속도 가능하다. 전형원소 중에는 알루미늄 및 실리콘이 적당하며 란타늄 금속 중에는 세륨, 이트륨, 터븀, 유로퓸, 란타늄이 적당하다. 금속원으로는 금속 자체는 물론이고 금속의 어떠한 화합물도 사용할 수 있다.

[0029] 결정성의 다공성 유무기 혼성체의 또 하나의 구성원소인 리간드로서 작용할 수 있는 유기 화합물은 링커(linker)라고도 하며, 배위할 수 있는 작용기를 가진 어떠한 유기 화합물도 가능하다. 일부 실시태양에서, 배위할 수 있는 작용기의 예는 카르복실기, 카르복실산 음이온기, 아미노기(-NH₂), 이미노기()³), 아미드기(-CONH₂), 술폰산기(-SO₃H), 술폰산 음이온기(-SO₃⁻), 메탄디티오산기(-CS₂H), 메탄디티오산 음이온기(-CS₂⁻), 피리딘기 또는 피라진기 등을 하나 이상 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 한 실시태양에서, 유기 리간드의 예는 배위할 수 있는 자리가 2 개 이상인 화합물, 예를 들어, 바이덴테이트

(bidentate), 트리덴테이트 (tridentate) 와 같은 폴리덴테이트 (polydentate) 유기 화합물을 포함할 수 있다.

상기 유기 리간드의 예는, 배위할 자리가 있다면, 중성 유기 화합물, 예컨대, 비피리딘, 피라진 등, 음이온성 유기 화합물, 예컨대, 테레프탈레이트, 나프탈렌디카르복실레이트, 벤젠트리카르복실레이트, 벤젠트리벤조에이트, 피리딘디카르복실레이트, 비피리딘디카르복실레이트 등과 같은 하나 이상의 카르복실산의 음이온성 화합물을 포함할 수 있다. 한 실시태양에서, 카르복실레이트 유도체로서 벤젠고리에 Cl, Br, I, NO₃, NH₂, COOH, SO₃H 등이 포함된 카르복실레이트를 사용할 수 있다.

[0031] 다른 실시태양에서, 카르복실산의 음이온성 유기 리간드로서, 테레프탈레이트와 같은 방향족 링을 갖는 음이온 외에, 예를 들어, 포르메이트, 옥살레이트, 말로네이트, 숙시네이트, 글루타메이트, 핵신디오에이트, 헵탄디오에이트와 같은 선형의 카르복실산의 음이온, 시클로헥실디카르복실레이트와 같이 비방향족 링을 갖는 음이온 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 다른 실시태양에서, 유기 리간드는 디히드록시테레프탈레이트, 또는 이의 유도체일 수 있다. 일부 예시적인 실시태양에서, 유기 리간드로서 2,5-디히드록시 테레프탈레이트 또는 이의 유도체가 포함될 수 있다. 한 실시태양에서, 디히드록시테레프탈레이트 유도체로서 벤젠고리에 Cl, Br, I, NO₃, NH₂, COOH, SO₃H 등이 포함된 디히드록시테레프탈레이트를 사용할 수 있다.

[0033] 다른 실시태양에서, 유기 리간드로 작용할 수 있는 유기 화합물로서, 배위할 수 있는 자리가 있는 유기 화합물 뿐만 아니라, 잠재적으로 배위할 수 있는 자리를 갖고 있어, 반응 조건에서 배위할 수 있게 변화되는 유기 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 테레프탈산 같은 유기산을 사용하는 경우, 반응 후에는 테레프탈레이트로 변환되어 금속 성분과 결합할 수 있다. 일부 실시태양에서, 이러한 유기 화합물의 예는 벤젠디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 벤젠트리카르복실산, 나프탈렌트리카르복실산, 벤젠트리벤조산, 피리딘디카르복실산, 비피리딘디카르복실산, 포름산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타민산, 핵산디오산, 헵탄디오산, 시클로헥실디카르복실산 같은 유기산 및 그들의 음이온, 피라진, 비피리딘, 디히드록시테레프탈산 등을 포함할 수 있다. 일부 실시태양에서, 하나 이상의 유기물을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0034] 한 실시태양에서, 상기 단계 1 에 있어서, 금속 성분과 유기 화합물을 모두 용해시킬 수 있는 용매가 필요하다. 예를 들어, 용매로서 물; 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알코올류; EG (에틸렌 글리콜 (ethylene glycol)), 글리세롤 등의 알킬렌 폴리올; 폴리에틸렌 글리콜 등의 폴리알킬렌 폴리올; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류; 헥산, 헵탄, 옥탄 등의 탄화수소류; N,N-디메틸포름아미드 (DMF); N,N-디에틸포름아미드 (DEF), N,N-디메틸아세트아미드 (DMAC), 아세토니트릴, 디옥산, 클로로벤젠, 피리딘, N-메틸 피롤리돈 (NMP), 설포란, 테트라하이드로퓨란 (THF), 감마-부티로락톤, 시클로헥산올과 같은 지환족 알코올 등 어떠한 물질도 사용 가능하며 두 가지 이상의 용매를 섞어 사용할 수도 있으며, 이중 물 또는 알코올을 용매로 사용하는 것이 바람직하다.

[0035] 상기 단계 2 는 상기 반응물 혼합액으로부터 반응을 통하여 다공성 유무기 혼성체를 형성하는 단계 (단계 2) 이다.

[0036] 다공성 유무기 혼성체는 기존의 공지된 어떠한 방법으로도 합성이 가능하며, 공지된 제조 방법에는 수열 합성 (hydrothermal), 솔보써멀 합성, 환류반응(reflux), 마이크로파 조사, 음파 (sono), 전기화학 (electrochemical), 고상반응(solid state reaction) 합성 방법 등이 포함될 수 있다. 한 실시태양에서, 다공성 유무기 혼성체는 실온 근방에서 용매확산 (solvent diffusion) 을 이용하거나 물을 용매로 사용하여 고온에서 반응시키는 수열합성으로 제조될 수 있다. 다른 실시태양에서, 다공성 유무기 혼성체는 유기물을 용매로 사용하는 솔보써멀합성을 통해 제조될 수 있다 [Microporous Mesoporous Mater., vol173, p.15(2004)]. 또 다른 실시태양에서, 다공성 유무기 혼성체는 제올라이트나 메조세공체 화합물과 같은 다른 무기 다공성 물질의 제조 방법과 유사하게 물이나 적당한 유기용매를 사용하여, 용매나 혼합용액의 비점 이상의 합성온도와 자연 증기압 (autogeneous pressure) 상태에서 결정화 과정을 거쳐 일반적으로 제조된다. 일부 실시태양에서, 금속 이온 또는 그의 화합물 및 유기 리간드를 용매 존재 하에서 일정시간 교반 또는 초음파를 조사하여 유기물이 금속과 배위 결합하도록 하여 결정핵을 형성시키며, 상기와 같은 결정핵이 형성된 반응액에 마이크로파를 조사 (照射) 하여 결정화 반응을 수행할 수 있다.

[0037] 한 실시태양에서, 다공성 유무기 혼성체는 금속 전구체와 유기 리간드로 작용할 수 있는 유기 화합물을 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 일부 실시태양에서, 다공성 유무기 혼성체는 금속 전구체, 유기 리간드로 작용할 수 있는 유기 화합물 및 용매를 포함하는 반응물 혼합액 (reaction mixture) 을 가열하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

