



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월28일
(11) 등록번호 10-0806586
(24) 등록일자 2008년02월18일

(51) Int. Cl.

B01J 20/02 (2006.01) B01J 20/22 (2006.01)

B01J 20/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0121071

(22) 출원일자 2006년12월02일

심사청구일자 2006년12월02일

(65) 공개번호 10-2007-0092592

(43) 공개일자 2007년09월13일

(30) 우선권주장

1020060022809 2006년03월10일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

US5087656A

W02004/069915A

JP13259417A

KR1020020048234A

전체 청구항 수 : 총 14 항

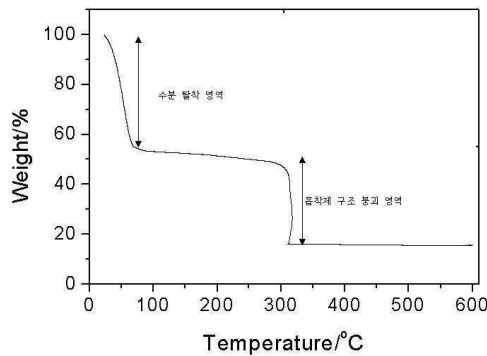
심사관 : 김용일

(54) 수분의 흡착 및 탈착을 위한 흡착제

(57) 요약

본 발명은 높은 표면적과 분자크기 또는 나노크기의 세공을 갖는 다공성 유무기복합체를 이용한 흡착제, 특히 수분의 흡착제에 관한 것이며 흡탈착이 100 °C 이하에서도 용이하고 흡착제의 중량당 흡착량은 물론 100 °C 이하로 가열할 때 중량당 탈착량이 높아 가습기, 제습기 및 냉난방기에 적용 가능한 흡착제 및 이를 이용한 습도 조절 기술에 관한 것이다.

대표도 - 도4



특허청구의 범위

청구항 1

1000 m^2/g 초과 10000 m^2/g 미만의 표면적, 1.0 mL/g 초과 10 mL/g 미만의 세공 부피, 0.5 ~ 2nm의 세공크기를 가지며 금속전구체와 리간드의 반응에 의해 얻어지는 다공성 유무기 혼성체를 이용한 수분 흡착제.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 다공성 유무기 혼성체는 실온에서 흡착된 수분이 100℃에서 80 내지 100% 탈착되는 것을 특징으로 하는 다공성 유무기 혼성체를 이용한 수분 흡착제.

청구항 3

제 2항에 있어서,

유무기 혼성체의 평균 입자 크기는 10 내지 500nm인 것을 특징으로 하는 다공성 유무기 혼성체를 이용한 수분 흡착제.

청구항 4

제 1항에 있어서,

금속 전구체는 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 또는 Bi 에서 선택된 하나 이상의 금속 또는 그 금속 화합물인 것을 특징으로 하는 다공성 유무기 혼성체를 이용한 수분 흡착제.

청구항 5

제 4항에 있어서,

리간드로 작용할 수 있는 유기물은 카복산기, 카복산 음이온기, 아미노기($-\text{NH}_2$), 이미노기($>\text{NH}$), 아미드기($-\text{CONH}_2$), 술폰산기($-\text{SO}_3\text{H}$), 술폰산 음이온기($-\text{SO}_3^-$), 메탄디티오산기($-\text{CS}_2\text{H}$), 메탄디티오산 음이온기($-\text{CS}_2^-$), 피리딘기 또는 피라진기에서 선택되는 하나 이상의 작용기를 가지는 화합물 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 다공성 유무기혼성체를 이용한 수분 흡착제.

청구항 6

제 5항에 있어서,

카복산기를 갖는 화합물은 벤젠디카복실산, 나프탈렌디카복실산, 벤젠트리카복실산, 나프탈렌트리카복실산, 피리딘디카복실산, 비피리딘디카복실산, 포름산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 헥사다이옥식산, 헵타다이옥식산, 또는 시클로헥실디카복실산에서 선택되는 것을 특징으로 하는 다공성 유무기혼성체를 이용한 수분 흡착제.

청구항 7

제 6항에 있어서,

유무기혼성체는 크롬테레프탈레이트, 철테레프탈레이트 또는 바나듐테레프탈레이트인 것을 특징으로 하는 다공성 유무기혼성체를 이용한 수분 흡착제.

청구항 8

제 7항에 있어서,

유무기혼성체는 크롬테레프탈레이트인 것을 특징으로 하는 다공성 유무기혼성체를 이용한 수분 흡착제.

청구항 9

제 8항에 있어서,

유무기혼성체는 세공을 갖는 입방정의 크롬테레프탈레이트인 것을 특징으로 하는 다공성 유무기혼성체를 이용한 수분 흡착제.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 유무기 혼성체는

1) 금속전구체, 리간드로 작용할 수 있는 유기물 및 용매를 혼합하여 반응물 혼합액을 제조하는 단계; 및

2) 상기 반응물 혼합액에 0.3-300 GHz의 마이크로파를 조사하여 100 ℃이상으로 가열하는 단계;

를 포함하는 단계로 제조된 것을 특징으로 하는 다공성 유무기 혼성체를 이용한 수분 흡착제.

