



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월08일
(11) 등록번호 10-2635859
(24) 등록일자 2024년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/00 (2024.01) HO1M 8/1016 (2016.01)
(52) CPC특허분류
C07F 7/00 (2024.01)
HO1M 8/1016 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0109495
(22) 출원일자 2021년08월19일
심사청구일자 2021년08월19일
(65) 공개번호 10-2023-0027559
(43) 공개일자 2023년02월28일
(56) 선행기술조사문헌
RSC Adv., 2020, 10, 15586(2020.04.20.)
J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 37, 12844-12847

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
나명수
울산 울주군 언양읍 유니스트길 50
임재웅
울산 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
김종석

전체 청구항 수 : 총 6 항

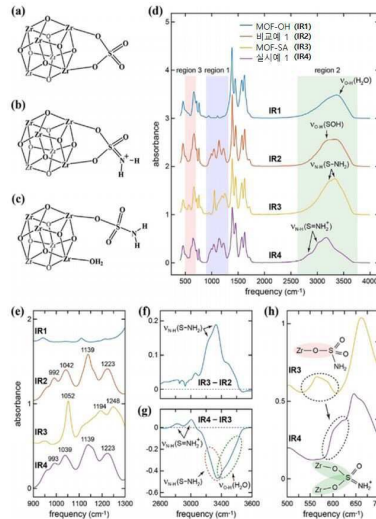
심사관 : 정상우

(54) 발명의 명칭 **설파메이트가 그래프트된 금속-유기 골격체, 이의 제조방법 및 이의 용도**

(57) 요약

본 발명은 설파메이트가 그래프트된 금속-유기 골격체, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것으로, 보다 구체적으로 하나의 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF)에서 1좌(monodentate) 결합 모드를 형성하던 4개의 설파메이트가 열처리를 통해 2좌(bidentate) 결합 모드를 형성하여, 상기 설파메이트(-S-NH₂)를 양이온성 설피리미늄(sulfiliminium, -S=NH₂⁺)으로 전환시킴으로써, 산성도를 증가시켜 보다 높은 수소 이온 전도도를 갖는 설파메이트가 그래프트된 금속-유기 골격체, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자
백승빈
 울산 울주군 언양읍 유니스트길 50
김영삼
 울산 울주군 언양읍 유니스트길 50

샤르마 아미토시
 울산 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 1711133956
 과제번호 2016R1A5A1009405
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 집단연구지원(R&D)
 연구과제명 다공성 플랫폼 기반 생체모방 촉매
 기여율 1/2
 과제수행기관명 울산과학기술원
 연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 1345331156
 과제번호 2019R111A1A01062148
 부처명 교육부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)
 연구과제명 연료전지의 고온 무수화 동작 조건에서 효율적인 결정성 다공성 물질 기반의 고체 전해질 개발
 기여율 1/2
 과제수행기관명 울산과학기술원
 연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28
 공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

지르코늄 기반 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF); 및

설페이트(sulfamate, $\text{H}_2\text{NO}_3\text{S}^-$);를 포함하며,

상기 금속-유기 골격체의 금속에 4개의 상기 설페이트가 2좌 배위되어 그래프트된 것인, 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체는 $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ 클러스터 및 BTC 리간드로 구성된 MOF-808인 것을 특징으로 하는 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체는 1.0×10^{-1} 내지 1.0×10^{-4} S/cm의 수소 이온 전도도를 갖는 것을 특징으로 하는 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체.

청구항 5

(S1) 지르코늄 기반 금속-유기 골격체에 -OH(수산화이온)가 배위된 MOF-OH를 제조하는 단계;

(S2) 상기 MOF-OH를 술폰산(sulfamic acid, SA)에 분산시켜 MOF-SA를 제조하는 단계; 및

(S3) 상기 MOF-SA를 열처리하여 설페이트가 2좌 배위되어 그래프트된 금속-유기 골격체를 제조하는 단계;를 포함하는, 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 열처리는 130 내지 180 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체의 제조방법.

청구항 7

제1항, 제2항 및 제4항 중 어느 한 항에 따른 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체를 포함하는, 연료전지용 전해질막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것으로, 보다 구체적으로 하나의 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF)에서 1좌(monodentate) 결합 모드를 형성하던 4개의 설페이트가 열처리를 통해 2좌(bidentate) 결합 모드를 형성하여, 상기 설페이트(-S-NH₂)를 양이온성

설파리미늄(sulfiliminium, $-S=NH_2^+$)으로 전환시킴으로써, 산성도를 증가시켜 보다 높은 수소 이온 전도도를 갖는 설파메이트가 그래프트된 금속-유기 골격체, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 연료 전지(Fuel cell)는 메탄올, 에탄올, 천연기체와 같은 탄화수소 계열의 물질 내에 함유되어 있는 수소와 산소의 화학 반응 에너지를 직접 전기 에너지로 변환시키는 발전 시스템이다.
- [0003] 연료 전지는 사용되는 전해질(electrolyte)의 종류에 따라, 인산형 연료 전지, 용융탄산염형 연료 전지, 고체산화물형 연료전지, 고분자 전해질형 또는 알칼리형 연료 전지 등으로 분류된다. 이들 각각의 연료전지는 근본적으로 같은 원리에 의해 작동되지만 사용되는 연료의 종류, 운전온도, 촉매, 전해질 등이 서로 다르다.
- [0004] 이들 중 근래에 개발되고 있는 고분자 전해질형 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell: PEMFC)는 다른 연료전지에 비하여 출력 특성이 월등히 높고, 작동 온도가 낮고, 아울러 빠른 시동 및 응답특성을 가지며, 자동차와 같은 이동용(transportable) 전원은 물론, 주택, 공공건물과 같은 분산용 전원 및 전자기기용과 같은 소형 전원 등 그 응용 범위가 넓은 장점을 가진다.
- [0005] 상기와 같은 고분자 전해질형 연료전지는 기본적으로 시스템을 구성하기 위해, 스택(stack), 개질기(reformer), 연료탱크, 및 연료 펌프 등을 구비한다. 스택은 연료전지의 본체를 형성하며, 연료펌프는 연료 탱크 내의 연료를 개질기로 공급한다. 개질기는 연료를 개질하여 수소기체를 발생시키고 그 수소 기체를 스택으로 공급한다. 따라서, 상기 고분자 전해질형 연료전지는 연료 펌프의 작동으로 연료 탱크 내의 연료를 개질기로 공급하고, 이 개질기에서 연료를 개질하여 수소기체를 발생시키며, 스택에서 이 수소기체와 산소를 전기 화학적으로 반응시켜 전기 에너지를 발생시킨다.
- [0006] 한편, 연료 전지는 액상의 메탄올 연료를 직접 스택에 공급할 수 있는 직접 메탄올형 연료 전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC) 방식을 채용할 수도 있다. 이러한 직접 메탄올형 연료 방식의 연료 전지는 고분자 전해질형 연료 전지와 달리, 개질기가 배제된다.
- [0007] 상기와 같은 연료 전지 시스템에 있어서, 전기를 실질적으로 발생시키는 스택은 막/전극 접합체(Membrane Electrode Assembly: MEA)와 세퍼레이터(separator)(또는 바이폴라 플레이트(Bipolar Plate)라고도 함)로 이루어진 단위 셀이 수 개 내지 수 십 개로 적층된 구조를 가진다. 상기 막/전극 접합체는 고분자 전해질막을 사이에 두고 애노드 전극(일명, "연료극" 또는 "산화전극"이라고 한다)과 캐소드 전극(일명, "공기극" 또는 "환원전극"이라고 한다)이 부착된 구조를 가진다.
- [0008] 연료전지는 수소 기체 또는 연료가 상기 연료극 촉매층에 공급되면 전기화학적 산화반응이 일어나면서 수소이온 H^+ 와 전자 e^- 로 이온화되면서 산화된다. 이온화된 수소이온은 고분자 전해질 막을 통하여 공기극 촉매층으로 이동하고 전자는 연료극 촉매층을 통해 이동하게 된다. 공기극 촉매층으로 이동한 수소이온은 공기극 촉매층으로 공급되는 산소와 전기화학적 환원반응을 일으켜 반응열과 물을 생성시키고 전자의 이동으로 전기에너지가 발생된다. 이러한 전기화학적 반응은 하기 반응식으로 나타낼 수 있다.
- [0009] [반응식 1]
- [0010] 애노드 전극 : $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
- [0011] 캐소드 전극 : $2H^+ + 1/2O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$
- [0012] 상기 고분자막/전극 접합체는 고분자 전해질막(solid polymer electrolyte membrane)과 탄소담지 촉매전극층(carbon supported catalysts electrode layer)으로 구성된다. 이때, 전해질의 역할을 하는 고분자 전해질막으로는 나피온(Nafion, DuPont사 제조의 상품명), 프레미온(Flemion, Asahi Glass사 제조의 상품명), 아시프렉스(Asiplex, Asahi Chemical사 제조의 상품명) 및 다우 XUS(Dow XUS, Dow Chemical사 제조의 상품명) 전해질막과 같은 퍼플루오로설포네이트 아이오노머막(perfluorosulfonate ionomer membrane)이 많이 사용되고 있으며, 탄소담지 촉매전극층은 다공성의 탄소 페이퍼(carbon paper) 또는 탄소천(carbon cloth) 등의 전극 지지체에 백금(Pt) 또는 루테늄(Ru) 등의 미세한 촉매입자를 담지시킨 탄소분말을 방수성 결합제로 결합시켜서 사용하고 있다.