- [0038] 반응물 혼합액의 가열 온도는 실질적으로 제한되지 않는다. 일부 실시태양에서, 반응물 혼합액의 가열 온도는 실온 이상일 수 있다. 다른 실시태양에서, 반응물 혼합액의 가열 온도는 25 °C 이상일 수 있고, 또 다른 실시태양에서 반응물 혼합액의 가열 온도는 50 °C 이상, 60 °C 이상, 80 °C 이상, 또는 100 °C 이상일 수 있다. 일부 실시태양에서, 가열 온도는 250 °C 이하일 수 있다.
- [0039] 반응물 혼합액의 가열 단계에서, 반응 압력은 실질적으로 제한되지 않고, 반응온도에서의 반응물의 자동 압력 (autogeneous pressure)에서 합성하는 것이 간편하다
- [0040] 한 실시태양에서, 상기 반응은 반응물 혼합액 중 금속 전구체가 고농도인 조건에서 수행할 수 있다. 예를 들어, 반응물 혼합액 중 무기 금속 전구체에 대한 용매의 몰비는 100 이하이다. 다른 실시태양에서, 반응물 혼합액 중 무기 금속 전구체에 대한 용매의 몰비는 60 이하, 50 이하 또는 25 이하이다. 고농도인 조건에서 반응을 진행시키는 경우, 다공성 유무기 혼성체의 결정화 속도 및/또는 수득되는 다공성 유무기 혼성체의 반응기 단위 부피당 수율을 높일 수 있다.
- [0041] 또 다른 실시태양에 따른 결정성의 다공성 유무기 혼성체의 제조 방법에 있어서, 상기 단계 2 에서 수득된 다공성 유무기 혼성체를 무기염, 산도 조절제, 용매 또는 이들의 혼합물로 처리하여 정제하는 단계를 포함할 수 있다. 다공성 유무기 혼성체의 세공 내에 존재하는 금속 또는 유기 리간드를 제거하기 위하여 용매, 무기염, 산도 조절제를 사용하여 세공 내에 킬레이션 된 유기 또는 무기물 불순물을 제거하여 다공성 유무기 혼성체의 표면적을 증가시키는 단계로 추가적으로 수행할 수 있다.
- [0042] 상기 정제 단계에서 사용될 수 있는 무기염은, 암모늄이온 (NH₄⁺), 알칼리 금속 및 알칼리토금속으로 이루어진 군에서 선택되는 1 가 또는 2 개의 양이온과, 할로젠 음이온, 탄산 이온 (CO₃²⁻), 질산 이온 및 황산 이온으로 이루어진 군에서 선택되는 1 가 또는 2 개의 음이온을 포함할 수 있다. 일부 실시태양에서, 무기염의 예는 2 가 양이온으로서 Ca²⁺ 또는 Mg²⁺ 를 포함하는 염, 다른 실시태양에서, 1 가 음이온으로서 F⁻, I⁻ 또는 Br⁻ 를 포함하는 염, 또 다른 실시태양에서, 1 가 양이온과 2 가 음이온을 포함하는 염, 한 예시적인 실시태양에서 NH₄F, KF, KI, KBr 를 포함할 수 있다.
- [0043] 산도 조절제를 사용함으로써 결정성의 다공성 유무기 혼성체의 정제공정 시간을 단축시켜 경제적인 정제공정을 구현할 수 있다. 한 실시태양에서, pH 조절제로서 염기성 화합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 암모니아 또는 염화칼륨 (KOH) 을 사용할 수 있다.
- [0044] 한 실시태양에 따른 다공성 유무기 혼성체는 하기 화학식으로 표시되는 화합물 또는 이의 수화물로부터 선택되는 1 종 이상의 화합물이 적당하다:
- [0045] M₃X(H₂O)₂O[C₆Z_{4-y}Z'_y(CO₂)₂]₃ (M = Fe, Mn, Cr, V, Al, Ti, Zr 또는 Mg; X = Cl, Br, I, F 또는 OH; Z 또는 Z' = H, NH₂, Cl, Br, I, NO₂ 또는 OH; 0 ≤ y ≤ 4);
- [0046] M₃O(H₂O)₂X[C₆Z_{3-y}Z'_y(CO₂)₃]₂ (M = Fe, Mn, Cr, V, Al, Ti, Zr 또는 Mg; X = Cl, Br, I, F 또는 OH; Z 또는 Z' = H, NH₂, Cl, Br, I, NO₂ 또는 OH; 0 ≤ y ≤ 3);
- [0047] M₃O(H₂O)₂X_{1-y}(OH)_y[C₆H₃(CO₂)₃]₂ (0 ≤ y ≤ 1; M = Fe, Mn, Cr, V, Al, Ti, Zr 또는 Mg; X = Cl, Br, I 또는 F); 또는
- [0048] M₃X_{1-y}(OH)_y(H₂O)₂O[C₆H₄(CO₂)₂]₃ (0 ≤ y ≤ 1; M = Fe, Mn, Cr, V, Al, Ti, Zr 또는 Mg; X = Cl, Br, I 또는 F).
- [0049] 한 실시태양에서, 다공성 유무기 혼성체는 하기 화학식으로 표시되는 화합물 또는 이의 수화물로부터 선택되는 1 종 이상의 화합물이다:
- [0050] M₆O₄(OH)₄[C₆Z_{4-y}Z'_y(CO₂)₂]₁₂ (M = Ti, Sn 또는 Zr; Z 또는 Z' = H, Cl, NH₂, Br, I, NO₂ 또는 OH; 0 ≤ y ≤ 4); 또는
- [0051] M₂(dhtp)(H₂O)₂ (M = Ni, Co, Mg, Mn 또는 Fe; dhtp = 2,5-디히드록시테레프탈산).
- [0052] 한 실시태양에서, 다공성 유무기 혼성체는 하기 단계를 포함하는 방법으로 제조된다:

- [0053] 금속 전구체, 유기 리간드로 작용할 수 있는 유기 화합물 및 용매를 함유하는 반응물 혼합액을 제조하는 단계; 및
- [0054] 상기 반응물 혼합액을 가열하는 단계.
- [0055] 나아가, 상기 결정성의 다공성 유무기 혼성체는 $M_3O(H_2O)_2X_{1-y}(OH)_y[C_6H_3-(CO_2)_3]_2 \cdot nH_2O$ ($0 \leq y \leq 1$; $M = Cu, Fe, Mn, Cr, V, Al, Ti, Zr$ 또는 Mg ; $X = Cl, Br, I$ 또는 F ; $0 \leq n \leq 100$) 또는 $M_3X_{1-y}(OH)_y(H_2O)_2O[C_6H_4(CO_2)_2]_3 \cdot nH_2O$ ($0 \leq y \leq 1$; $M = Cu, Fe, Mn, Cr, V, Al, Ti, Zr$ 또는 Mg ; $X = Cl, Br, I$ 또는 F ; $0 \leq n \leq 100$)의 화학구조식을 가질 수 있으며, 상기 화학식에서 X가 -OH로 부분적으로 치환될 수 있다.
- [0056] 한 실시태양에서, 결정성의 다공성 유무기 혼성체는 구리 테레프탈레이트, 철 테레프탈레이트, 망간 테레프탈레이트, 크롬 테레프탈레이트, 바나듐 테레프탈레이트, 알루미늄 테레프탈레이트, 티타늄 테레프탈레이트, 지르코늄 테레프탈레이트, 마그네슘 테레프탈레이트, 구리 벤젠트리카르복실레이트, 철 벤젠트리카르복실레이트, 망간 벤젠트리카르복실레이트, 크롬 벤젠트리카르복실레이트, 바나듐 벤젠트리카르복실레이트, 알루미늄 벤젠트리카르복실레이트, 티타늄 벤젠트리카르복실레이트, 지르코늄 벤젠트리카르복실레이트, 마그네슘 벤젠트리카르복실레이트, 이들의 유도체, 이들의 용매화물, 이들의 수화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0057] 바람직하게는 결정성의 다공성 유무기 혼성체는 구리 테레프탈레이트, 철 테레프탈레이트, 크롬 테레프탈레이트, 알루미늄 테레프탈레이트, 구리 벤젠트리카르복실레이트, 철 벤젠트리카르복실레이트, 크롬 벤젠트리카르복실레이트, 알루미늄 벤젠트리카르복실레이트, 철 벤젠트리벤조에이트, 크롬 벤젠트리벤조에이트, 알루미늄 벤젠트리벤조에이트, 이들의 유도체, 이들의 용매화물, 이들의 수화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 한 실시태양에서, 카르복실레이트 유도체로서 벤젠고리에 Cl, Br, I, NO₃, NH₂, COOH, SO₃H 등이 포함된 카르복실레이트를 사용할 수 있다.
- [0058] 한 실시태양에서, 결정성의 다공성 유무기 혼성체는 테레프탈레이트, 벤젠트리벤조에이트 또는 벤젠트리카르복실레이트로 중 2개 이상의 리간드와 금속 원소를 포함할 수 있다.
- [0059] 한 실시태양에서, 다공성 유무기 혼성체의 표면적 및/또는 세공 부피는 크면 클수록 흡착 효과가 우수하다. 일부 실시태양에서, 다공성 유무기 혼성체의 표면적은 300 m²/g 이상일 수 있다. 다른 실시태양에서 다공성 유무기 혼성체의 표면적은 500 m²/g 이상, 700 m²/g 이상, 1,000 m²/g 이상, 1,200 m²/g 이상, 1,500 m²/g 이상 또는 1,700 m²/g 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일부 실시태양에서, 다공성 유무기 혼성체의 표면적은 10,000 m²/g 이하일 수 있다. 한 실시태양에서, 다공성 유무기 혼성체의 세공 부피는 0.1 mL/g 이상, 또는 0.4 mL/g 이상일 수 있다. 다른 실시태양에서, 다공성 유무기 혼성체의 세공 부피는 5 mL/g 이하일 수 있다.
- [0060] 한 실시태양에서, 다공성 유무기 혼성체는 불포화 금속자리를 갖고, 상기 불포화 금속자리에 표면 기능화 화합물이 결합된다. 한 실시태양에서, 다공성 유무기 혼성체의 불포화 금속자리에 다양한 작용기를 갖는 표면 기능화 화합물을 결합시켜 다공성 유무기 혼성체의 표면을 개질 내지 기능화시킬 수 있다. 불포화 금속자리는 다공성 유무기 혼성체에서 물 또는 유기 용매가 제거된 금속에서의 배위가능한 자리로서, 작용기를 갖는 화합물이 공유결합 또는 배위결합을 형성할 수 있는 위치를 의미한다. 이와 같은 표면 기능화는, 본원에 참조로 도입되는 한국 등록특허공보 제10-0864313호, 제10-0816538호 등에 개시된 바에 따라 수행될 수 있다.
- [0061] 한 실시태양에서, 결정성의 다공성 유무기 혼성체는 분말, 박막, 멤브레인, 펠렛, 볼, 폼(foam), 슬러리, 페이스트, 페인트, 하니컴(honeycomb), 비드, 메쉬, 섬유, 골판지(corrugated sheet), 로터(rotor) 또는 하니컴로터 등의 형태로 제공될 수 있으나, 특정 형태에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 박막 또는 멤브레인 형태의 다공성 유무기 혼성체는 반응물 혼합액에, 소정의 기판을 침지한 후, 가열하는 방법으로 제조될 수 있다. 다른 예시적인 실시태양에서, 금속 전구체, 유기 리간드로 작용할 수 있는 유기 화합물 및 용매를 포함하는 반응물 혼합액을 가열하여 제조된 슬러리 형태의 결정성의 다공성 유무기 혼성체를 압출 성형하여, 결정성의 다공성 유무기 혼성체의 압출 성형체를 제조할 수 있다.
- [0062] 또 다른 실시태양에서, 펠렛, 비드, 하니컴, 메쉬, 막과 같은 성형체는 적절한 유기 또는 무기 바인더를 사용하여 제조될 수 있다.