청구항 11

제 10항에 있어서,

가열 온도는 100-250 ℃인 것을 특징으로 하는 다공성 유무기혼성체를 이용한 수분 흡착제.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 1)단계 후에 반응물 혼합액에 1분 이상 초음파를 조사하거나 5분 이상 교반하는 전처리 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 유무기혼성체를 이용한 수분 흡착제.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 다공성 유무기 혼성체는 후막, 박막 또는 멤브레인 형태로 제조되어 사용되는 것을 특징으로 하는 수분 흡착제.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 후막, 박막 또는 멤브레인 형태는 알루미늄, 실리콘, 유리, 인듐틴옥사이드(ITO), 인듐아연옥사이드(IZO), 내열성 폴리머 재질 또는 상기 재질로 표면 처리된 기판을 반응물 혼합액에 침지하고 마이크로웨이브로 가열하여 제조하는 것을 특징으로 하는 다공성 유무기혼성체를 이용한 수분 흡착제.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<5> 본 발명은 100 ℃ 이내의 저온에서도 흡탈착이 용이하며 흡착 조건에서의 흡착량과 탈착조건에서의 흡착량의 차이가 큰 흡착체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 나노 크기의 세공을 갖고 표면적 및 세공부피가 매우 큰 특징을 갖는 다공성 유무기혼성체를 이용한 흡착체에 관한 것이다.

<6> 수분을 용이하게 흡착 및 탈착하는 흡착제는 다양한 용도를 갖고 있다. 예를 들자면, 제습기는 저온에서 수분을 흡착 후 고온으로 가열하면 탈착되는 특성을 갖는 흡착제를 활용할 수 있다. 또한, 냉난방기에 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 보

낼 수도 있어 쾌적한 실내 분위기를 얻을 수 있다. 이러한 개념을 적용한 에어컨 및 습도조절기가 US 6978635, 6959875, 6675601 등에 제안되어 있다. 그러나, 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 ℃ 이상의 고온이 요구되는 등 운전 비용의 상승 원인이 된다.

<7> 따라서, 저온에서도 탈착 가능하고 흡착량 및 탈착량의 차이가 큰 흡착제의 개발이 매우 필요하다. 그러나, 흡착량이 증가하면 탈착이 어렵고 흡착량이 적을 경우에는 흡착량과 탈착량의 차이가 적은 문제가 항상 존재하였다. 본 발명에서는 표면적이 매우 큰 다공성 유무기 혼성체를 수분의 흡착제로 사용했을 때 큰 흡착량은 물론이고 낮은 온도에서 흡착된 수분의 대부분이 100℃ 이하의 온도에서 탈착됨을 발견하여 본 발명을 완성할 수 있었다.

<8> 본 발명에서 수분 흡착제로 사용된 다공성 유무기 혼성체는 중심금속 이온이 유기리간드와 결합하여 형성된 다공성 유무기 고분자 화합물로 정의될 수 있으며, 골격구조 내에 유기물과 무기물을 모두 포함하고 분자크기 또는 나노크기의 세공구조를 갖는 결정성 화합물을 의미한다. 다공성 유무기 혼성체는 광범위한 의미의 용어로서 일반적으로 다공성 배위고분자(porous coordination polymers)라고도 하며(Angew. Chem. Intl. Ed., 43, 2334, 2004) 금속-유기 골격체 (metal-organic frameworks)라고도 한다(Chem. Soc. Rev., 32, 276, 2003). 이러한 물질에 대한 연구는 분자배위결합과 재료과학의 접목에 의해 최근에 새롭게 발전하기 시작하였으며, 이 물질들은 고표면적과 분자크기 또는 나노크기의 세공을 갖고 있어 다양한 나노 물질로 사용될 수 있기 때문에 최근에 활발히 연구되고 있다.

<9> 이러한 물질들은 여러 가지 방법으로 제조되며 대표적으로는 실온 근방에서 용매확산(solvent diffusion)을 이용하거나 물을 용매로 사용하여 고온에서 반응시키는 수열 합성(hydrothermal synthesis) 혹은 유기물을 용매로 사용하는 용매열 합성(solvothermal synthesis) 방법을 통해 제조되어 왔다(Microporous Mesoporous Mater., 73, 15, 2004; Accounts of Chemical Research, 38, 217, 2005).

<10> 유무기 혼성체의 합성은 제올라이트나 메조세공체 화합물과 같은 무기 다공성 물질의 합성과 유사하게 물이나 적당한 유기물을 용매로 사용하고 일반적으로 용매나 혼합용액의 비점 이상의 합성온도에서의 자연 증기압 (autogeneous pressure) 하에서 결정화 과정을 거쳐 이루어진다. 즉, 제올라이트나 메조세공체 물질의 합성과 유사하게 반응물을 압력 반응기에 넣고 밀폐시킨 후 고온에서 보통 며칠 정도의 결정화 시간이 경과한 후 얻어질 수 있었다. 종래의 고온의 합성을 위한 열원으로는 보통 저장체의 발열을 이용한 전기 가열을 이용하나, 전기 가열을 이용하는 방법은 반응시간이 길어서 경제적이지 못하고, 작은 결정입자를 얻기 위해 반응시간을 줄일 경우 무정형의 유무기 혼성체가 제조되는 문제점이 있어 세공을 갖는 500nm이하, 보다 바람직하게는 100nm이하의 작은 결정 입자로 제조하는 것이 불가능하다.

