



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월25일

(11) 등록번호 10-1546888

(24) 등록일자 2015년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 61/00 (2006.01) B01J 20/26 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01) C08G 73/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0146605

(22) 출원일자 2013년11월28일

심사청구일자 2013년11월28일

(65) 공개번호 10-2015-0062057

(43) 공개일자 2015년06월05일

(56) 선행기술조사문헌

US20130267616 A1*

ACS MACRO LETT.(2013.06.16)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국과학기술원

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

(72) 발명자

자페르 야부즈

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 K I빌딩(E4) A512호

변지혜

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 EEWS 대학원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이처영, 강제환

전체 청구항 수 : 총 7 항

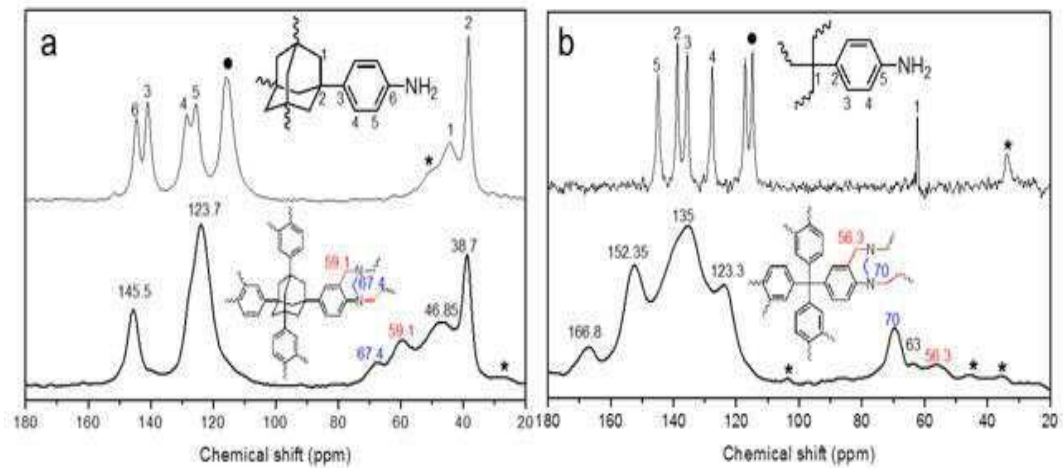
심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 트러거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체 및 이를 함유하는 이산화탄소 흡착제

(57) 요약

본 발명에 의한 트러거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체 및 이를 포함하는 이산화탄소 흡착제는 사반면상 촉의 단량체를 도입하여 제조한 높은 내구성, 이산화탄소 흡착성 및 질소 대비 이산화탄소의 선택도를 가진 3차원 나노다공성 트러거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체 및 이를 포함하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

하스무크 파텔

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
EWS 대학원

알리 코스쿰

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
EWS 대학원

제상현

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
EWS 대학원

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0032170

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 (재)한국이산화탄소포집및처리연구개발센터

연구사업명 KoreaCCS2020

연구과제명 저비용 공유결합유기고분자를 이용한 이산화탄소 포집 및 분리

기여율 1/1

주관기관 한국과학기술원

연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

테트라아닐릴아다만탄(tetraanilyladamantane, TAA) 또는 테트라아닐릴메탄(tetraanilylmethane, TAM)을 중합하여 제조된, 표면적은 $500\sim 1500\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 이고, 기공 부피는 $0.05\sim 1\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ 이며, 기공 크기는 $0.5\sim 5\text{nm}$ 이고, 마이크로 크기 및 나노다공성을 가진 비정질인 것을 특징으로 하는 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체를 포함하고, 약 5.2mmol/g 의 이산화탄소 흡착능, 약 350°C 에서 열적 안정성을 가지며, 약 79배의 N_2 가스 분자에 대한 CO_2 의 선택성을 가지는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체는 3차원인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

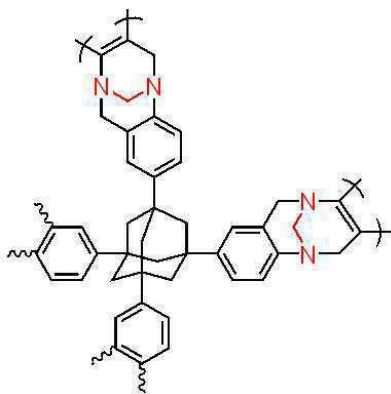
상기 중합은 가교제를 촉매의 존재하에서 원-포트 중합(one-pot polymerization)을 실시하여 아민 말단기의 알킬화를 진행하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 6

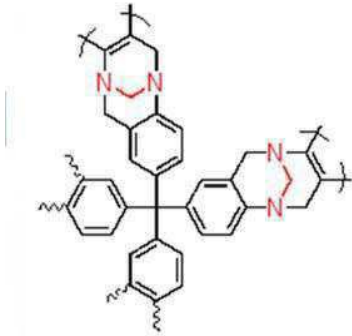
제1항에 있어서,

하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

[화학식 1]



[화학식 2]