- [0063] 일부 실시태양에서, 첨가된 유, 무기 바인더는 결정성의 다공성 유무기 혼성체와 분말 무게의 50% 를 초과하지 않는다. 한 예시적인 실시태양에서, 무기바인더의 예는 실리카, 알루미늄, 보헤마이트, 제올라이트, 메조세공체, 카본, 그래파이트, 층상구조화합물, 금속알콕사이드, 금속할라이드 및 이의 졸(sol) 등을 포함하고, 다른 예시적인 실시태양에서, 유기 바인더의 예는 1 종 이상의 알코올 및 셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴레이트 등을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 일부 실시태양에서, 상기 기관의 예는 실리카, 알루미늄, 실리콘, 알루미늄, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 전도성폴리머, 유리, 인듐주석 산화물 (ITO), 인듐아연옥사이드 및/또는 내열성 중합체로 제조된 기관, 또는 이들의 표면 처리된 기관을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일부 실시태양에서, 결정성의 다공성 유무기 혼성체가 나노 크기의 분말인 경우, 큰 표면적을 갖게 되어, 흡착제로 사용되는 경우의 흡착효율이 우수하다.
- [0065] 또 다른 실시태양에서, 결정성의 다공성 유무기 혼성체는 1 내지 10 mm 크기의 펠렛, 압출 성형체 또는 구(求)형상이거나, 또는 분무 건조법(spray drying) 에 의한 1-500 μ m 크기의 과립 형상일 수 있다.
- [0066] 또한, 본 발명은 상기 결정성의 다공성 유무기 혼성체를 포함하는 수분 흡착제를 제공한다.
- [0067] 한 실시태양에 따른 수분 흡착제는 결정도양이 비교적 균일하고, 비표면적이 높은 결정성의 다공성 유무기 혼성체를 포함하고 있어 흡착제 1 g 당 0.01 ~ 3 g, 또는 0.01 ~ 2 g 의 흡착물질을 흡착할 수 있으며 150 $^{\circ}$ C 이하, 바람직하게는 10 ~ 100 $^{\circ}$ C 이하에서 탈착이 용이하다.
- [0068] 한 실시태양에서, 상기 수분 흡착제는 공기 처리 장치에서 사용될 수 있으며, 공기 처리 장치는 하기를 포함할 수 있고, 하기의 제습부의 흡착제는 상기 결정성의 다공성 유무기 혼성체를 포함한다:
- [0069] 외부로부터 공기가 흡입되는 흡기 통로,
- [0070] 흡착제를 포함하며, 흡기 통로를 통해 흡입된 공기로부터 수분을 제거하는 제습부,
- [0071] 상기 제습부의 흡착제를 재생시키는 재생 수단, 및
- [0072] 수분이 제거된 공기를 외부로 배출하는 배기 통로.
- [0073] 한 실시태양에서, 상기 공기 처리 장치의 제습부는, 흡기 통로를 통해 공급되는 공기가 통과하는 영역인 흡착 영역, 및 재생 통로를 통해 공급되는 공기가 통과하는 영역인 재생 영역을 포함한다. 상기 공기 처리 장치의 재생 수단은 공기 처리 장치의 외부 공기 및/또는 공기 처리 장치 내에서의 순환 공기를 도입하는 재생 통로, 및 상기 재생 통로와 연결되는 가열부를 포함한다. 상기 가열부가 재생 통로를 통해 이동되는 공기를 가열하여 상기 제습부의 재생 영역에 공급함으로써, 제습부의 흡착제에 흡착된 수분을 탈착시킬 수 있다.
- [0074] 한 실시태양에서, 상기 공기 처리 장치는 배기 통로와 재생 통로의 공기 사이에서 열교환을 실시하는 열교환부를 추가로 포함할 수 있다.
- [0075] 도 9 는 예시적인 실시태양에 따른 공기 처리 장치를 개략적으로 도시한 도면이다. 공기 처리 장치의 작용에 대하여 설명하면, 흡기 통로 (4) 에 의해 외부로부터 공급된 공기가 제습부 (2) 의 흡착 영역 (11) 에 공급되며, 흡착 영역 (11) 내의 흡착제에 의해 공기 중의 수분이 제거된다. 제습부 (2) 의 흡착 영역 (11) 을 통과하여 수분이 제거된 공기는 배기 통로 (5) 를 통해 외부로 배출된다. 수분을 흡착한 흡착 영역 (11) 에 해당하는 제습부 (2) 부분은 제습부 (2) 의 회전에 의해, 재생 통로 (6) 와 접하는 영역으로 이동하여 재생 영역 (12) 이 된다. 다음으로, 재생 통로 (6) 를 통해 이동되는 공기 (외부 공기 및/또는 공기 처리 장치 내에서의 순환 공기) 가 가열부 (3) 에 의해 가열된 후, 제습부 (2) 의 재생 영역 (12) 을 통과하게 된다. 가열된 공기가 수분이 흡착되어 있는 재생 영역 (12) 의 흡착제와 접촉함으로써, 흡착되었던 수분이 탈착된다. 가열부에 사용되는 열원으로는 태양열, 가스, 전기, 지역난방 온수, 지열, 연료전지 스택부하열 및 공장 폐열 등이 사용될 수 있다.
- [0076] 한 실시태양에서, 제습 단계에서 수분이 제습부 (2) 의 흡착제에 흡착되는 과정은 발열 과정으로, 희석열 (diluted heat) 이 발생하며, 반대로 재생 단계에서, 수분이 흡착제로부터 탈착되는 과정은 흡열 과정으로 반응열 (reaction heat) 이 필요하다. 열교환부 (7) 는, 재생 통로 (6) 에서 가열부 (3) 를 통과하기 전의 공기와, 제습부 (2) 의 흡착 영역 (11) 을 통과한 공기 사이의 열교환을 실시한다. 상기 열교환부 (7) 를 통해, 흡착 영역 (11) 을 통과하여 수분이 제거된 공기의 냉각과, 재생 통로 (6) 를 통해 이동되는 공기 (외부 공기 및/또는 공기 처리 장치 내에서의 순환 공기) 의 예열 (열 회수) 를 동시에 달성할 수 있다.
- [0077] 한 실시태양에서, 상기 수분 흡착제는 피건조물을 상온 건조방식으로 건조하기 위한 건조 시스템 내에서 사용될

수 있다. 상기 건조 시스템은 냉풍건조와 데시칸트건조를 병합한 건조 시스템일 수 있다. 이러한 건조 시스템은 하기를 포함할 수 있고, 하기의 데시칸트건조기의 흡착부 및 탈착부는 상기 결정성의 다공성 유무기 혼성체를 포함한다:

- [0078] 증발기에서 흡입한 냉매를 공급받아 응축시키는 응축기;
- [0079] 상기 응축기를 통과한 냉매와 건조실에서 회수된 환기를 열교환시켜 냉풍건조하는 증발기;
- [0080] 상기 증발기와 응축기 사이에 설치되며, 상기 증발기를 통과한 냉풍건조공기를 건조공기로 만드는 데시칸트건조기 흡착부와 상기 응축기의 응축열로 가열된 재생공기가 재생열원으로 공급되는 탈착부를 갖는 데시칸트건조기; 및
- [0081] 상기 재생공기로 하여 외기공기와 재생배기를 열교환하여 배기열을 회수하는 열교환기.
- [0082] 도 10 은 예시적인 실시태양에 따른 건조시스템을 개략적으로 도시한 도면이다. 건조 시스템의 작동 원리에 대하여 설명하면,
- [0083] ① 로 도시된 경로는 냉동 사이클을 나타내며, 증발기 (1) 에서 흡입한 냉매가스를 공급받아 고온고압의 냉매가스를 재생공기 (13) 와 열교환 하여 고압냉매가스를 냉매고압액으로 만드는 응축기 (2), 상기 응축기 (2) 를 통과한 냉매액을 건조실 (6) 에서 흡입된 공기로 열교환시켜 냉풍건조하는 증발기 (1) 를 포함하고,
- [0084] ② 로 도시된 경로는 건조 사이클을 나타내며, 상기 응축기 (2) 를 통과한 냉매액을 건조실 (6) 에서 흡입한 습공기 (11) 와 열교환 시켜 냉풍건조하는 증발기 (1), 상기 증발기를 통과한 냉풍건조공기를 데시칸트건조기 (5) 에서 건조공기 (12) 로 만드는 데시칸트건조기 흡착부 (3) 를 포함하고,
- [0085] ③ 으로 도시된 경로는 재생 사이클을 나타내며, 외기공기 (15) 를 도입하여 재생공기 (13) 로 하며, 재생공기 (13) 와 재생배기 (14) 를 열교환 하여 재생배기 열을 회수하는 열교환기 (7), 열교환기 (7) 를 통과한 재생공기 (13) 를 응축기 (2) 의 응축열로 열교환 하여 재생공기 (13) 를 가열시키는 응축기 (2), 상기 응축기 (2) 의 응축열로 가열된 재생공기에 의해 데시칸트건조기 (5) 가 재생되는 데시칸트건조기의 탈착부 (4) 를 포함한다.
- [0086] 한 실시태양에서, 상기 결정성의 다공성 유무기 혼성체를 휘발성유기화합물 (VOCs) 등의 제거를 위한 흡착제로서 사용하는 경우 특정유해물질을 효과적으로 흡착·제거할 수 있어 새집증후군 방지, 각종 유해물질 제거에 유용하게 사용할 수 있다. 상기 결정성의 다공성 유무기 혼성체를 포함하는 흡착제는 유해물질인 증기상 또는 입자상의 휘발성유기화합물 (VOCs) 을 제거할 수 있다. 한 예시적인 실시태양에서, 상기 결정성의 다공성 유무기 혼성체는 톨루엔, 벤젠, 메틸에틸케톤 등의 휘발성유기화합물 이외에 새집증후군을 일으키는 포름알데히드, 아세트알데이드, 타르, 니트로소아민류, 폴리사이클릭아로마틱하이드로카본류 등과 같은 증기상 또는 입자상 물질 등을 효과적으로 제거할 수 있다. 이러한 성질을 이용하여, 상기 결정성의 다공성 유무기 혼성체를 포함하는 흡착제를 공기정화용 필터로서 사용할 수 있다.
- [0087] 한 실시태양에서, 결정성의 다공성 유무기 혼성체는 높은 결정성을 갖고 균일한 입도분포를 갖고 있어, 기상 및 액상 화합물의 흡·탈착 응용인 수분 흡착제, 수분 흡착제를 포함하는 히트펌프, 제습기 및 건조기, 하수처리용 흡착제/건조제, 냉동기용 흡착제, 가습기용 흡착제, 순수제조 및 얼음제조 장치용 흡착제, 유기 용매, 유기화합물 및 반도체용 화학물질의 수분흡착제, 및 냉방 및 공기건조용 흡착제로 사용할 수 있다.
- [0088] 한 실시태양에서, 결정성의 다공성 유무기 혼성체는 수분 및 가스상 불순물의 흡착 능력이 우수하므로, 유기 발광 소자의 게터 물질로서 사용할 수 있다.
- [0089] 한 실시태양에서, 하니컴 베어 로터(honeycomb bare rotor)에 결정성의 다공성 유무기 혼성체를 포함하는 수분 흡착제 분말을 직접 코팅하여 하니컴 로터를 제조할 수 있다. 또 다른 실시태양에서, 면적이 넓은 세라믹 페이퍼 시트에 결정성의 다공성 유무기 혼성체를 흡착제 슬러리 형태로 코팅하여 건조한 후 골판지 형태로서 하니컴 로터를 제조할 수 있다.
- [0090] 하기 실시예를 통해 본 발명의 주제의 특징과 장점들을 추가로 설명하고자 하나, 하기 실시예에 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 주제는 본원에 기재된 특정 실시태양 및 실시예에 제한되는 것으로 여겨져서는 아니 된다. 본 개시의 관점에서, 다양한 예시적인 실시태양 및 실시예 외에도, 당업자는 본원에 개시된 일부 구성의 변형, 치환, 부가 및 그들의 조합이 가능함을 용이하게 인식할 수 있을 것이다.
- [0091] 하기의 실시예에서, 다른 특별한 기재가 없는 경우, 이온성 화합물 또는 극성 화합물이 "n 중량부 담지" 되었다는 것은, 이온성 화합물 또는 극성 화합물 n 중량부가 유무기 혼성체 100 중량부에 담지되었음을 의미한다.