<11> 따라서 본 발명에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 마이크로파를 열원으로 이용하여 다공성 유무기 혼성체를 합성하였다. 마이크로파를 이용한 합성에 의해서는 작은 입자의 결정이 얻어지므로 흡착제로 사용할 경우 확산이 용이한 장점을 갖는다. 또한, 박막, 후막 및 멤브레인으로 가공하기도 용이하다. 한편, 마이크로파에 의한 합성은 유무기 혼성체의 소수성과 친수성을 개선하여 수분 흡착제로서의 성능이 개선된다. 따라서, 금속염, 유기리간드 화합물과 물이나 유기용매 등으로 구성된 전구체 물질을 잘 혼합한 후 압력 반응기에 넣고 완전히 밀폐시킨 후 압력 반응기를 마이크로파 오븐에 넣어 마이크로파를 열원으로 이용하여 자동 압력하에서 합성할 수 있으며 마이크로파를 이용한 연속 합성도 가능하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<12> 이에 따라 본 발명에서는 높은 수분 흡착량을 갖고 비교적 저온에서도 탈착이 용이한 흡착제를 개발하고자 하였으며 다공성 유무기 혼성체를 적용하여 흡착량과 흡착 특성이 우수한 흡착제를 개발하고자 하였다.

<13> 따라서, 본 발명은 수분의 흡착 및 탈착이 용이한 흡착제를 개발하고자 함이며 더 나아가 이러한 흡착제를 이용한 습도 조절을 이루는 목적도 있다. 또한, 이러한 흡착제를 제조하는 방법을 제공함도 또 다른 목적이다.

발명의 구성 및 작용

<14> 본 발명은 수분 흡착제에 관한 것으로서, 특히 나노 크기의 입경을 갖는 다공성의 유무기 혼성체를 활용한 흡착제임을 특징으로 한다.

- <15> 본 발명은 저온에서도 탈착이 용이하고 저온 흡착량과 고온 흡착량과의 차이가 큰 다공성 유무기 혼성체를 이용한 흡착제를 제공하는 것으로, 본 발명에 따른 흡착제는 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다 큰 표면적, 1.0 mL/g 보다 큰 세공부피, $0.5 - 2\text{nm}$ 의 세공크기를 가지며 유기물과 무기물을 모두 골격의 구성 성분으로 함유하고 있는 것을 특징으로 하며, 실온의 수분 흡착량에 대한 100°C 에서의 수분 흡착량의 비가 0.2 보다 작은 경우 보다 바람직하다.
- <16> 표면적 및 세공 부피는 상기의 값보다 작은 경우 수분 흡착제로서의 효과가 크지 않으며, 표면적 및 세공 부피는 크면 클수록 좋지만 제조 방법상 실질적으로 실현 가능한 범위는 표면적의 경우의 상한은 $10000 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도이고, 세공 부피의 상한은 10mL/g 정도이다. 세공 크기는 0.5 nm 이하이면 흡탈착 속도가 느려 흡탈착에 필요한 시간이 증가하는 문제점이 있으며 2.0 nm 이상이면 흡착체의 구조가 불안정해지고 따라서 흡착제의 내구성이 매우 약한 문제가 있다. 또한, 종래의 흡착제의 경우 실온의 수분 흡착량에 대한 100°C 에서의 수분 흡착량의 비가 $0.5 \sim 1$ 정도의 값으로, 100°C 이하의 온도에서는 흡착된 수분의 50% 이하가 탈착되어 저온에서의 탈착 특성이 좋지 않은 문제점이 있었으나, 본 발명에 따른 흡착제의 경우에는 100°C 이하의 온도에서 흡착된 수분의 80% 이상이 탈착되는 특성을 가진다.
- <17> 본 발명에 따른 흡착제는 구체적으로는 금속테레프탈레이트 등이며 금속으로는 크롬, 알루미늄, 철 등이다.
- <18> 본 발명에 따른 흡착제의 제조 방법은 금속원, 테레프탈산 혹은 벤젠 트리카복시산 등에서 선택되는 유기물, 및 용매를 반응기에 넣고 밀봉 한 후 고온으로 가열하되 마이크로파를 이용하여 반응 온도를 유지하며 압력은 자동 압력으로 유지하여 제조할 수 있다.
- <19> 이하 본 발명에 따른 흡착제로 사용되는 다공성 유무기 혼성체의 제조방법을 보다 상세히 설명한다.
- <20> 본 발명에 따른 흡착제로 사용되는 다공성 유무기혼성체는
- <21> 1) 금속전구체, 리간드로 작용할 수 있는 유기물 및 용매를 혼합하여 반응물 혼합액을 제조하는 단계; 및
- <22> 2) 상기 반응물 혼합액에 $0.3\sim 300 \text{ GHz}$ 의 마이크로파를 조사하여 100°C 이상으로 가열하는 단계;
- <23> 를 포함하는 제조방법에 의해 제조되며, 상기의 제조방법에 의해 제조된 다공성 유무기 혼성체는 나노 크기의 입경을 가지고 입자 크기 분포가 균일하며, 평균 입경이 500nm 이하이고, 바람직하게는 $10\sim 500\text{nm}$ 이고, 보다 바람직하게는 200nm 이하, 보다 더 바람직하게는 100nm 이하, 가장 바람직하게는 50nm 이하인 다공성 유무기혼성체일 수 있다.
- <24> 본 발명에 따른 제조 방법에 따른 다공성 유무기혼성체는 분말상이거나, 후막, 박막 또는 멤브레인 형태일 수 있다.
- <25> 박막 또는 멤브레인 형태의 다공성 유무기혼성체는 상기 반응물 혼합액에 기판을 침지한 후 마이크로파를 조사하여 가열하는 방법으로 용이하게 제조할 수 있다.
- <26> 본 발명에 따른 다공성 유무기 혼성체는 고온 반응의 열원으로 마이크로파를 적용하여 제조되며 주파수가 대략 $300 \text{ MHz} - 300 \text{ GHz}$ 의 어떠한 마이크로파를 반응물을 가열하는 데 이용할 수 있으나 공업적으로 많이 사용되고 있는 주파수 2.45 GHz , 0.915 GHz 의 마이크로파를 이용하는 것이 간편하고 효율적이다.
- <27> 유무기혼성체의 하나의 구성원소인 금속 물질은 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 적당하다. 전이금속 중에서도 크롬, 바나듐, 철, 니켈, 코발트, 구리, 티타늄 및 망간 등이 적당하며 크롬이 가장 적당하다. 전이금속 외에도 배위화합물을 만드는 전형원소는 물론 란타늄 같은 금속도 가능하다. 전형원소 중에는 알루미늄 및 실리콘이 적당하며 란타늄 금속 중에는 세륨, 란타늄이 적당하다. 금속원으로는 금속 자체는 물론이고 금속의 어떠한 화합물도 사용할 수 있다.
- <28> 유무기혼성체의 또 하나의 구성원소인 유기물은 링커 (linker)라고도 하며 배위할 수 있는 작용기를 가진 어떠한 유기물도 가능하며, 배위할 수 있는 작용기는 카복산기, 카복산 음이온기, 아미노기($-\text{NH}_2$), 이미노기($>\text{NH}$), 아마이드기($-\text{CONH}_2$), 술폰산기($-\text{SO}_3\text{H}$), 술폰산 음이온기($-\text{SO}_3^-$), 메탄디티오산기($-\text{CS}_2\text{H}$), 메탄디티오산 음이온기($-\text{CS}_2^-$), 피리딘기 또는 피라진기 등이 예시될 수 있다. 보다 안정한 유무기혼성체를 유도하기 위해서는