- [0013] 그러나, 상기 고분자 전해질막에서 H^+ 가 이동하려면 상기 고분자막이 가습되어야 하지만, 고분자 전해질막을 가습시키기 위해서는 가습장치를 별도로 설치해야 하며, 이러한 경우 설비가 들어 설치공간이 넓어지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0014] 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF)는 중심 금속이 유기연결 리간드와 결합하여 형성된 다공성 유기 무기 고분자 화합물로 정의될 수 있으며, 골격 구조 내에 유기물과 무기물을 모두 포함하고 분자크기 또는 나노 크기의 세공구조를 갖는 결정성 화합물을 의미한다. 상기 금속-유기 골격체는, 1차원, 2차원 또는 3차원 네트워크로 조직되며, 여기서 무기부분은 스페이서(spacer) 리간드에 의해서 주기적으로 함께 결합된다. 또한, 금속 노드 및 유기 연결기 등을 이용한 자체 조립과 같은 간단한 방법으로 광범위한 기능을 갖는 형태로 제조되고 있다.
- [0015] 이러한 금속-유기 골격체는 양성자 교환막(Proton-Exchange Membrane, PEM)의 후보로 주목 받고 있다. 상기 금속-유기 골격체는 수소 이온 운반체의 효율적인 로딩(loading) 또는 그래프팅(grafting)을 위한 높은 결정도 및 다양하고 조정 가능한 프레임워크 구조와 같은 수소 이온 전달 과정을 확인할 수 있는 중요한 기능을 갖고 있다.
- [0016] 그러나, 금속-유기 골격체가 적용된 연료전지용 전해질막에 대한 연구는 미비한 상태이고, 최근 이루어진 연구 들 또한 실제 적용되기에 수소 이온 전도도가 너무 낮아 실제 연료전지에 적용하기 어렵다.
- [0017] 따라서, 진술한 문제점을 보완하기 위해 본 발명가들은 수소 이온 전도도가 향상된 금속-유기 골격체 및 이를 이용한 전해질막에 대한 개발이 시급하다 인식하여, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0018] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2021-0086022호
- (특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-2249928호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0019] 본 발명의 목적은 하나의 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF)에서 1좌(monodentate) 결합 모드를 형성하던 4개의 설파메이트가 열처리를 통해 2좌(bidentate) 결합 모드를 형성하여, 상기 설파메이트(-S-NH₂)를 양이온성 설파리미늄(sulfiliminium, -S=NH₂⁺)으로 전환시킴으로써, 산성도를 증가시켜 보다 높은 수소 이온 전도도를 갖는 설파메이트가 그래프트된 금속-유기 골격체를 제공하는 것이다.
- [0020] 본 발명의 다른 목적은 열처리를 통해 중성 설파메이트(-S-NH₂)를 양이온성 설파리미늄(sulfiliminium, -S=NH₂⁺)으로 전환 시킬 수 있는 설파메이트가 그래프트된 금속-유기 골격체의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 목적은 10⁻² S/cm 이상의 수소 이온 전도도를 가져 실제 적용 가능한 설파메이트가 그래프트된 금속-유기 골격체를 포함하는 전해질막을 제공하는 것이다.
- [0022] 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0023] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 설파메이트가 그래프트된 금속-유기 골격체, 이의 제조방법 및 이의 용도를 제공한다.
- [0024] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

- [0025] 본 발명은 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF); 및 설페이트(sulfamate);를 포함하는 것을 특징으로 하는 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체를 제공한다.
- [0026] 본 발명에 있어서, 상기 금속-유기 골격체는 $[Zr_6O_4(OH)_4]$ 클러스터 및 BTC 리간드로 구성된 MOF-808인 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명에 있어서, 상기 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체는 상기 금속-유기 골격체에 4개의 설페이트가 2좌 배위되어 그래프트된 것을 특징으로 한다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 상기 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체는 1.0×10^{-1} 내지 1.0×10^{-4} S/cm의 수소 이온 전도도를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 또한, 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체의 제조방법을 제공한다.
- [0030] (S1) 금속-유기 골격체에 -OH(수산화이온)가 배위된 MOF-OH를 제조하는 단계;
- [0031] (S2) 상기 MOF-OH를 술폰산(sulfamic acid, SA)에 분산시켜 MOF-SA를 제조하는 단계; 및
- [0032] (S3) 상기 MOF-SA를 열처리하여 설페이트가 2좌 배위되어 그래프트된 금속-유기 골격체를 제조하는 단계.
- [0033] 본 발명에 있어서, 상기 열처리는 130 내지 180 °C에서 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 또한, 본 발명은 상기 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 전해질막을 제공한다.
- [0035] 상기 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체, 이의 제조방법 및 이의 용도에서 언급된 모든 사항은 모순되지 않는 한 동일하게 적용된다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명의 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체는 하나의 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF)에서 1좌(monodentate) 결합 모드를 형성하던 4개의 설페이트가 열처리를 통해 2좌(bidentate) 결합 모드를 형성하여, 상기 설페이트(-S-NH₂)를 양이온성 설페리미늄(sulfiliminium, -S=NH₂⁺)으로 전환시킴으로써, 산성도를 증가시켜 보다 높은 수소 이온 전도도를 갖는다.
- [0037] 또한, 본 발명의 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체의 제조방법은 열처리를 통해 1좌 배위를 형성하는 중성 설페이트(-S-NH₂)를 2좌 배위를 형성하는 양이온성 설페리미늄(sulfiliminium, -S=NH₂⁺)으로 전환시킬 수 있다.
- [0038] 게다가, 본 발명의 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체를 포함하는 전해질막은 10^{-2} S/cm 이상의 수소 이온 전도도를 가져 실제 대량 산업에 적용 될 수 있다.
- [0039] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 (a) 설페이트가 그래프트된 비교 금속-유기 골격체 1(비교예 1), (b) 본 발명에 따른 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체(실시예 1) 및 (c) MOF-SA에 대한, (d) 내지 (h) 푸리에 변환 적외선 분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) 스펙트럼이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체(실시예 1) 및 MOF-SA의 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 스펙트럼이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체(실시예 1), 설페이트가 그래프트된 비교 금속-유기 골격체 1(비교예 1), MOF-SA 및 MOF-OH의 Brønsted 산도를 평가한 이미지이다.
- 도 4는 (a) 본 발명에 따른 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체(실시예 1) 및 (b) MOF-SA의 AC 임피던스