[0092] [실시예]

[0093] <제조예 1>

[0094] 테프론 반응기에 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 및 1,4-벤젠디카르복실산 (BDC) 을 첨가한 후 증류수를 첨가하여 반응물의 최종 몰비가 $\text{Cr}:\text{BDC}:\text{H}_2\text{O}=1:1:272$ 가 되도록 하였다. 상기 반응물을 함유한 테프론 반응기를 Convection 오븐에 넣고, $210\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 11 시간 반응을 시킨 후, 실온으로 냉각 후, 원심 분리, 증류수를 이용한 세척, 건조 시켜 다공성 유무기 혼성체로서 표면적이 $3,300\text{ m}^2/\text{g}$ 인 크롬테레프탈레이트 (Cr-BDC)을 수득하였다. 수득된 유무기 혼성체 Cr-BDC 0.1 g 을 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 30 분 진공건조 시킨 후, 수분의 흡착 실험을 중량법으로 수행하였다. 상대 습도 60% 에서 흡착제 중량당 수분 흡착량이 1.2 g/g 이었다 (3 시간 이내).

[0095] <제조예 2>

[0096] 테프론 반응기에 철염 (철 나이트레이트) 1 mmol 및 1,3,5-벤젠트리카르복실산 (BTC) 0.67 mmol 을 첨가한 후 산 및 증류수를 가하였고, 반응물의 최종 몰비는 $\text{Fe}:\text{BTC}:\text{H}_2\text{O}=1:0.67:58$ 이었다. 상기 반응물을 함유한 테프론 반응기를 Convection 오븐에 넣고, $160\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 8 시간 동안 유지하여 결정화 반응을 수행한 후, 실온으로 냉각, 원심 분리, 세척 (증류수) 및 건조 시켜, 표면적이 $2070\text{ m}^2/\text{g}$ 인 다공성 유무기 혼성체 (Fe-BTC)를 수득하였다. X-선 회절 스펙트럼의 형태가 문헌상 [Chemical Communication 2820, 2007] 의 Fe-BTC구조와 동일함을 확인하였다. 수득된 유무기 혼성체 Fe-BTC 0.1 g 을 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 30 분 진공건조 시킨 후, 수분의 흡착 실험을 중량법으로 수행하였다. 상대 습도 60% 에서도 흡착제 중량당 수분 흡착량이 0.8 g/g 이었다. 이와 같이 다공성 유무기 혼성체는 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 이하에서도 수분 탈착이 용이하며, 저온 탈착 재생후에는 높은 수분 흡착량을 나타내며 가습, 제습 등에 매우 뛰어난 성능을 보임을 알 수 있다.

[0097] <제조예 3>

[0098] 제조예 2 의 철 나이트레이트 대신에 알루미늄 나이트레이트 수화물을 사용하여 유무기 혼성체를 제조하였다. 제조된 동일한 구조의 Al-BTC 의 표면적이 $1,720\text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0099] <제조예 4>

[0100] 테프론 반응기에 TiCl_4 0.227 mmol 및 1,4-벤젠디카르복실레이트 (H_2BDC) 0.227 mmol 을 첨가한 후, N,N-디메틸포름아마이드 (DMF) 를 340 mmol 가하였다. 상기의 반응물을 상온에서 50 rpm 으로 20 분간 교반하여 혼합 반응물을 제조하였다. 상기 반응물을 함유한 테프론 반응기를 마이크로파 반응기 (Milestone사) 에 장착하고, 마이크로파를 조사하여 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 로 승온 시킨 후, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 동안 유지하여 결정화 반응을 수행한 후, 실온으로 냉각, 세척 (증류수) 및 건조 시켜 다공성 유무기 혼성체 (Ti-BDC) 을 수득하였다. 본 실시예에서 수득된 결정의 XRD 패턴이 문헌 값과 일치하는 것을 확인하였다 [J. AM. CHEM. Soc. 130, 13850, 2008].

[0101] <제조예 5>

[0102] 테프론 반응기에 금속 철 염화물 (FeCl_3) 40.8 mmol , 및 1,3,5-벤젠트리카르복시산 (BTC) 26.8 mmol 을 첨가한 후 증류수를 가하였고, 반응물의 최종 몰비는 $\text{FeCl}_3:\text{BTC}:\text{H}_2\text{O}=1:0.66:54$ 이었다. 상기 반응물을 실온에서 500 rpm 으로 20 분간 교반하여 균일한 반응물이 되도록 하였다. 상기 전처리된 반응물을 함유한 테프론 반응기를 반응온도 $160\text{ }^\circ\text{C}$, 8 시간 유지하여 결정화 반응을 수행한 후, 실온으로 냉각, 세척 및 건조하여 표면적이 $1,820\text{ m}^2/\text{g}$ 인 다공성 유무기 혼성체 (Fe-BTC)을 합성하였다.

[0103] <제조예 6>

[0104] 테프론 반응기에 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 및 2,5-디히드록시테레프탈레이트 (DHT) 를 첨가한 후 증류수와 THF 를 첨가하여 반응물의 최종 몰비가 $\text{Ni:DHT:H}_2\text{O:THF}=1:0.5:367:140$ 이 되도록 하였다. 상기의 반응물을 상온에서 50 rpm 으로 20 분간 교반하여 혼합 반응물을 제조하였다. 상기 반응물을 함유한 테프론 반응기를 마이크로파 반응기 (CEM사, 모델 Mars-5) 에 장착하고, 마이크로파 (2.54 GHz) 를 조사하여 110 °C 로 승온 시킨 후, 110 °C 에서 10 분 동안 유지하여 결정화 반응을 수행한 후, 실온으로 냉각, 세척 (증류수) 및 건조하여 다공성 유무기 혼성체 (Ni-DHT) 를 수득하였다. 본 실시예에서 수득된 결정의 XRD 패턴이 문헌 값과 일치하는 것을 확인하였다 [J. AM. CHEM. Soc. 130, 10870, 2008]. XRD 패턴의 FWHM 의 반측폭으로부터 계산된 입자사이즈가 28 nm 인 것을 확인하였다. 또한, 전자현미경 분석 결과 Ni-DHT 의 이차입자 사이즈가 200 nm 인 것을 확인할 수 있었다.