배위할 수 있는 자리가 2개 이상인, 예를 들면 바이덴테이트 또는 트리덴테이트인 유기물이 유리하다. 유기물로는 배위할 자리가 있다면 비피리딘, 피라진 등의 중성 유기물, 테레프탈레이트, 나프탈렌디카복실레이트, 벤젠트리카복실레이트, 글루타레이트, 숙신네이트 등으로 예시될 수 있는 카본산의 음이온 등의 음이온성 유기물은 물론 양이온 물질도 가능하다. 카본산 음이온의 경우 예를 들면 테레프탈레이트 같은 방향족 링을 갖는 것 외에 포르메이트 같은 선형의 카본산의 음이온은 물론이고 시클로헥실디카보네이트와 같이 비방향족 링을 갖는 음이온 등 어느 것이라도 가능하다. 배위할 수 있는 자리를 가진 유기물은 물론이고 잠재적으로 배위할 자리를 가져 반응 조건에서 배위할 수 있게 변화되는 것도 가능하다. 즉, 테레프탈산 같은 유기산을 사용하여도 반응 후에는 테레프탈레이트로 금속 성분과 결합할 수 있다. 사용할 수 있는 유기물의 대표적인 예로는 벤젠디카르복실산, 나프탈렌디카복실산, 벤젠트리카복실산, 나프탈렌트리카복실산, 피리딘디카복실산, 비피리딘디카복실산, 포름산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 헥산다이옥식산, 헵탄다이옥식산, 또는 시클로헥실디카복실산에서 선택되는 유기산 및 그들의 음이온, 피라진, 비피리딘 등이다. 또한, 하나 이상의 유기물을 혼합하여 사용할 수도 있다.

<29> 유무기혼성체의 대표적인 예로는 크롬테레프탈레이트, 바나듐테레프탈레이트, 철테레프탈레이트를 들 수 있고, 그 중에서 크롬테레프탈레이트가 가장 잘 알려져 있으며, 크롬테레프탈레이트 중에서도 거대한 세공을 갖는 입방정(cubic) 형태의 물질이 현재 효용성 측면에서 가장 주목받고 있다.