측정(AC impedance measurements) 그래프이다.

도 5는 60 °C 및 상대습도 95%에서 1000 사이클 후의 본 발명에 따른 4개의 설파메이트가 그래프된 금속-유기 골격체(실시예 1)에 대한 AC 임피던스 측정(AC impedance measurements) 그래프이다.

도 6은 60 °C 및 상대습도 95%에서 1000 사이클 후의 본 발명에 따른 4개의 설파메이트가 그래프된 금속-유기 골격체(실시예 1)에 대한 PXRD(Powder X-ray diffraction) 패턴이다.

도 7은 60 °C 및 상대습도 95%에서 1000 사이클 후의 본 발명에 따른 4개의 설파메이트가 그래프된 금속-유기 골격체(실시예 1)에 대한 FT-IR 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0042] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0043] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.

[0044] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.

[0045] 설파메이트가 그래프된 금속-유기 골격체

[0046] 본 발명은 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF); 및 설파메이트(sulfamate);를 포함하는 설파메이트가 그래프된 금속-유기 골격체를 제공한다.

[0047] 보다 구체적으로, 본 발명은 하나의 금속-유기 골격체에 4개의 설파메이트가 그래프되어 구조를 이루는 설파메이트가 그래프된 금속-유기 골격체를 제공한다.

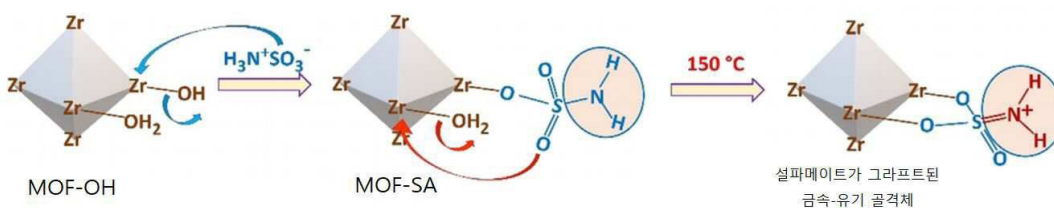
[0048] 상기 금속-유기 골격체는 [Zr₆O₄(OH)₄] 클러스터 및 BTC 리간드로 구성된 MOF-808일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 금속-유기 골격체는 직경 ca. 11.8 Å의 hexagonal portals을 통해, 상호 연결된 내부 기공 직경이 ca. 18.4 Å인 큰 아다만탄 케이지(adamantane cages)를 갖는 MOF-808일 수 있다.

[0049] 상기 그래프된 설파메이트는 상기 설파메이트가 2좌 배위되어 그래프된 금속-유기 골격체에서 양이온성 설피리미늄(sulfiliminium, -S=NH₂⁺)으로 존재할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 설파메이트가 그래프된 금속-유기 골격체는 상기 금속-유기 골격체의 금속과 설파메이트가 2좌(bidentate) 결합되어 중성 아미노(-S-NH₂) 부분이 산성인 양이온성 설피리미늄(-S=NH₂⁺)으로 전환됨으로써 상기 금속-유기 골격체에 그래프될 수 있다.

[0050] 상기 설파메이트가 그래프된 금속-유기 골격체는 1.0 × 10⁻¹ 내지 1.0 × 10⁻⁴ S/cm의 수소 이온 전도도를 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 설파메이트가 그래프된 금속-유기 골격체는 60 °C 및 95 % 상대 습도에서 1.0 × 10⁻¹ 내지 1.0 × 10⁻⁴ S/cm의 수소 이온 전도도를 가질 수 있으며, 바람직하게는 60 °C 및 95 % 상대 습도에서 1.0 × 10⁻¹ 내지 1.0 × 10⁻³ S/cm의 수소 이온 전도도를 가질 수 있다.

[0051] 설파메이트가 그래프된 금속-유기 골격체의 제조방법

- [0052] 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 설파메이트가 그래프트된 금속-유기 골격체의 제조방법을 제공한다.
- [0053] (S1) 금속-유기 골격체에 -OH(수산화이온)가 배워진 MOF-OH를 제조하는 단계;
- [0054] (S2) 상기 MOF-OH를 술폰산(sulfamic acid, SA)에 분산시켜 MOF-SA를 제조하는 단계; 및
- [0055] (S3) 상기 MOF-SA를 열처리하여 설파메이트가 2좌 결합되어 그래프트된 금속-유기 골격체를 제조하는 단계.
- [0056] 상기 (S1) 단계는 -OH(수산화이온)가 배워진 MOF-OH를 제조하는 단계로서, 상기 MOF-OH는 2개의 금속에 하나의 -OH가 1좌(monodentate) 배워진 구조로, 나머지 하나의 금속에는 H₂O가 배워진 형태일 수 있다.
- [0057] 상기 (S1) 단계는 상기 금속-유기 골격체를 용매에 용해시켜 반응함으로써 상기 -OH를 상기 금속-유기 골격체에 배워 시킬 수 있다.
- [0058] 상기 (S2) 단계는 상기 (S1) 단계에서 제조된 MOF-OH를 술폰산(sulfamic acid, SA)에 분산시켜 MOF-SA를 제조하는 단계일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 MOF-OH에 술폰산(H₃N⁺SO₃⁻)을 분산시켜 상기 금속-유기 골격체의 금속과 1좌 결합하는 -OH 그룹이 H₂NSO₃⁻으로 대체되어 MOF-SA가 제조될 수 있다. 이때, 상기 H₂NSO₃⁻은 상기 금속-유기 골격체의 금속과 1좌 결합이 이루어져 중성 아미노(-S-NH₂) 형태일 수 있다.
- [0059] 상기 (S3) 단계는 최종적으로 본 발명에 따른 설파메이트가 2좌 배워되어 그래프트된 금속-유기 골격체를 제조하는 단계일 수 있다.
- [0060] 보다 구체적으로, 상기 (S2) 단계에서 제조된 MOF-SA는 H₂NSO₃⁻가 1좌 배워진 형태로, 열처리를 통해 상기 1좌 배워되어 있던 H₂NSO₃⁻가 2좌 결합(bidentate)을 형성하게 되고, 이때 상기 중성 아미노에서 산성인 양이온성 설필리미늄(-S=NH₂⁺)으로 전환되어 상기 금속-유기 골격체에 2좌 배워되어 그래프트된 형태로 존재할 수 있다.
- [0061] 상기 열처리는 130 내지 180 °C에서 수행될 수 있고, 바람직하게 상기 열처리는 140 내지 170 °C에서 수행될 수 있다.
- [0062] **설파메이트가 그래프트된 금속-유기 골격체의 용도**
- [0063] 본 발명은 설파메이트가 그래프트된 금속-유기 골격체를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 전해질막을 제공한다.
- [0064] 상기 전해질막은 상기 금속-유기 골격체의 금속에 양이온성 설필리미늄(-S=NH₂⁺)이 2좌 배워되어 있어 산성 성질을 가짐으로써 보다 높은 수소 이온 전도도를 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 금속-유기 골격체의 금속과 1좌 결합이 이루어져 중성 아미노(-S-NH₂)를 포함하는 MOF-SA과 비교하여 본 발명에 따른 설파메이트가 그래프트된 금속-유기 골격체는 약 30배 이상의 수소 이온 전도도를 가짐으로써 화학반응 속도를 높여 줌으로써 우수한 효율을 나타낼 수 있다.
- [0066] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해 질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려 주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0067] **실시예 1. 하나의 금속-유기 골격체에 4개의 설파메이트가 그래프트된 금속-유기 골격체 제조**