[0105] <제조예 7>

[0106] 테프론 반응기에 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.85mmol, 및 2,5-디히드록시테레프탈레이트 (DHT) 0.559 mmol를 첨가한 후, DMF-에탄올-물을 15:1:1 (v/v/v) 의 비율로 50 ml 가하였다. 상기의 반응물을 상온에서 50 rpm 으로 20 분간 교반하여 혼합 반응물을 제조하였다. 상기 반응물을 함유한 테프론 반응기를 마이크로파 반응기 (CEM사, 모델 Mars-5) 에 장착하고, 마이크로파 (2.54 GHz) 를 조사하여 125 °C 로 승온 시킨 후, 125 °C 에서 1 시간 동안 유지하여 결정화 반응을 수행한 후, 실온으로 냉각, 세척 (증류수) 및 건조하여 다공성 유무기 혼성체 (Mg-DHT) 를 수득하였다. 본 제조예에서 제조된 다공성 유무기 혼성체에 대하여 XRD 분석 결과, 피크의 상대적인 세기는 다르지만, 제조예 7과 동일한 위치에서 회절패턴이 수득됨을 확인하였다

[0107] <제조예 8>

[0108] 테프론 반응기에 ZrCl_4 및 1,4-벤젠디카르복실레이트 (BDC)를 첨가한 후, N,N-디메틸포름아마이드 (DMF) 를 첨가하여 반응물의 최종 몰비가 $\text{Zr:BDC:DMF}=1:1:497$ 이 되도록 하였다. 상기의 반응물을 상온에서 50 rpm 으로 20 분간 교반하여 혼합 반응물을 제조하였다. 상기 반응물을 함유한 테프론 반응기를 마이크로파 반응기 (Milestone사) 에 장착하고, 마이크로파 (2.54 GHz) 를 조사하여 120 °C 로 승온 시킨 후, 120 °C 에서 2 시간 동안 유지하여 결정화 반응을 수행한 후, 실온으로 냉각, 세척 (증류수) 및 건조하여 다공성 유무기 혼성체 (Zr-BDC) 를 수득하였다. 본 실시예에서 수득된 결정의 XRD 패턴이 문헌 값과 일치하는 것을 확인하였다 [J. AM. CHEM. Soc. 130, 13850, 2008]. 전자현미경으로 분석결과 입자의 사이즈가 200 nm 로서, 상대적으로 결정이 균일함을 확인하였다.

[0109] <제조예 9>

[0110] 테프론 반응기에 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 및 아미노-1,4-벤젠디카르복실산 (NH_2 -BDC) 을 첨가한 후 증류수를 첨가하여 반응물의 최종 몰비가 $\text{Cr:NH}_2\text{-BDC:H}_2\text{O}=1:1:272$ 가 되도록 하였다. 상기 반응물을 함유한 테프론 반응기를 Convection 오븐에 넣고, 210 °C 에서 11 시간 반응을 시킨 후, 실온으로 냉각 후, 원심 분리, 증류수를 이용한 세척, 건조 시켜 다공성 유무기 혼성체로서 표면적이 3,100 m^2/g 인 크롬테레프탈레이트 ($\text{Cr-BDC}(\text{NH}_2)$)을 수득하였다.

[0111] <제조예 10>

[0112] 테프론 반응기에 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 및 아미노-1,4-벤젠디카르복실레이트 (NH_2 -BDC)를 첨가한 후, N,N-디메틸포름아마이드 (DMF) 를 첨가하여 반응물의 최종 몰비가 $\text{Zr:NH}_2\text{-BDC:DMF}=1:1:497$ 이 되도록 하였다. 상기의 반응물을 상온에서 50 rpm 으로 20 분간 교반하여 혼합 반응물을 제조하였다. 상기 반응물을 함유한 테프론 반응기를

마이크로파 반응기 (Milestone사) 에 장착하고, 마이크로파 (2.54 GHz) 를 조사하여 120 ℃ 로 승온 시킨 후, 120 ℃ 에서 2 시간 동안 유지하여 결정화 반응을 수행한 후, 실온으로 냉각, 세척 (증류수) 및 건조하여 다공성 유무기 혼성체 (Zr-BDC(NH₂)) 를 수득하였다. 본 실시예에서 수득된 결정의 XRD 패턴이 문헌 값과 일치하는 것을 확인하였다 [J. AM. CHEM. Soc. 130, 13850, 2008]. 전자현미경으로 분석결과 입자의 사이즈가 200 nm 로서, 상대적으로 결정이 균일함을 확인하였다.

[0113] <제조예 11>

[0114] 제조예 1의 Cr-BDC를 200 ℃ 진공오븐에서 12시간 동안 전처리하였다. 18g의 아미노메탄술폰산 (Amionmethansulfonic acid, AMS)을 톨루엔 1000ml에 넣었다. 전처리된 Cr-BDC 50g을 상기 용액에 넣고 질소를 흘려주면서 110℃ 에서 12시간 환류 반응을 시켜 불포화 Cr자리에 아미노기를 붙이고 술폰산을 기능화 시킨 AMS-Cr-BDC를 제조하였다. 적외선 분광법을 이용하여 3200-3400 cm⁻¹ 영역에서 아미노 그룹이 (-NH₂) 존재함을 확인하였으며, 1150 cm⁻¹ 영역에서 S=O 대칭 결합을 확인 하였다.

[0115] <제조예 12>

[0116] 제조예 1의 Cr-BDC 20g을 200 ℃ 진공오븐에서 12시간 동안 전처리 한 후 76ml의 다이에틸렌트리아민(DETA)이 섞여 있는 1000ml의 톨루엔 용액에 넣는다. 상기 용액을 110 ℃ 에서 12시간 환류반응 시킨 후 종이필터를 사용하여 분리하고 110℃ 오븐에서 건조시켜 불포화 금속자리에 아미노 작용기를 배워시킨 다공성 유-무기 혼성체 DETA-Cr-BDC를 제조하였다. 적외선 분광법을 이용하여 에틸렌기와 아미노 그룹을 (-NH₂) 확인할 수 있었다.

[0117] <제조예 13>

[0118] 제조예 12와 동일한 방법에 의해 Ethylenediamine(ED)을 담지한 ED-Cr-BDC를 제조하였다.

[0119] <제조예 14>

[0120] 제조예 12 와 동일한 로딩방법을 사용하고, Cr-BDC대신에 제조예 2에서 제조된 Fe-BTC를 사용하여 ED가 기능화된 ED-Fe-BTC 20g을 제조하였다.

[0121] <실시예 1>

[0122] 0.15g의 CaCl₂를 80ml 증류수에 녹인 후 제조예 1에서 제조된 0.5g의 Cr-BDC를 넣고 10분간 교반하여, 30 중량부 CaCl₂ 가 담지된 CaCl₂/Cr-BDC 제조하였다. 제조된 30중량부CaCl₂/Cr-BDC 분말을 증류수로 정제한후 100℃ 에서 건조 하였다. 건조된 분말의 결정성은 CaCl₂ 담지전과 유사함을 확인할 수 있었다. 또한 CaCl₂ 30 중량부가 담지된Cr-BDC 의 BET 표면적이 2800 m²/g 으로 감소함을 확인할 수 있었다.

[0123] <실시예 2>

[0124] 0.10g 및 0.15g의 CaCl₂를 80ml 증류수에 녹인 후 제조예 2에서 제조된 0.5g의 Fe-BTC를 넣고 10분간 교반하여, 20중량부 및 30 중량부 CaCl₂ 가 담지된 CaCl₂/Fe-BTC 제조하였다. 제조된 CaCl₂/Fe-BTC 분말을 증류수로 정제한후 100℃ 에서 건조 하였다. 건조된 분말의 결정성은 CaCl₂ 담지전과 유사함을 확인할 수 있었다. 또한 CaCl₂ 10, 20 및 30 중량부가 담지된 Fe-BTC의 BET 표면적이 1350 m²/g 및 1160m²/g 으로 각각 감소함을 확인할 수 있었다. 전자현미경 분석결과 결정모양이 Fe-BTC의 외형과 일치함을 확인하였다 (도 1). 또한, 건조된 분말의 결정성은 CaCl₂ 담지전과 유사함을 XRD 를 통하여 확인하였다 (도 2). 이로부터 CaCl₂가

효과적으로 Fe-BTC 세공내에 담지되었음을 확인할 수 있었다.

[0125] <실시예 3>

[0126] 실시예 2와 동일한 방법을 이용하여 CaSO₄가 10 중량부, 30중량부가 각각 담지 된 CaSO₄/Fe-BTC를 제조하였다. 제조된 CaSO₄/Fe-BTC의 결정구조가 유지됨을 XRD을 통하여 확인하였다.

[0127] <실시예 4>

[0128] 실시예 2와 동일한 방법을 이용하여 MgSO₄가 10 중량부, 30중량부가 각각 담지 된 MgSO₄/Fe-BTC를 제조하였다. 제조된 MgSO₄/Fe-BTC의 결정구조가 유지됨을 XRD을 통하여 확인하였다.

[0129] <실시예 5>

[0130] 0.25M AlCl₃·6H₂O 50ml를 100ml 비커에 넣고 교반하고 2.5M NaOH를 피펫을 사용하여 pH가 3.8이 될 때까지 떨어 뜨렸다. pH가 3.8이 될 때 즉시 0℃로 냉각시켜 케긴 구조의 Al₁₃ [(Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂)⁷⁺] 을 제조하였다. 제조된 케긴 구조의 Al₁₃ 양이온 0.1 ml를 50ml 증류수에 희석시킨 후 실시예 2의 1g의 Fe-BTC를 넣고 10분 간 교반하여 Al₁₃/Fe-BTC 복합체를 제조하였다.

[0131] <실시예 6>

[0132] 제조예 13에서 제조된 5g ED-Cr-BDC를 PWA(10ml of 0.01M H₃PW₁₂O₄₀·12H₂O, MPPW = 2882)에 섞고 12시간 동안 상온에서 교반하여 헤테로폴리음이온이 NH₃⁺-Cr-BDC 양이온과 이온결합에 의해서 담지된 PWA-NH₂-Cr-BDC 유기 혼성체를 제조하였다. ICP 원소분석 결과 PWA가 50 중량부로 담지된 것을 확인하였다.

[0133] <실시예 7>

[0134] 제조예 14에서 제조된 DETA-Fe-BTC를 이용하여 CaCl₂를 실시예 1과 같은 방법을 사용하여 담지 시켰다. 제조된 CaCl₂/DETA-Fe-BTC결정성을 XRD로 통하여 확인한 결과 결정구조가 유지되었다.