<30> 금속 성분과 유기물 외에 유무기혼성체의 합성에는 적당한 용매가 필요하며 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알콜류, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤 류, 헥산, 헵탄, 옥탄 등의 탄화수소류 등 어떠한 물질도 사용 가능하며 두 가지 이상의 용매를 섞어 사용할 수도 있으며 물이 가장 적합하다.

<31> 흡착체의 합성에는 HF같은 불소 함유 성분이 필요한 경우가 있으며 암모늄플로라이드, LiF, NaF, KF, CsF등이 사용될 수 있다. 또한, 흡착체의 합성에는 산성의 조건이 바람직하므로 HF를 사용하는 것이 보다 적합하다.

<32> 반응 온도는 실제적으로 제한되지는 않으나 온도는 100 ℃ 이상이 적당하며 100℃ 이상 250℃ 이하의 온도가 바람직하고, 150℃ 이상 220℃ 이하의 온도가 더욱 바람직하다. 너무 온도가 낮으면 반응 속도가 느려 효과적이지 못하고 반응 온도가 너무 높으면 세공이 없는 물질이 얻어지기 쉽고 반응 속도가 너무 빨라 불순물이 혼입되기 쉽다. 또한, 반응기 내부 압력이 높아져 반응기의 구성이 비경제적이다. 반응기 압력은 실제적으로 한계가 없으나 반응온도에서의 반응물의 자동 압력 (autogeneous pressure)에서 합성하는 것이 간단하다. 또한, 질소, 헬륨 같은 불활성 기체를 추가하여 고압에서 반응을 수행할 수도 있다.

<33> 반응은 회분식은 물론이고 연속식으로도 수행 가능하다. 회분식 반응기는 시간당 생산량이 낮아 소량의 유무기혼성체를 생산하는데 적합하며 연속식 반응기는 투자비가 많이 들어가나 대량 생산에 적합하다. 반응 시간은 회분식의 경우 1분 내지 8시간 정도가 적합하며 너무 반응 시간이 길면 불순물이 혼입되기 쉽고 입자가 성장하여 나노 입자를 만들기 어렵지 않다. 너무 반응시간이 짧으면 반응 전환율이 낮다. 반응 시간은 1분 내지 1시간이 더욱 적합하다. 연속식 반응기의 체류시간은 1분 내지 1시간 정도가 적합하다. 너무 체류시간이 길면 생산성이 낮고 큰 입자가 얻어지며 체류시간이 너무 짧으면 반응 전환율이 낮다. 체류시간은 1분 내지 20분이 더욱 적합하다. 회분식 반응 중에는 반응물을 교반할 수도 있으며 교반 속도는 100-1000rpm이 적당하나 교반 과정 없이도 수행 가능하며 교반을 하지 않는 것이 반응기 구성이나 운전에서 있어 간편하며 적용하기가 쉽다.

<34> 마이크로파를 이용한 반응은 매우 빠른 속도로 일어나므로 반응물의 균일성을 높이거나 용해도를 높이는 것은 물론이고 결정핵이 일부 생성되도록 전처리가 된 상태에서 마이크로파를 조사하는 것이 좋다. 전처리가 되지 않은 상태에서 마이크로파에 의한 반응을 바로 시작하면 반응이 느리거나 불순물이 혼입되거나 입자 크기의 균일도가 낮아지기 쉬우나 공정이 간편해진다. 전처리는 반응물을 초음파로 처리하거나 격렬하게 교반함으로써 수행될 수 있으며 전처리 온도는 실온 ~ 반응온도 사이의 온도가 바람직하다. 온도가 너무 낮으면 전처리 효과가 미약하고 너무 높으면 불순물이 생성되기 쉬울 뿐만 아니라 전처리 설비가 복잡해져야 하는 단점이 있다. 전처리 시간은 1분 이상 5시간 이내가 적합하며 초음파의 경우 1분 이상, 교반 처리할 경우는 5분 이상이 적합하다. 상기 전처리 시간이 너무 짧은 경우 전처리 효과가 미약하고 너무 오래 전처리를 하면 전처리 효율도 낮아진다. 전처리는 초음파를 이용하여 수행함이 전처리 시간과 반응물의 균일성에서 보다 효과적이다.

<35> 또한 유무기혼성체 후막, 박막 또는 멤브레인은 상기 반응물 혼합액에 기판을 침지한 후 마이크로파를 조사하여 가열하는 방법으로 제조할 수 있으며, 유무기혼성체를 합성 후 기판에 바인더를 사용하여, 예를 들자면 스크린 프린팅 등의 방법을 사용하여 부착할 수도 있다. 유무기혼성체 후막, 박막 및 멤브레인은 흡착체가 수분과의 용이한 상호작용을 위해 필요하며 흡수 및 탈수 성능이 크게 개선될 수 있다. 상기 기판으로는 알루미늄, 실리콘, 유리, 인듐틴옥사이드(ITO), 인듐아연옥사이드(IZO), 내열성 폴리머이거나 이의 표면 처리된 기판을 사용하는

것이 바람직하다.

<36> 이하, 아래의 비제한적 실시예에서 본 발명을 보다 자세하게 설명한다.