[0068]

[0069] 우선, 금속-유기 골격체로 MOF-808을 사용하였다. 상기 MOF-808을 메탄올에 첨가하여 상기 MOF-808과 1좌 결합된 MOF-OH를 제조하였다. 그리고, 상기 MOF-OH를 술폰산(sulfamic acid, $\text{H}_3\text{N}^+\text{SO}_3^-$) 수용액에 24시간 동안 분산시켜 상기 MOF의 Zr와 1좌 결합된 MOF-SA를 제조하였다. 최종적으로, 상기 MOF-SA를 N_2 하에서 10시간 동안 150 °C로 열처리하여 본 발명에 따라 4개의 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체를 제조하였다.

[0070] **비교예 1. 비교 금속-유기 골격체 1 제조**



[0071]

[0072] 상기 실시예 1에서 제조된 MOF-OH에 황산(H_2SO_4) 수용액에 24시간 동안 분산시켜 설페이트(sulfate, SO_4^{2-})가 그래프트된 비교 금속-유기 골격체를 제조하였다.

[0073] **비교예 2. 비교 금속-유기 골격체 2 제조**

[0074] 상기 실시예 1에서 제조된 MOF-OH에 술폰산(sulfamic acid, $\text{H}_3\text{N}^+\text{SO}_3^-$) 수용액 수용액에 24시간 동안 분산시켜 하나의 금속-유기 골격체에 2개의 설페이트가 그래프트된 비교 금속-유기 골격체 2를 제조하였다.

[0075] **실험예 1. 결합 모드 확인**

[0076] 본 발명에 따라 하나의 금속-유기 골격체에 4개의 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체의 결합 모드(결합 자리 수)를 확인하기 위해, (a) 설페이트가 그래프트된 비교 금속-유기 골격체 1(비교예 1), (b) 본 발명에 따른 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체(실시예 1) 및 (c) MOF-SA에 대한 푸리에 변환 적외선 분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)을 수행하였으며, 이를 도 1에 나타내었다.

[0077] 도 1(d) 및 도 1(e)를 참조하면, $900\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ (region 1)의 영역에서 본 발명에 따른 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체(실시예 1)의 NSO_3^- 부분의 S-O 및 S-N 스트레칭 밴드는 비교 금속-유기 골격체 1(비교예 1)의 SO_4^{2-} 그룹의 S-O 스트레칭 밴드와 매우 유사한 것을 확인할 수 있다. 이러한 유사성은 본 발명에 따른 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체(실시예 1)의 H_2NSO_3^- 가 지르코늄(Zr) 금속 이온과 브릿지된 2좌 결합 모드를 가지며, 상기 결합된 H_2NSO_3^- 는 이중 결합 특성을 갖는 양이온성 설페리미늄(sulfiliminium, $-\text{S}=\text{NH}_2^+$) 그룹을 나타내고, 상기 설페리미늄에서 $-\text{S}=\text{N}$ 결합이 이중 결합특성을 나타냄을 강력하게 시사하는 것이라 할 수 있다. 대조적으로, 동일한 영역에서 MOF-SA의 FT-IR 스펙트럼은 본 발명에 따른 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체(실시예 1)의 스펙트럼과 매우 상이한 것을 확인할 수 있다. 이는 상기 MOF-SA에서 SA의 결합 모드가 본 발명에 따른 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체(실시예 1)에서와 다르다는 것을 의미하는 것이라 할 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 설페이트가 그래프트된 금속-유기 골격체(실시예 1)의 경우, 993 cm^{-1} 의 ν_1 밴드와 1039 cm^{-1} , 1139 cm^{-1} 및 1223 cm^{-1} 의 3개의 ν_3 밴드가 C_{2v} 대칭 브릿지 2좌 결합 모드에서 SA의 S-O 및 S-N 스트레칭 밴드에 상응한다. 반면, MOF-SA의 경우, 1052 cm^{-1} 에서 ν_1 밴드 및 1194^{-1} 및 1248^{-1} 에서의 2개의 ν_3 밴드가 확인되었으며, 이는 MOF-SA의 SA가 C_{3v} 대칭 1좌 결합 모드로 형성되어 있음을 시사한다.

[0078] 도 1(d), 도 1(f) 및 도 1(g)를 참조하면, FT-IR 스펙트럼의 $2600\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ 영역(region 2)은 N-H 및 O-H 스트레칭 밴드에 대한 구조적 정보를 제공할 수 있다. 보다 구체적으로, 3230 및 3320 cm^{-1} 에서 두 N-H 스트레칭 밴드는 1좌 결합 모드에서 MOF-SA의 중성 아미노($-\text{S}-\text{NH}_2$) 부분에 상응될 수 있다. 또한, 상기 MOF-SA를 열처리하면 상기 중성 아미노 부분에 해당하는 두 개의 N-H 스트레칭 밴드가 해당 스펙트럼에서 사라지고, 2820 및 3005

cm⁻¹에 2개의 새로운 밴드가 나타남을 확인할 수 있다. 상기 새로운 밴드는 양이온성 설피리미늄 부분의 N-H 스트레칭 밴드이다. 또한, 본 발명에 따른 설피레이트가 그래프트된 금속-유기 골격체(실시예 1) 및 MOF-SA의 다른 스펙트럼은 약 3450 cm⁻¹에서 다른 대역의 감소를 나타낸다. 상기 밴드는 1좌 결합 모드에서 SA에 인접한 Zr 금속 이온에 결합된 물 분자의 O-H 스트레칭 밴드에 상응될 수 있다. 상기 결과는, 상기 MOF-SA를 열처리했을 때, 1좌 결합 모드에서 그래프트된 SA 근처로 결합된 물 분자가 제거되고, 대신 1좌 SA가 브릿지된 2좌 결합 모드를 취함을 시사한다 할 수 있다.