[0135] <실시예 8>

[0136] 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 CaCl₂ 10 중량부 및 20중량부 를 각각 제조예 9에서 제조된 Cr-BDC(NH₂) 100 중량부에 담지하였다. CaCl₂/Cr-BDC(NH₂) 의 결정성이 XRD 구조분석을 통하여 유지됨을 확인하였다.

[0137] <실시예 9>

[0138] 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 CaCl₂ 20중량부를 제조예 10에서 제조된 Zr-BDC(NH₂) 100 중량부에 담지하였다. XRD분석결과 담지된 30중량부 CaCl₂/Zr-BDC(NH₂)의 결정성이 유지됨을 확인하였다.

[0139] <실시예 10>

[0140] 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 CaCl₂ 30중량부를 제조예 4에서 제조된 Ti-BDC 100중량부에 담지하였다.

XRD분석결과 담지된 30중량부 $\text{CaCl}_2/\text{Ti-BDC}(\text{NH}_2)$ 의 결정성이 유지됨을 확인하였다.

[0141] <실시예 11>

[0142] 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 CaCl_2 30중량부 를 제조예 3에서 제조된 Al-BTC 100 중량부에 담지하였다.
XRD분석결과 담지된 30중량부 $\text{CaCl}_2/\text{Al-BTC}$ 의 결정성이 유지됨을 확인하였다.

[0143] <실시예 12>

[0144] 실시예 1에서 제조된 30중량부 $\text{CaCl}_2/\text{Fe-BTC}$ 를 Silica가 분산된 이소프로판올 용매에 분산시켜 [$\text{CaCl}_2/\text{Fe-BTC}$]-Silica 복합체를 제조하였다. 이때 사용된 실리카의 양은 $\text{CaCl}_2/\text{Fe-BTC}$ 100 중량부 대비 10 중량부였다.

[0145] <실시예 13>

[0146] 실시예 1에서 제조된 1000g $\text{CaCl}_2/\text{Fe-BTC}$ 를 20L 아세톤에 넣고 초음파를 이용하여 약 5분간 분산 시킨다. 습윤코팅장치(Washcoator)를 이용하여 Silica:셀룰로오스(50:50) 복합체 하니컴 로터에 코팅하였다. 코팅이 완료된 후 100°C 진공 오븐에서 건조하여 최종 코팅된 $\text{CaCl}_2/\text{Fe-BTC}$ 양은 하니컴 100 중량부대비 80중량부, 130 중량부로 조절하였다. 코팅된 $\text{CaCl}_2/\text{Fe-BTC}$ 두께는 300um 이내임을 확인하였다.

[0147] <실시예 14>

[0148] 실시예 13과 동일한 방법을 사용하여 실시예 8에서 제조된 30 중량부 $\text{CaCl}_2/\text{Cr-BDC}(\text{NH}_2)$ 을 Silica:셀룰로오스 (50:50) 복합체 하니컴 로터 100 중량부 대비 80 중량부로 코팅하였다.

[0149] <실시예 15>

[0150] 실시예 13과 동일한 방법을 사용하여 실시예 8에서 제조된 PWA- NH_2 -Cr-BDC를 하니컴 로터 100 중량부 대비 80중량부로 코팅하였다.

[0151] <실시예 16>

[0152] 제조예 2 및 실시예 2에서 제조된 Fe-BTC, 30중량부 $\text{CaCl}_2/\text{Fe-BTC}$, SAPO-34 ($740 \text{ m}^2/\text{g}$)를 사용하여 압력 변화에 따른 수분 흡탈착량 변화를 측정하였다(도 3). 수분 흡착 및 흡착 속도는 중량 측정 분석기를 사용하여 측정하였다. 이때 흡착제는 각각 약 30mg을 150°C 에서 12시간 동안 열처리하여 사용하였다. 도 3의 수분 흡탈착 등온선으로부터, Fe-BTC의 경우 $P/P_0=0.6$ 이상에서 SAPO-34 흡착제보다 2.7배 더 높은 흡착량을 확인하였다. 반면에 $P/P_0=0.3$ 이하에서는 SAPO-34 흡착제에서의 수분 흡착량이 더 높게 증가하였다. 이에 Fe-BTC의 저압 흡착량을 증가시키기 위해 실시예 2 에서 제조된 30중량부 $\text{CaCl}_2/\text{Fe-BTC}$ 를 사용하여 수분 흡탈착량을 측정하였다. 30중량부 $\text{CaCl}_2/\text{Fe-BTC}$ 의 수분 흡탈착 결과를 보면, $P/P_0=0.35\sim 0.6$ 에서의 흡착량은 순수한 Fe-BTC보다 약 35%정도 감소하였으나, $P/P_0=0.35$ 이하에서는 흡착량이 증가하였다. 또한, SAPO-34와 비교 시 $P/P_0=0.15\sim 0.3$ 에서 약 30% 높은 흡착량을 확인하였다.

[0153] <실시예 17>

[0154] 제조예 1에서 제조된 Cr-BDC, 실시예 1의 30중량부 CaCl₂/Cr-BDC 및 SAPO-34(740 m²/g)를 사용하여 압력 변화에 따른 수분 흡탈착량 변화를 측정하였다(도 4). 이때 흡착제는 각각 약 30mg을 150℃에서 12시간 동안 열처리 하여 사용하였다. 도 3의 수분 흡탈착 등온선으로부터, Cr-BDC의 경우 P/P₀=0.5이상에서 SAPO-34 흡착제보다 약 5배 이상 흡착하는 것을 확인하였다. 반면에 P/P₀=0.4이하에서는 SAPO-34 흡착제에서의 수분 흡착량이 더 증가하였다. 이에 Cr-BDC의 저압 흡착량을 증가 시키기 위해 실시예 1에서 제조된 30중량부 CaCl₂/Cr-BDC 사용하여 수분 흡탈착량을 측정하였다. 30중량부 CaCl₂/Cr-BDC의 수분 흡탈착 결과를 보면, P/P₀=0.4이상에서의 흡착량은 순수한 Cr-BDC보다 약 40%정도 감소하였으나, P/P₀=0.4이하에서는 흡착량이 증가하였다. 또한, SAPO-34와 비교 시 P/P₀=0.05이상에서 수분 흡착량이 더 높았으며, 특히 P/P₀=0.25~0.3영역에서는 약 2배 정도 높은 흡착량을 확인하였다.

[0155] <실시예 18>

[0156] 제조예 2 및 실시예 2에서 제조된 Fe-BTC, 20, 30중량부 CaCl₂/Fe-BTC를 사용하여 P/P₀=0.65에서 시간에 따른 수분 흡착 속도를 측정하였다(도 5). 이때 흡착제는 각각 약 30mg을 150℃에서 12시간 동안 열처리 하여 사용하였다. 하기의 표 1로부터, 20 중량부 이상 CaCl₂가 담지된 CaCl₂/Fe-BTC에서 흡착 속도가 가장 빠르게 증가하는 것을 알 수 있었다. 20중량부와 30중량부 CaCl₂가 담지된 Fe-BTC의 흡착 속도를 비교해 보면 20중량부 CaCl₂가 담지된 Fe-BTC에서 30중량부 CaCl₂가 담지된 MIL-100Fe보다 수분 흡착속도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

[0157] 표 1은 P/P₀=0.65에서, Fe-BTC 및 20, 30 중량부 CaCl₂/Fe-BTC의 시간에 따른 수분 흡착량 측정 결과를 요약한 것이다.

표 1

	흡착량 (g H ₂ O / g 건조 흡착제)				
	5min	10min	15min	20min	30min
Fe-BTC	0.197	0.3	0.38	0.44	0.54
20중량부 CaCl ₂ /Fe-BTC	0.276	0.41	0.49	0.56	0.62
30중량부 CaCl ₂ /Fe-BTC	0.245	0.37	0.44	0.48	0.54

[0159] <실시예 19>

[0160] 실시예 1 및 2에서 제조된 30중량부 CaCl₂/Cr-BDC 및 CaCl₂/Fe-BTC를 사용하여 히트 펌프(heat pump)에 응용하기 위한 실험 조건에 따른 수분 탈착량을 측정하였다. 이때 흡착제는 약 30mg을 150℃에서 12시간 동안 열처리 하여 사용하였다(도 6). 실험 조건 1은 40℃, 12hPa에서 흡착하여 95℃, 56hPa 조건에서 탈착(Lift 1), 조건 2는 30℃, 12hPa에서 흡착하여 140℃, 56hPa에서 탈착(Lift 2), 마지막으로 조건 3은 30℃, 12hPa에서 흡착하여 140℃, 12hPa에서 탈착(Lift 3)하여 수분의 탈착량을 측정하였다. CaCl₂/Fe-BTC (30중량부 CaCl₂)와 CaCl₂/Cr-BDC (30중량부 CaCl₂)의 성능을 비교하기 위해 Silica gel, 제올라이트 NaA, 제올라이트 NaY, 제올라이트 Li-LSX 및 유-무기 다공성소재 ISE-1를 문헌(J. AM. CHEM. Soc. 2009, 131, 2776-2777)을 이용하여 탈착량을 비교하였다. 도 6의 결과로부터, 문헌에서 가장 좋은 성능을 나타낸 시료는 ISE-1이며, 조건 1에서는 51g/Kg, 조건 2에서는 72g/Kg 및 조건 3조건에서는 208g/Kg을 나타내었다. 반면에 본 발명에서 제조된 CaCl₂/Fe-BTC (30중량부 CaCl₂)에서는 조건 1에서 가장 좋은 결과를 나타내었다. 결과를 보면 조건 1에서 138g/Kg을 나타내었으며 조건 3에서는 360g/Kg의 우수한 성능을 나타내었다. 또한 CaCl₂/Cr-BDC (30중량부 CaCl₂) 시료에서는 조건 1에서 123g/Kg의 수분 탈착량을 보였지만 조건 3에서는 585g/Kg으로 이 조건에서는 가장 좋은 성능을 나타내었다. 문헌에서 가장 좋은 성능을 나타낸 ISE-1보다 조건에 따라 적게는 1.6배 많게는 2.8배 높은 성능을 나타내었다. 특히, 조건 1에서는 CaCl₂/Fe-BTC (30중량부 CaCl₂)에서 ISE-1보다 2.7배

높은 아주 우수한 성능을 나타내었다.