<37> **실시예**

<38> **실시예 1 (Cr-BDCA-1)**

<39> 테프론 반응기에 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, HF 수용액 및 1,4-벤젠디카복실산 (BDCA)을 더한 후 증류수를 가하되 반응물의 최종의 물비는 $\text{Cr}:\text{HF}:\text{BDCA}:\text{H}_2\text{O}=1:1:1:275$ 가 되도록 하였다. 혼합된 반응물을 실온에서 초음파를 조사하며 1분간 전처리하여 최대한 균일한 반응물이 되도록 하고 핵 형성이 용이하도록 하였다. 전처리된 반응물을 함유한 테프론 반응기를 마이크로파 반응기 (CEM사, 모델 Mars-5)에 장착하고 2.45 GHz의 마이크로파를 조사하여 3분에 걸쳐 210 °C로 승온시켰다. 그 후 210 °C에서 1분 유지하여 반응을 시킨 후 실온으로 냉각 후 원심 분리, 증류수를 이용한 세척, 건조하여 유무기혼성체, 크롬테레프탈레이트(Cr-BDCA)를 얻었다. 제조된 Cr-BDCA의 X-선 회절 분석 결과 2θ 값이 대략 3.3, 5.2, 5.9, 8.5 및 9.1에서 특징적인 회절 피크를 가지는 것으로 나타났고 이로부터 입방정의 결정성 크롬테레프탈레이트가 얻어진 것을 알 수 있었다. 본 실시예에서 얻어진 크롬테레프탈레이트 결정의 전자 현미경 사진은 도 1a에 나타나 있으며, 평균 1.3nm의 세공을 가지는 30-50nm 의 매우 균일한 입자로 구성됨을 보여 주고 있다. 이로써 반응물의 전처리를 수행하고 마이크로파를 조사하여 합성함으로써 매우 짧은 시간에 매우 효과적으로 유무기혼성체가 얻어짐을 알 수 있었다.

<40> **실시예 2 (Cr-BDCA-2)**

<41> 실시예 1에서 초음파에 의한 전처리를 수행하지 않고 210°C에서의 반응 시간을 1분 대신에 2분으로 유지하는 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 유무기혼성체를 제조하였다. X-선 회절 형태 (도 2a)로부터 실시예1과 동일한 구조의 물질이 얻어졌고, 전자 현미경 사진으로부터 40-50 nm 정도의 균일한 특성을 갖는 유무기혼성체가 얻어짐을 알 수 있었다. 150°C의 진공에서 탈수 후 액체 질소 온도에서 측정된 질소 흡착량은 질소 상대압 0.5($P/P_0=0.5$)에서 1050 mL/g (46.9mmol/g)로 높게 나타났으며 또한 30 °C에서 얻어진 벤젠의 흡착 실험 결과 벤젠 상대압 0.5($P/P_0=0.5$)에서 16mmol/g의 매우 높은 흡착량을 보였다. 이때 유무기혼성체의 평균세공은 1.3nm 였다. 도 3에는 질소 및 벤젠의 흡착 등온선을 나타내었다. 본 실시예에서 제조된 다공성 유무기 혼성체의 표면적과 세공 부피는 각각 3700 m^2/g 및 1.9mL/g이었다. 따라서, 본 실시예에서 제조된 크롬테레프탈레이트 나노 입자는 매우 큰 흡착 용량을 보여 세공을 갖는 결정성의 다공성 물질임을 알 수 있었고 흡착제, 촉매, 촉매 담체 등으로 사용할 수 있음을 알 수 있다.

<42> **실시예 3 (Cr-BDCA-3)**

<43> 실시예 2에서 210°C에서의 반응 시간을 2분 대신에 40분 유지하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 진행하여 유무기혼성체를 제조하였다. X-선 회절 형태 (도 2의 (b))로부터 실시예1과 동일한 구조의 물질이 얻어졌고 전자 현미경 사진 (도 1b)으로부터 비록 입자 크기가 상당히 증가되었으나 200 nm 정도의 균일한 특성을 갖는 유무기혼성체가 얻어짐을 알 수 있었다. 이물질의 표면적과 세공 부피 및 세공의 평균은 각각 3900 m^2/g , 2.1mL/g 및 1.3nm 이었다.

<44> **실시예 4 (Fe-BDCA-1)**

<45> 실시예 2와 동일하게 진행하되 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 대신에 FeCl_3 를 사용하여 유무기혼성체를 제조하였다. X-선 회절 형태로부터 실시예1과 동일한 구조의 물질이 얻어졌고 전자 현미경 사진으로부터 50-100 nm 정도의 균일한 입경을 갖는 유무기혼성체가 얻어졌으며, 세공의 크기는 1.5nm 였다.

<46> **실시예 5 (V-BDCA-1)**

<47> 실시예 2에서 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하는 대신에 VCl_3 를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 유무기혼성체를 제조하였다. X-선 회절 형태로부터 실시예1과 동일한 구조의 물질이 얻어졌고 전자 현미경 사진으로부터 50-80 nm 정도의 균일한 입경을 갖는 유무기혼성체가 얻어짐을 알 수 있었다.