[0079] 도 1(d) 및 도 1(h)를 참조하면, Zr-O 진동 이동(vibrational transition)과 관련된 500-700 cm⁻¹ 영역(region 3)에서 575 cm⁻¹에서 610 cm⁻¹로 넓은 밴드는 이동함을 통해 확인할 수 있다. 상기 밴드는 MOF-OH의 스펙트럼에서 관찰되지 않았으므로, 그래프트된 SA의 Zr-O-S 단위로부터 발생하는 진동 밴드(vibrational bands)에 상응된다 할 수 있다. 상기 Zr-O-S 단위의 비-브릿지 1좌 모드(non-bridging monodentate mode)에서 브릿지 2좌 모드로 구조적 변화는 Zr-O-S 단위의 화학 결합의 강성(stiffness) 증가로 이어지며, 이는 진동 주기의 증가 원인일 수 있다.

[0080] **실험예 2. 양이온성 설피리미늄(sulfiliminium, -S=NH₂⁺) 확인**

[0081] 본 발명에 따라 하나의 금속-유기 골격체에 4개의 설피레이트가 그래프트된 금속-유기 골격체에 양이온성 설피리미늄의 존재를 확인하기 위해, X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 수행하였으며, 이를 도 2에 나타내었다.

[0082] 도 2(a)를 참조하면, 본 발명에 따른 설피레이트가 그래프트된 금속-유기 골격체(실시예 1)의 그래프트된 SA가 양이온성 설피리미늄 부분으로 존재함을 확인할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 본 발명에 따른 설피레이트가 그래프트된 금속-유기 골격체(실시예 1)에 있는 설피리미늄 부분의 양이온성 질소(1s)의 결합 에너지는 MOF-SA에 있는 아미노 부분의 중성 질소(1s) 보다 1.4 eV 더 높은 것을 확인할 수 있다.

[0083] 도 2(b)를 참조하면, 상기 양이온성 질소(1s)에 대한 더 높은 결합 에너지로의 유사한 이동은 양이온성 암무늄 부분 -NH³⁺를 갖는 양쪽성이온 설피판산(zwitterionic sulfamic acid)에서 질소(1s)의 결합 에너지는 중성 아미도 잔기를 갖는 황산 나트륨의 질소(1s) 결합 에너지보다 1.8 eV 더 높은 것을 확인할 수 있다.

[0084] **실험예 3. Brønsted 산도 평가**

[0085] 본 발명에 따라 하나의 금속-유기 골격체에 4개의 설피레이트가 그래프트된 금속-유기 골격체에 Brønsted 산도를 평가하기 위해, Hammett 지시약 테스트를 수행하여 pKa 값의 범위를 측정하였으며, 이를 하기 [표 1], 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[0086] [표 1]

지시용매	지시색		pKa	Hammett 테스트			
	산	염기		실시예 1	비교예 1	MOF-SA	MOF-OH
4-Phenylazoaniline	빨강	주황	+2.8	+	+	+	-
2-Nitroaniline	빨강	노랑	-0.2	+	+	+	-
4-Nitrodiphenylamine	빨강	노랑	-2.4	+	+	+	-
2-Benzoylnaphthalene	노랑	무색	-5.9	+	-	-	-
Anthraquinone	노랑	무색	-8.1	+	-	-	-
4-Nitrotoluene	노랑	무색	-11.4	-	-	-	-

[0087] [표 1] 및 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 설피레이트가 그래프트된 금속-유기 골격체(실시예 1)는 Hammett acidity(H₀)가 -11.4 내지 -8.1인 강산으로, MOF-SA(-5.9 ≤ H₀ ≤ -2.4), 비교예 1(-5.9 ≤ H₀ ≤ -2.4) 및 MOF-OH(+2.8 ≤ H₀)와 비교하여 훨씬 강한 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명에 따른 설피레이트가 그래프트된 금속-유기 골격체(실시예 1)의 강한 산도가 SA의 브릿지된 2좌 결합 모드 및 이에 따른 산성 설피리미늄 부분의 존재에 비롯된 것이라 할 수 있다. 또한, 중성 아미노 부분을 갖는 MOF-SA의 산성도가 설피레이트가 그래프트된 비교 금속-유기 골격체 1(비교예 1)의 주변 환경(-5.9 ≤ H₀ ≤ -2.4)과 유사하지만, MOF-OH(+2.8 ≤ H₀) 보다 훨씬

강한 것을 확인할 수 있다.

[0089] **실험예 4. 수소 이온 전도도 확인**

[0090] 본 발명에 따라 하나의 금속-유기 골격체에 4개의 설파메이트가 그래프트된 금속-유기 골격체의 수소 이온 전도도를 확인하기 위해, 10 mV의 sinus amplitude을 갖는 개방 회로 전위에서 0.2 MHz 내지 1.0 Hz의 적용된 주파수 범위로 전극 사이에 배치된 고체 펠렛 샘플을 사용하여 AC 임피던스 측정(AC impedance measurements)을 수행하였으며, 이를 하기 [표 2] 및 도 5에 나타내었다.

[0091] [표 2]

T [°C]	RH [%]	s [S/cm]				
		실시에 1	비교예 1	비교예 2	MOF-SA	MOF-OH
30	60	1.54×10^{-5}	1.87×10^{-6}	2.22×10^{-6}	1.10×10^{-6}	2.88×10^{-7}
30	70	1.66×10^{-4}	5.77×10^{-6}	1.19×10^{-5}	4.36×10^{-6}	6.54×10^{-7}
30	80	1.21×10^{-3}	1.74×10^{-5}	4.10×10^{-5}	2.21×10^{-5}	1.76×10^{-6}
30	95	2.45×10^{-2}	1.01×10^{-4}	1.53×10^{-3}	4.21×10^{-4}	1.45×10^{-5}
60	95	7.89×10^{-2}	3.56×10^{-4}	8.99×10^{-3}	2.36×10^{-3}	5.06×10^{-5}
E_a [eV]		0.14	0.16	0.23	0.22	0.23

[0092] 도 5를 참조하면, 상대습도 95%로 일정하게 유지하면서 다양한 온도에서 수소 이온 전도도를 측정하였다. 본 발명에 따른 설파메이트가 그래프트된 금속-유기 골격체(실시에 1) 및 MOF-SA의 수소 이온 전도도로부터 계산된 수소 이온 이동(proton transport)에 대한 활성화 에너지(E_a) 값은 상대습도 95% 및 30 내지 60 °C 온도에서 각각 0.14 eV (실시에 1) 및 0.22 eV (MOF-SA)이며, 수소 이온 전도도가 상기 두 MOF에서 Grotthuss mechanism을 통해 발생함을 시사한다 할 수 있다.

[0094] 또한, 상기 [표 2]를 참조하면, 그래프트된 SA의 양이온성 설피리미늄 부분을 통한 수소 결합 네트워크 형성과 관련하여, 본 발명에 따른 설파메이트가 그래프트된 금속-유기 골격체(실시에 1)의 수소 이온 전도도는 60 °C 및 상대습도 95% (7.89×10^{-2} S/cm)에서 MOF-SA와 비교하여 약 30배 높은 것을 확인할 수 있으며, 상기 수소 이온 전도도는 브릿지된 2차 결합 모드에서 그래프트된 SA의 강한 산성을 띄는 양이온성 설피리미늄 부분에 의해 발생한다 할 수 있다.