[0161] <실시예 20>

[0162] 제조예 2 및 실시예 7에 의해서 제조된 Fe-BTC, CaCl₂/DETA-Fe-BTC 및 제올라이트 SAPO-34(740 m²/g)를 사용하여 압력 변화에 따른 수분 흡탈착량 변화를 측정하였다. 이때 흡착제는 각각 약 30mg을 150℃ 에서 12시간 동안 열처리하여 사용하였다. SAPO-34와 비교 시 P/P₀=0.15~0.3에서 CaCl₂/DETA-Fe-BTC가 약 20% 높은 흡착량을 확인하였다.

[0163] <실시예 21>

[0164] 실시예 17 과 동일한 측정조건에서 실시예 9에 의해서 제조된 30중량부 CaCl₂/Zr-BDC(NH₂)의 수분 흡탈착량 변화를 측정한 결과 SAPO-34와 비교하여 15% 높은 흡착량을 얻었다.

[0165] <실시예 22>

[0166] 실시예 1에서 제조된 30중량부 CaCl₂/Cr-BDC 파우더를 편심 프레스(Korsch사 EK0형)를 이용하여 펠렛을 제조하였다. 우선 몰딩되는 입자사이의 점착력을 증가시키기 위해서 흑연 3 중량부를 97 중량부 Cr-BDC과 혼합 후 24시간동안 볼밀링한다. 혼합 및 볼밀링 후 파우더의 결정성은 순수 Cr-BDC 대비 거의 변화되지 않음을 확인하였다. 이렇게 준비된 혼합 분말을 프레스를 이용하여 압축 및 분쇄 후 825~425um 크기의 체를 통해 밀도가 0.45g/ml 수준의 파우더만 걸러내었다. 1차 압축/분쇄한 혼합 파우더의 결정성은 순수한 CaCl₂/Cr-BDC 대비 약 20% 감소하였다. 편심 프레스의 성형 조건은 펠렛 직경 3mm, 충전 높이 12 mm, 상부 스텝프의 침투 깊이 7.0mm, 로터의 분 당 회전수는 20으로 선택되었다. 이 조건에서 최종 성형된 펠렛의 평균 높이는 4.22mm, 평균 무게는 0.0299g였으며, 결정성은 펠렛 성형전 대비 거의 변화되지 않았다.

[0167] <실시예 23>

[0168] 실시예 2 에서 제조된 30중량부 CaCl₂/Fe-BTC 파우더에 메틸셀룰로오스 3 중량 %을 분산시킨 에탄올 용액을 분무건조기에 넣고 분무 건조하여 직경 3mm CaCl₂/Cr-BTC 을 제조하였다. 표면적 측정결과 단지 5%의 표면적 감소가 있음을 확인하였다.

[0169] <실시예 24>

[0170] 제조예 2 및 실시예 2 에서 제조된 Fe-BTC, CaCl₂/Fe-BTC (30중량부 CaCl₂), SAPO-34와 상업용 흡착제인 Silica gel(Sigma-aldrich) 및 NaX(PQ)를 사용하여 승온 온도에 따른 수분 탈착 속도를 측정하였다 수분 탈착 속도를 측정하기 위해 중량 열분석기(TGA)를 사용하여 30℃, 60℃ 에서 탈착 속도를 측정하였다(도 7 및 도 8). 이때 흡착제는 각각 10mg이하를 사용하였으며, 상대습도 70%로 습도가 유지되는 챔버에서 6시간 이상 포화된 시료를 사용하여 실험을 진행하였다. 표 2 는 30℃ 에서의 수분 탈착 속도를 나타낸 결과로써, 10분 미만에서는 30중량부의 CaCl₂가 담지된 Fe-BTC(30중량부 CaCl₂)에서 가장 빠른 탈착 속도를 보인 반면, 상업용 흡착제인 NaX에서 가장 느린 탈착 속도를 나타내었다. 30중량부의 CaCl₂가 담지된 Fe-BTC(30중량부 CaCl₂) 시료에서는 순수한 Fe-BTC보다 저온 탈착 특성이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 5분 미만에서의 탈착량을 보면 상업용 흡착제인 silica gel과 NaX보다 Fe-BTC(30중량부 CaCl₂)에서 4배 이상 많은 수분 탈착량을 보임을 알 수 있었다.

[0171] 하기의 표 2 는 Fe-BTC 및 CaCl₂/Fe-BTC (30중량부 CaCl₂) 및 SAPO-34 와 상업용 흡착제인 Silica gel(Sigma-aldrich) 및 NaX(PQ) 를 사용하여 승온 온도(30℃)에 따른 수분 탈착 속도측정 결과를 요약한 것이고, 표 3 은

Fe-BTC 및 CaCl₂/Fe-BTC (30중량부 CaCl₂) 및 SAPO-34 와 상업용 흡착제인 Silica gel(Sigma-aldrich) 및 NaX(PQ) 를 사용하여 승온 온도(60℃)에 따른 수분 탈착 속도측정 결과를 요약한 것이다.

표 2

승온 온도 30℃	중량 손실 (g H ₂ O / g 포화 흡착제)				
	2.5min	5min	10min	15min	20min
Silica gel	1.8	2.7	3.4	3.7	3.9
SAPO-34	1.8	2.7	4.2	5.3	6.2
NaX	1.2	1.9	2.9	3.7	4.2
Fe-BTC	2.7	5.5	11.4	17.2	17.5
30중량부 CaCl ₂ /Fe-BTC	4.7	8.4	12.3	15.2	22.7

[0172]

표 3

승온 온도 60℃	중량 손실 (g H ₂ O / g 포화 흡착제)				
	1min	2.5min	5min	10min	15min
Silica gel	1.7	5.8	6.8	6.8	6.8
SAPO-34	1.4	6.3	12.4	17	19.4
NaX	1	3.8	6.1	7.4	8
Fe-BTC	1.3	10.9	30.6	41.5	41.9
30중량부 CaCl ₂ /Fe-BTC	2.4	11.3	20.9	28.3	32

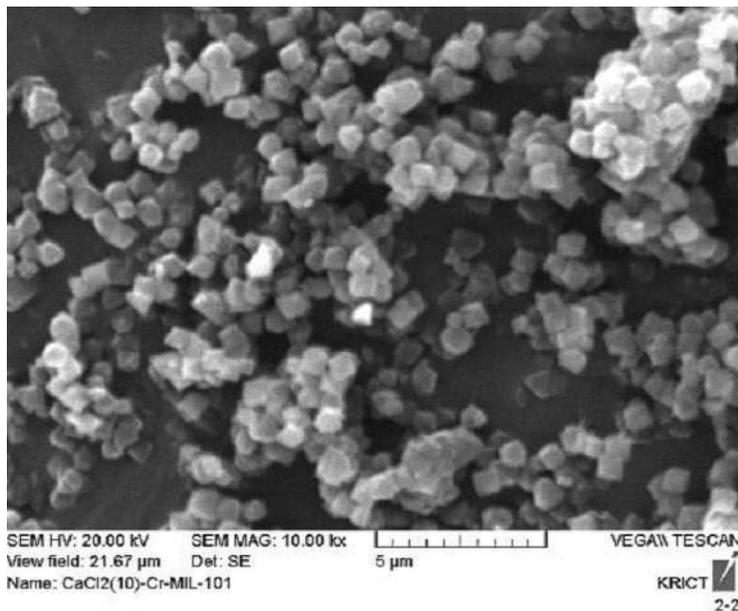
[0173]

이상으로부터, 본 발명의 다양한 실시태양은 예시의 목적으로 본원에 기재된 것이고, 본 발명의 범위 및 사상으로부터 벗어남 없이 다양한 변형이 이루어질 수 있다는 점은 이해될 것이다. 따라서, 본원에 개시된 다양한 실시태양은 제한적인 것으로 의도된 것이 아니며, 그 진정한 범위 및 사상은 하기 청구범위에 나타난다.