<48> **실시예 6 (Cr-BDCA-1-박막)**

<49> 테프론 반응기에 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, HF 수용액 및 1,4-벤젠디카복실산 (BDCA)을 더한 후 증류수를 가하되 반응물의

최종의 몰비는 $\text{Cr}:\text{HF}:\text{BDCA}:\text{H}_2\text{O}=1:1:1:275$ 가 되도록 하였다. 상기 용액에 알루미늄 기판을 수직으로 정렬시켜 알루미늄 기판 함유 반응물을 함유한 테프론 반응기를 마이크로파 반응기 (CEM사, 모델 Mars-5)에 장착하고 2.45 GHz의 마이크로파를 조사하여 3분에 걸쳐 210 °C로 승온시켰다. 그 후 210 °C에서 30분 유지하여 반응을 시킨 후 실온으로 냉각 후 원심 분리, 증류수를 이용한 세척, 건조하여 유무기혼성체, Cr-BDCA를 얻었다. 박막의 X-선 회절 형태는 실시예 3과 잘 일치하였다. 이로써 유무기혼성체 박막을 직접 제조할 수 있음을 확인 할 수 있었다.

<50> **실시예 7(Cr-BDCA-수분 흡수 및 탈착 특성)**

<51> 실시예 3에서 얻어진 크롬테레프탈레이트를 암모늄클로라이드 포화 수용액을 담은 데시케이터 상층에 3일 유지하여 충분히 수분을 흡착하게 한 후 열중량 분석법으로 탈착되는 정도 및 온도를 측정하였다. 도 4에서 보는 바와 같이 60, 65, 70°C에서 각각 수분을 흡착한 크롬테레프탈레이트 전체 중량의 약 37, 43, 45%의 수분이 탈착함을 알 수 있었고, 300 °C 이상으로 가열하는 경우에는 크롬테레프탈레이트의 구조가 붕괴되면서 질량이 감소하는 것을 알 수 있다. 도 4에서 알 수 있는 바와 같이 수분을 흡착한 크롬테레프탈레이트 전체 중량의 45 내지 50%가 수분으로 크롬테레프탈레이트의 수분 흡착량이 매우 큰 것을 알 수 있으며, 뿐만 아니라 70 °C 이내의 온도에서 흡착된 수분의 90% 이상이 탈착되어 높은 탈착량을 보임을 알 수 있다.

<52> **실시예 8 (Cr-BDCA-수분 흡착 실험)**

<53> 실시예 3에서 얻어진 시료를 150 °C에서 진공 건조 한 후 수분의 흡착 실험을 중량법으로 수행하였다. 상대 습도 21.4% 에서 흡착제 중량당 수분 흡착량이 0.04g/g으로 매우 낮았다. 즉, 매우 낮은 습도에서도 크롬테레프탈레이트는 흡착하기 어려움을 알 수 있고 이러한 특성과 100°C 이하에서의 용이한 탈착 성질을 이용하면 가습, 제습 등에 매우 뛰어난 성능을 보임을 알 수 있다.

<54> **비교예 1 (실리카 겔을 이용한 수분 흡수 및 탈착 특성)**

<55> 실시예 7과 동일하게 흡수 및 탈착 특성을 분석하되 상업용 실리카 겔을 사용하였다. 70°C의 온도에서는 탈착량이 15%에 불과하였고 30%의 탈착에도 115°C의 높은 온도가 필요하였다.

발명의 효과

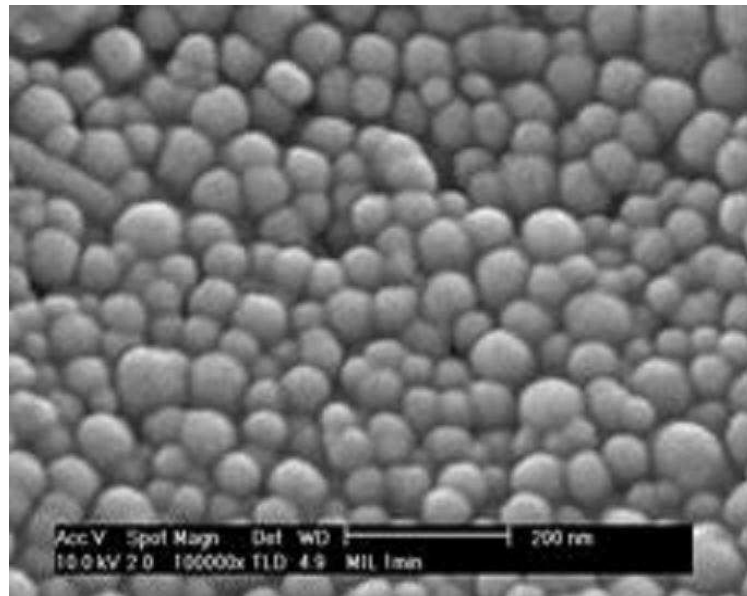
<56> 상술한 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 다공성 유무기혼성체는 수분의 흡착량이 높고 100°C 이내의 저온에서 탈착량이 매우 높아 흡착제를 이용한 제습기, 가습기, 냉난방기에 사용될 수 있다. 특히 탈착 온도가 매우 낮아 이러한 장비들의 운전 비용이 매우 크게 감소될 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