[0095] 게다가, 상기 [표 2]를 참조하면, 동일한 측정 조건에서, 본 발명에 따라 4개의 설파메이트가 그래프트된 금속-유기 골격체(실시에 1)의 수소 이온 전도도는 2개의 설파메이트가 그래프트된 비교 금속-유기 골격체 2(비교예 2)와 비교하여 약 7 내지 30 배 높은 것을 확인할 수 있다. 이것은 기공에서 수소 이온 운반체 밀도를 증가시키면 수소 이온 전도도가 증가하기 때문이라 할 수 있다.

[0096] **실험예 5. 내구성 확인**

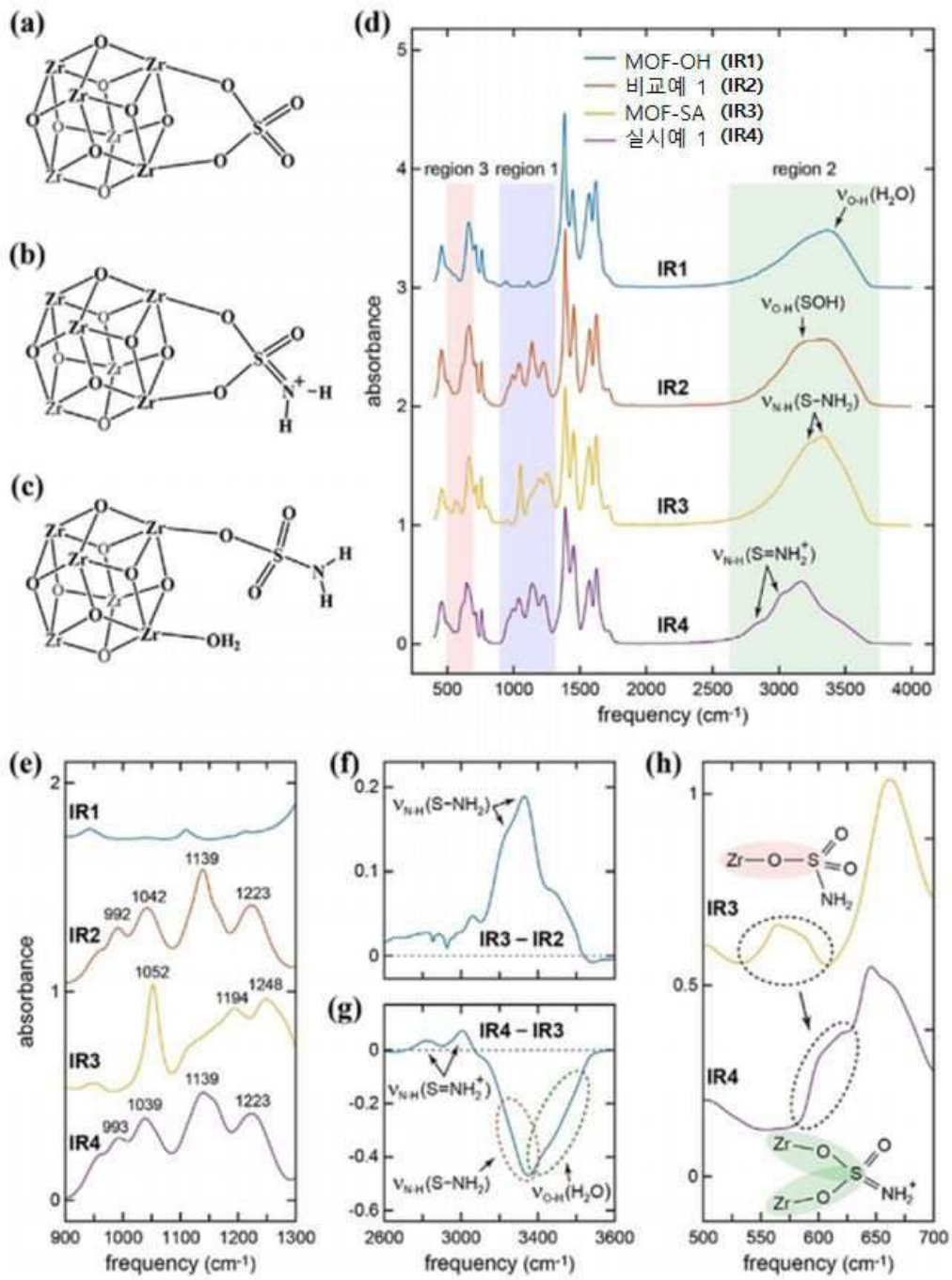
[0097] 본 발명에 따른 4개의 설파메이트가 그래프트된 금속-유기 골격체의 내구성을 확인하기 위해, 60 °C 및 상대습도 95%에서 1000 사이클 후의 PXRD(Powder X-ray diffraction) 패턴 및 FT-IR 스펙트럼을 측정하였으며, 이를 도 5, 도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0098] 도 5, 도 6 및 도 7을 참조하면, 60 °C 및 상대습도 95%에서 1000 사이클 후에도 일정하게 구조가 유지되었고, 후속 내구성 테스트에서도 7일 동안 눈에 띄는 수소 이온 전도도의 손실이 없는 것을 확인할 수 있다.

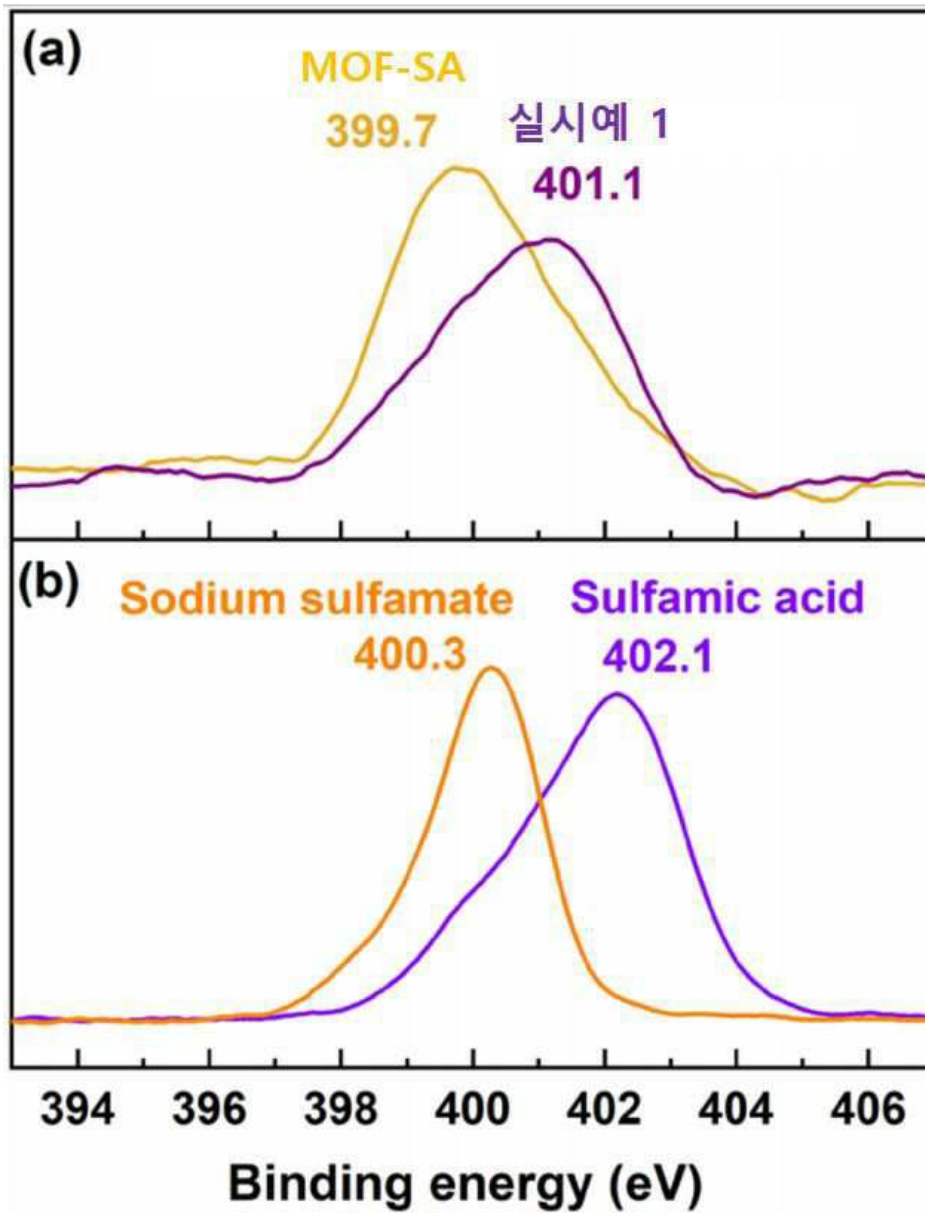
[0099] 이상 설명으로부터, 본 발명에 속하는 기술 분야의 당업자는 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다.