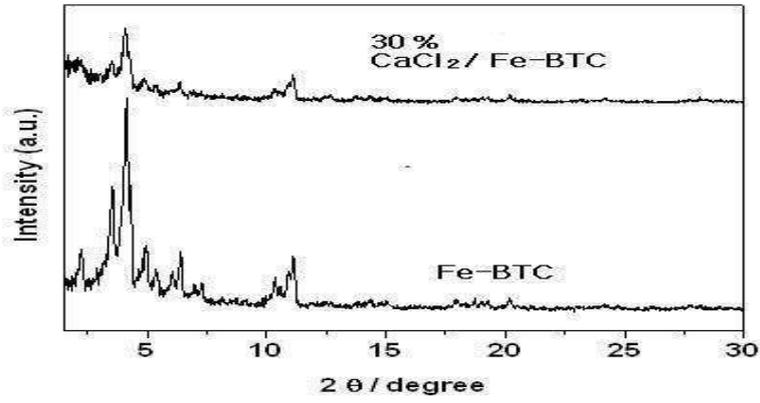
[0174]

도면

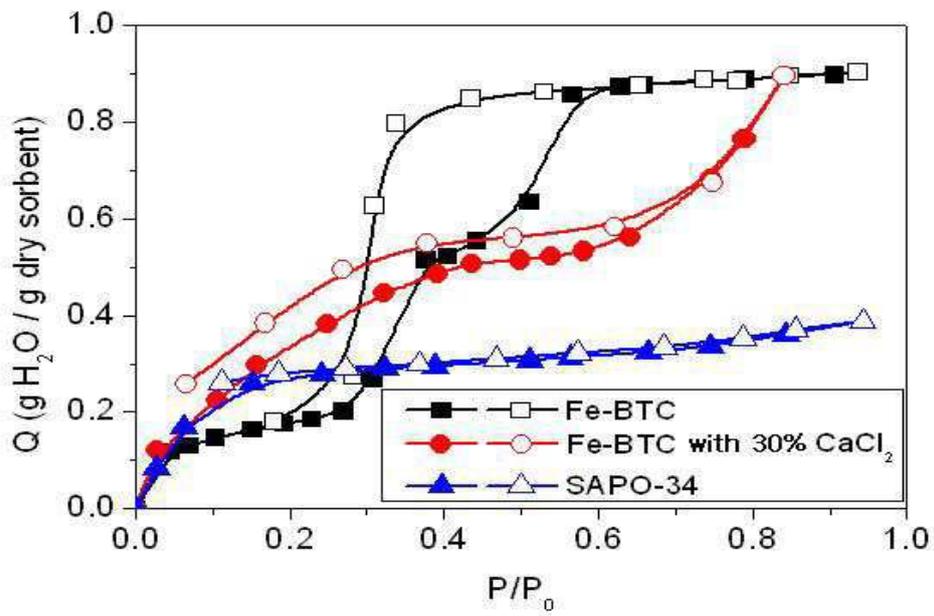
도면1



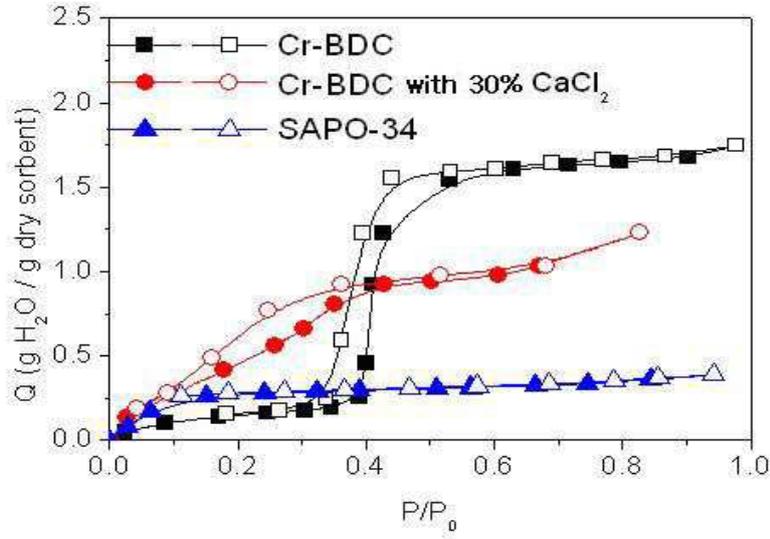
도면2



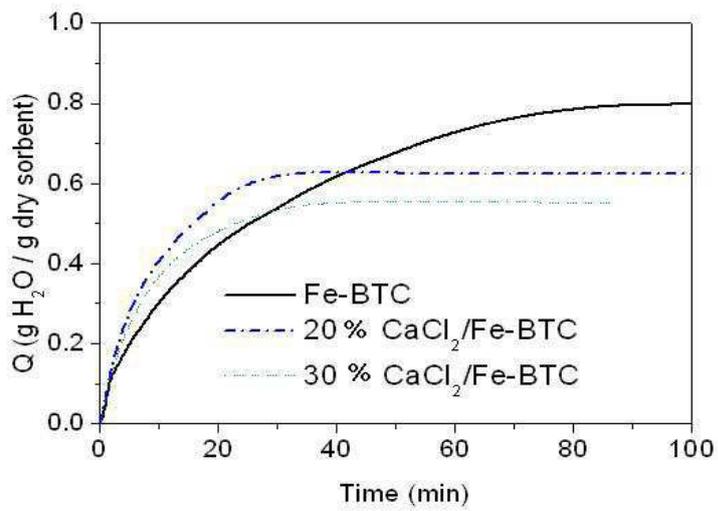
도면3



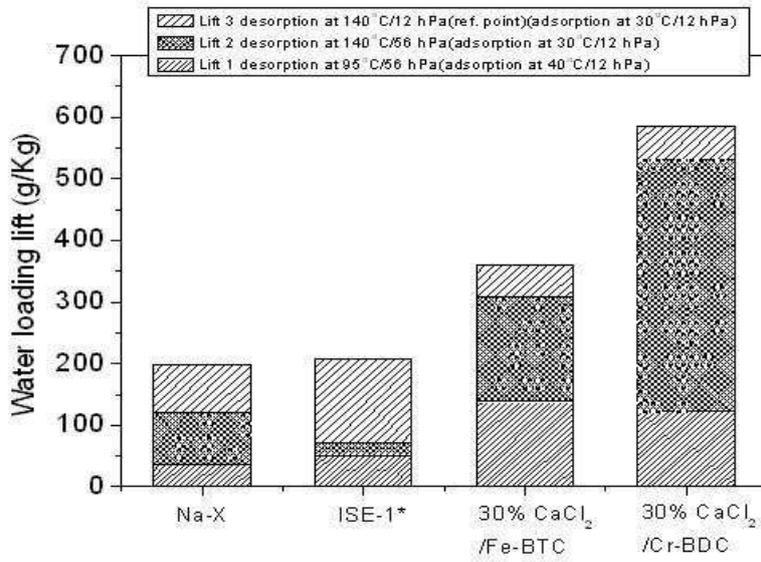
도면4



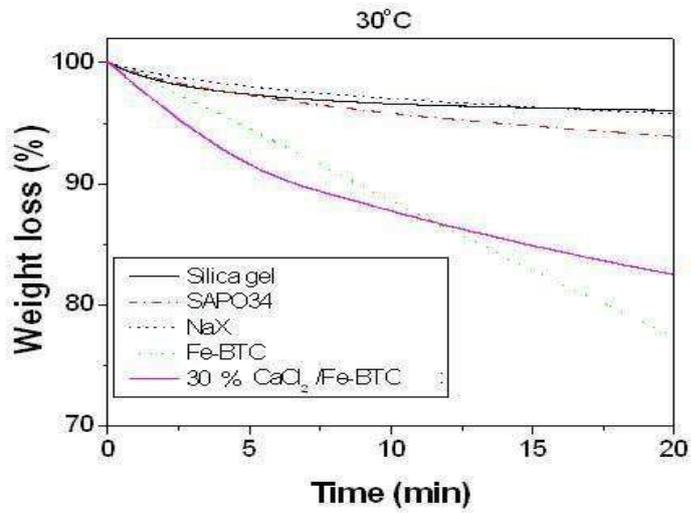
도면5



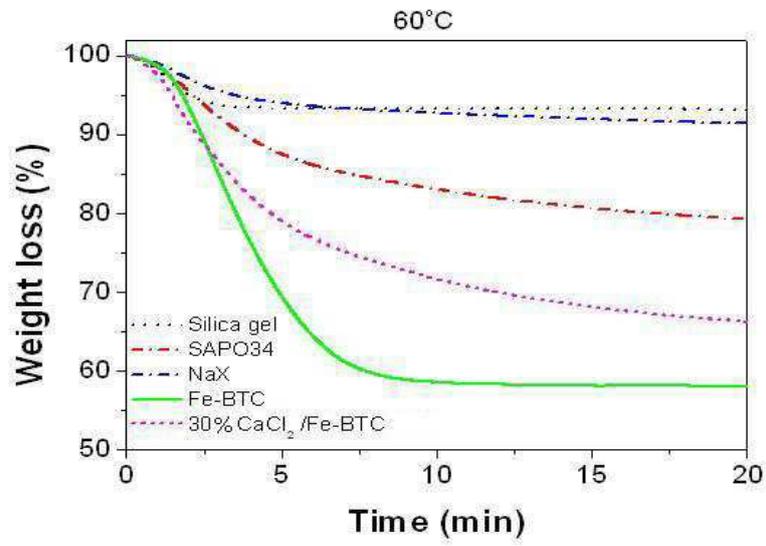
도면6



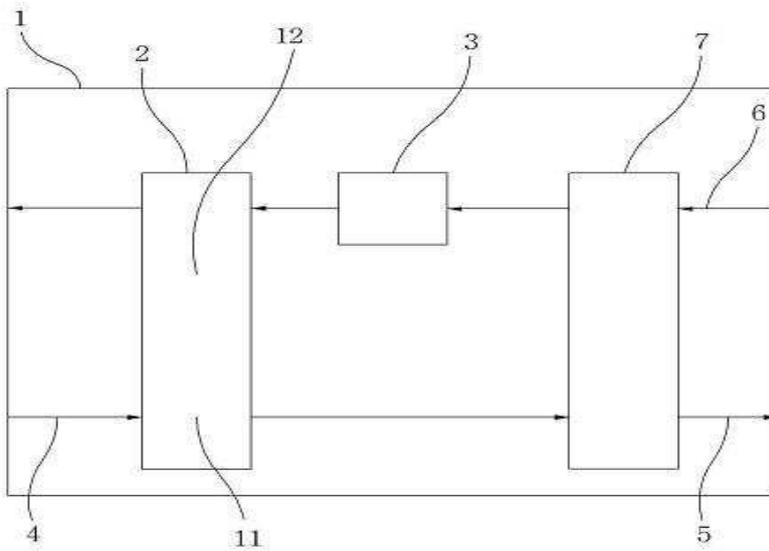
도면7



도면8



도면9



도면10