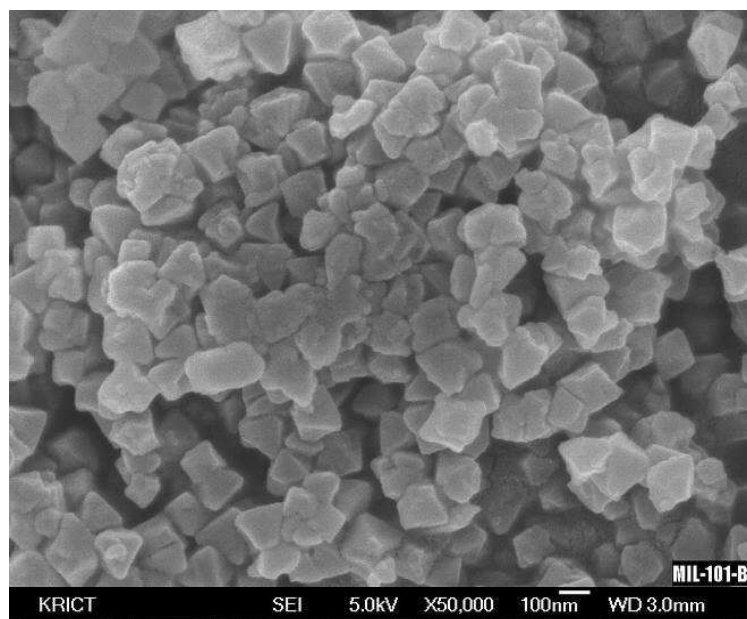
- <1> 도 1은 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 크롬테레프탈레이트의 전자현미경 사진으로 도 1a는 실시예 1에 대한 것이고, 도 1b는 실시예 3에 대한 것이다.
- <2> 도 2는 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 크롬테레프탈레이트의 X-선 회절 분석결과를 나타낸 것으로 (a)는 실시예 2의 결과이고 (b)는 실시예 3의 결과이다.
- <3> 도 3은 실시예 2에 의해 얻어진 크롬테레프탈레이트에서의 질소 및 벤젠 흡착 등온선 결과이다.
- <4> 도 4는 실시예 3에 의해 얻어진 크롬테레프탈레이트를 이용한 흡착제의 탈수 특성을 보인 그림으로 70°C 이내의 온도에서도 흡착된 수분의 대부분이 탈착됨을 보여준다.

도면

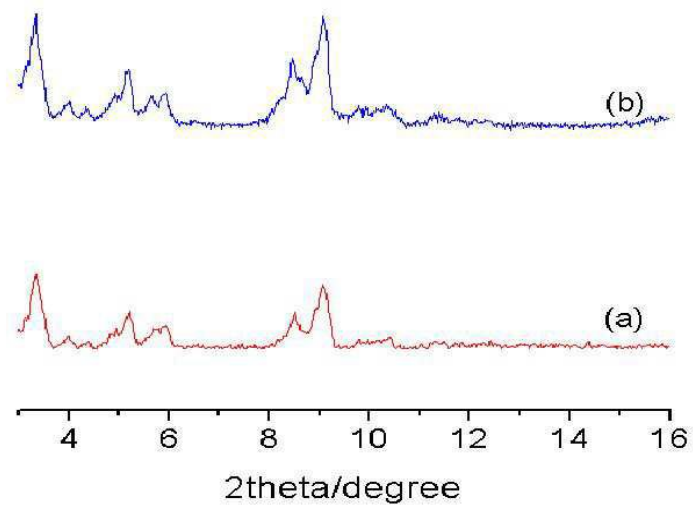
도면1a



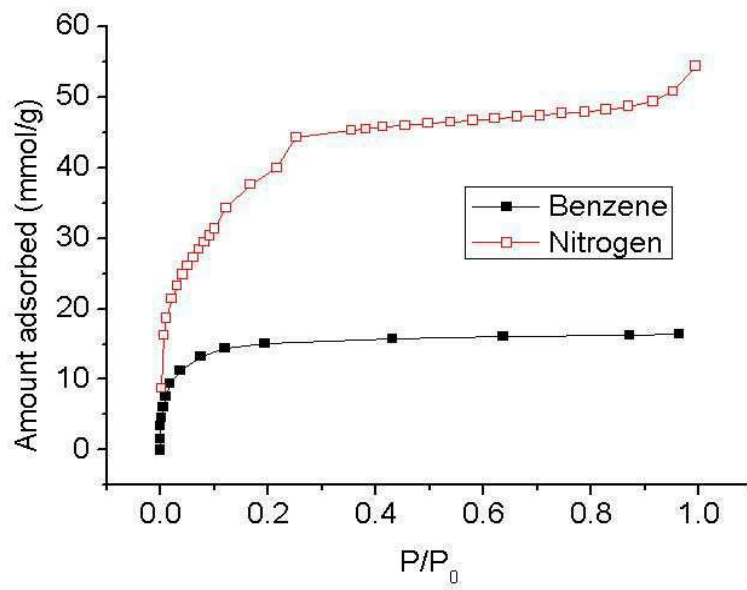
도면1b



도면2



도면3



도면4