도면

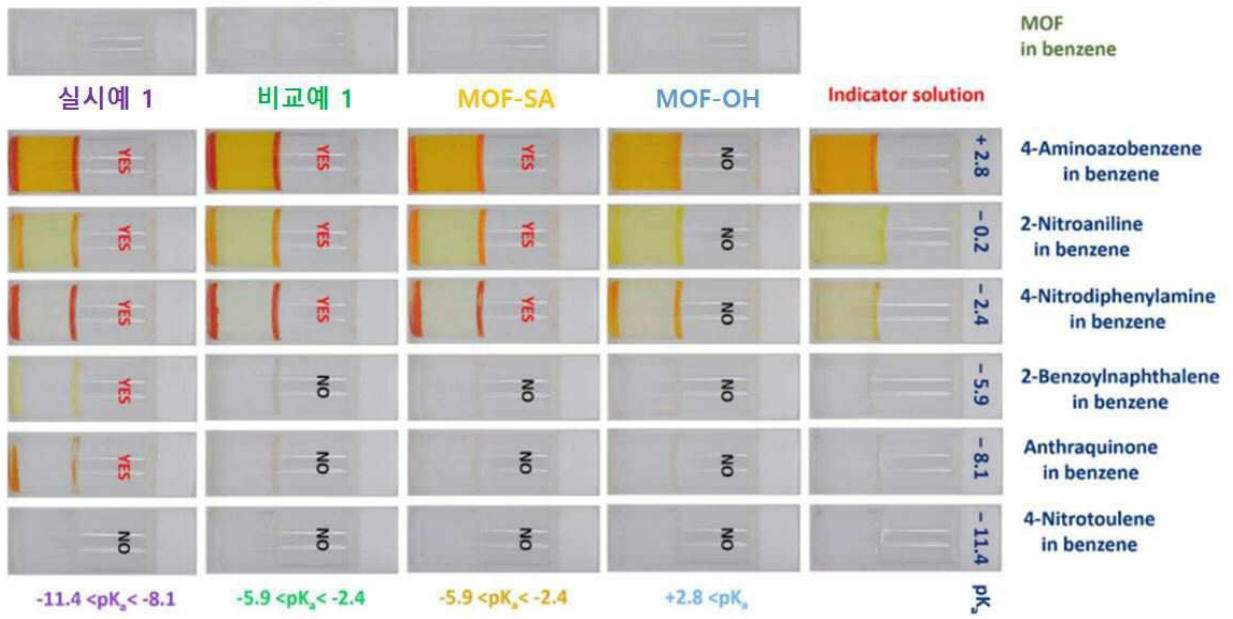
도면1



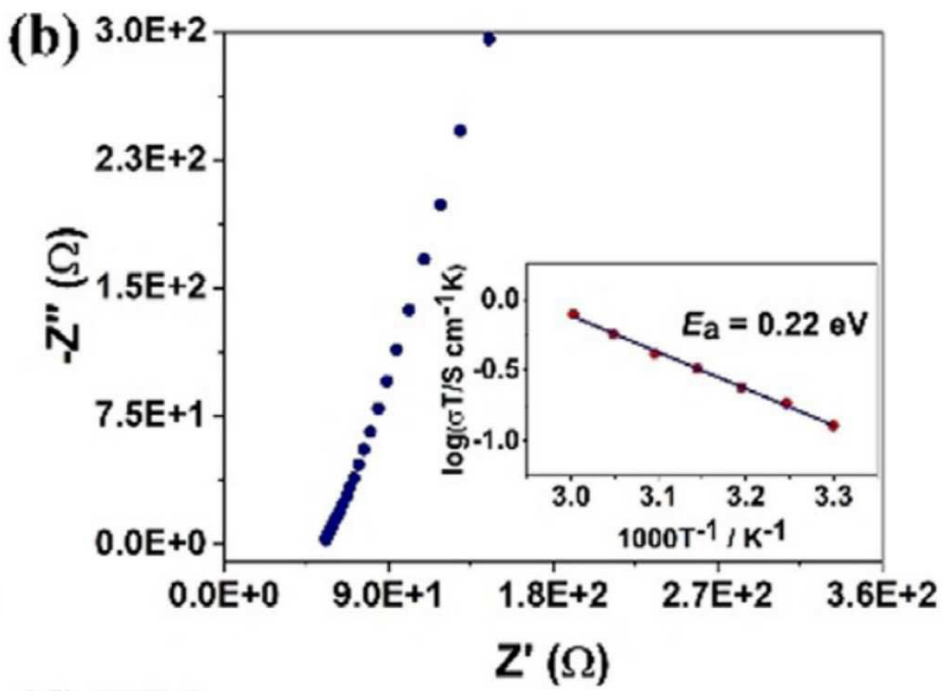
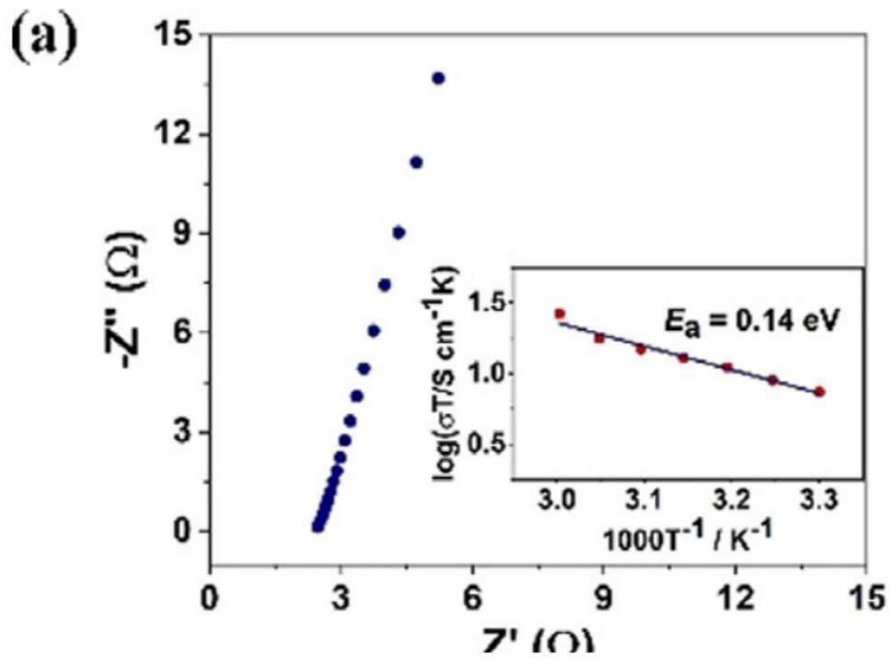
도면2



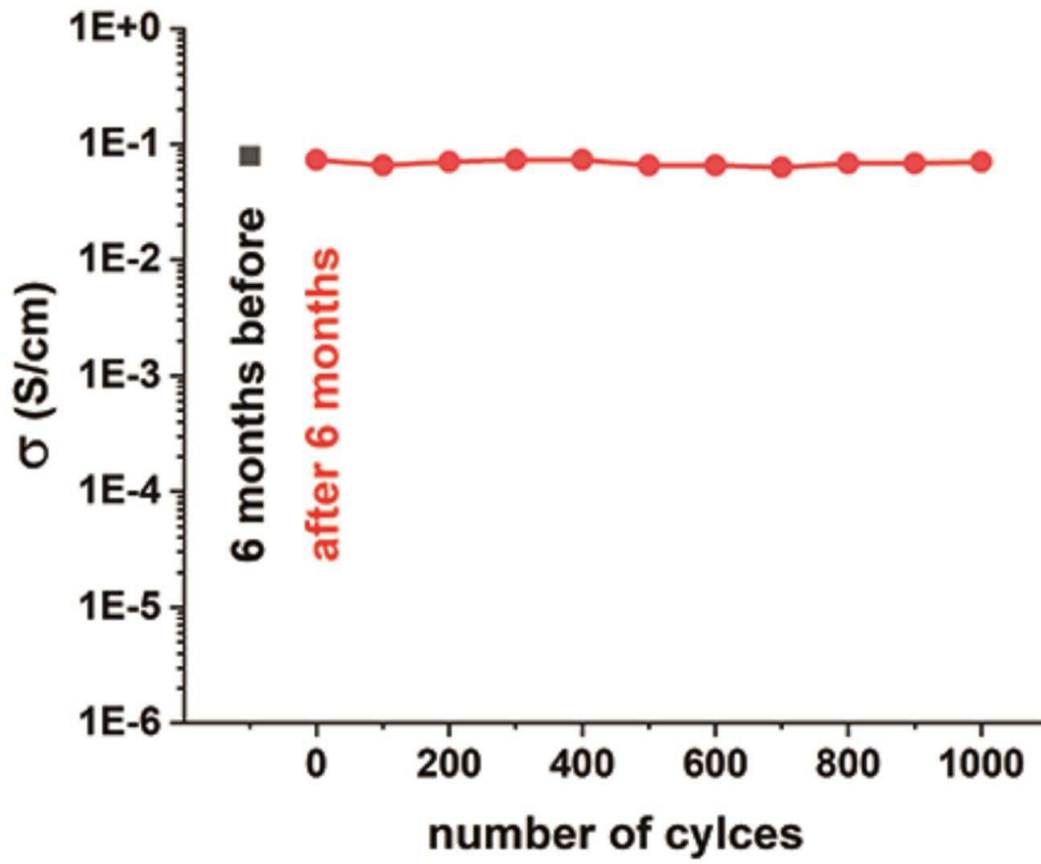
도면3



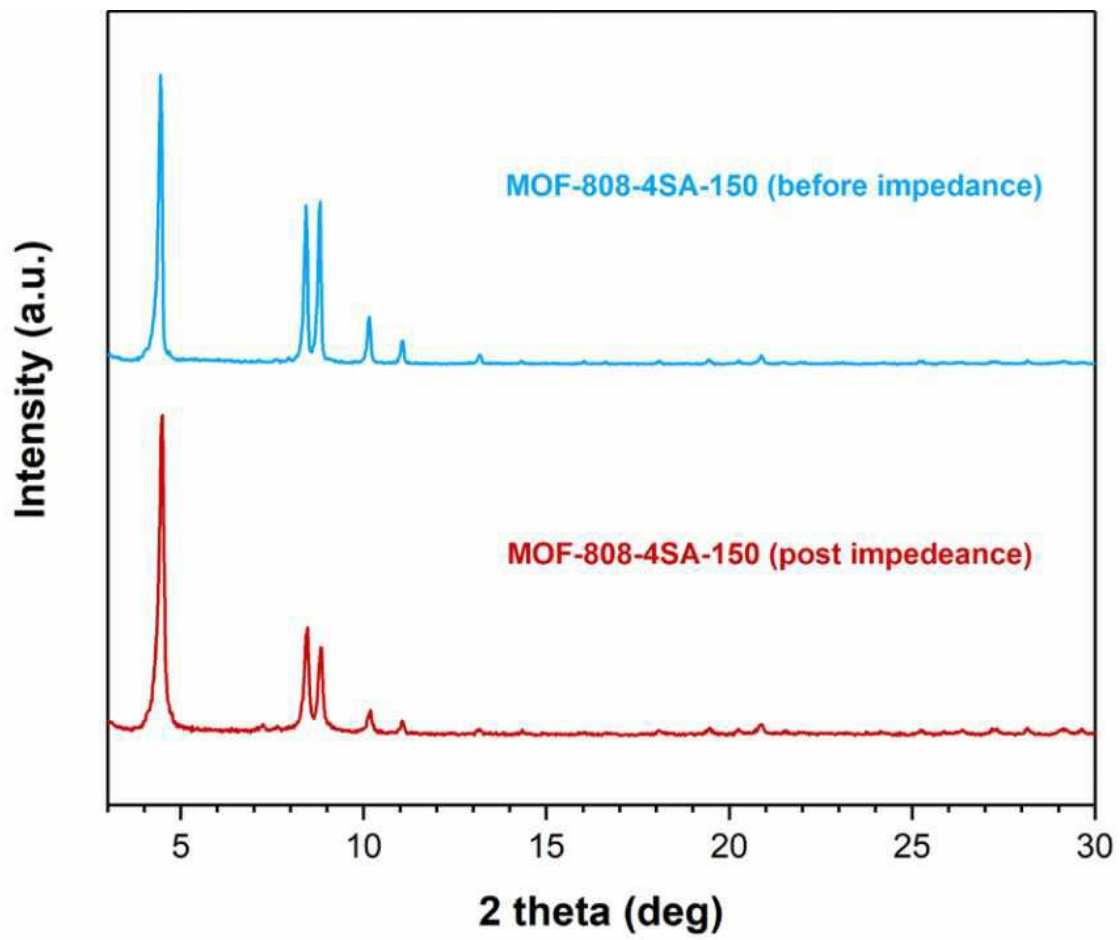
도면4



도면5



도면6



도면7