청구항 7

제1항에 있어서,
상기 트뢰거 염기는 랜덤하게 분포되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제5항에 있어서,
상기 가교제는 디메톡시메탄이고, 상기 촉매는 트리플루오로아세트산인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 12

제5항에 있어서,
비활성 기체의 조건에서 상온의 온도에서 1시간 이내의 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

명세서

기술분야

본 발명은 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체 및 이를 포함하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 사반면상 촉의 단량체를 도입하여 제조한 높은 내구성, 이산화탄소 흡착성 및 질소 대비 이산화탄소의 선택도를 가진 3차원 나노다공성 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체 및 이를 포함하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002]

지난 수년간 온실가스 문제를 완화시키기 위한 이산화탄소 흡착 및 분리기술(carbon dioxide capture and sequestration, CCS)은 상당히 많은 주목을 받아 왔고(D. M. D'Alessandro et al., *Angew Chem Int Edit*, 49, 6058-6082 (2010)), 이에 관하여 효율적인 물질 및 기술을 발전시키기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다(R. Dawson et al., *Prog Polym Sci*, 37, 530-563 (2012); G. Ferey, *Chem Soc Rev*, 37, 191-214 (2008); A. Thomas, *Angew Chem Int Edit*, 49, 8328-8344 (2010); Z. H. Xiang et al., *J Mater Chem*, 22, 22663-22669 (2012)). 모노에탄올 아민과 같은 수용성 아민 용액을 사용하는 종래의 CCS는 부식성을 형성하고, 용매 재생을 위하여 높은 에너지가 필수적이라는 문제점을 가지고 있다(S. Zulfiqar et al., *Energ Environ Sci*, 4, 4528-4531 (2011)). 마이크로다공성 물질과 관련된 압력 또는 진공 스윙 흡착(vacuum swing adsorption)과 관련된 기술은 효율적이며, 낮은 에너지를 필요로 하기 때문에 지구온난화 및 온실 가스 문제의 해결이라는 21세기 화두와 맞물려 유망한 CO₂ 흡착 기술로 각광을 받고 있다(E. Deniz et al., *Micropor Mesopor Mat*, 175, 34-42 (2013)).

[0003]

현재, 활성 탄소(M. Sevilla et al., *Rsc Adv*, 2, 12792-12797 (2012)), 금속-유기 구조체(metal-organic frameworks, MOF, G. Ferey, *Chem Soc Rev*, 37, 191-214 (2008); S. Kitagawa et al., *Angew Chem Int Edit*, 43, 2334-2375 (2004); O. M. Yaghi et al., *Nature*, 423, 705-714 (2003)), 실리케이트(H. Bae et al., *Energ Environ Sci*, 6, 128-138 (2013)) 및 나노다공성중합체 네트워크(R. Dawson et al., *Prog Polym Sci*, 37, 530-563 (2012); A. Thomas, *Angew Chem Int Edit*, 49, 8328-8344 (2010))를 포함한 효과적이고 값싼 다공성 물질이 집중적으로 연구되고 있다. 이들 물질들은 수분 및 열적 안정성, 다른 연도가스(flue gases)에 대한 선택성 및 경제적인 실행가능성과 같은 CCS의 기본 조건을 만족해야 한다. 가스 저장 및 분리, 즉 시프 염기 네트워크(Schiff base networks, SNW, G. Schwab et al., *J Am Chem Soc*, 131, 7216-+ (2009)), 벤즈이미다졸-연결 중합체(benzimidazole-linked polymers, BILP, M. G. Rabbani et al., *Chem Mater*, 23, 1650-1653 (2011); M. G. Rabbani et al., *Chem Commun*, 48, 1141-1143 (2012); M. G. Rabbani et al., *J Mater Chem*, 22, 25409-25417 (2012)), 공유결합 트리아진 구조체(covalent triazine frameworks, CTF, P. Kuhn et al., *Angew Chem Int Edit*, 47, 3450-3453 (2008)), 고유 미소공동을 가진 중합체(polymers with intrinsic microporosity, PIM, N. B. McKeown et al., *Chem Soc Rev*, 35, 675-683 (2006); N. B. McKeown et al., *Macromolecules*, 43, 5163-5176 (2010); N. B. McKeown et al., *Chem Commun*, 2782-2783 (2002)), 다공성 방향족 구조체(porous aromatic frameworks, PAF, . Ben, H. Ren et al., *Angew Chem Int Edit*, 48, 9457-9460 (2009)), 다공성중합체 네트워크(porous polymer networks, PPN, D. Q. Yuan et al., *Adv Mater*, 23, 3723-+ (2011)), 공유결합 유기 구조체(covalent organic frameworks, COF, J. W. Colson et al., *Nat Chem*, 5, 453-465 (2013); H. M. El-Kaderi et al., *Science*, 316, 268-272 (2007)), 다공성 유기 구조체(porous organic frameworks, POF, A. P. Katsoulidis et al., *Chem Mater*, 23, 1818-1824 (2011)), 공유결합 유기 중합체(covalent organic polymers, COP, H. A. Patel et al., *Nat Commun*, 4 (2013); H. A. Patel et al., *Adv Funct Mater*, 23, 2270-2276 (2013); H. A. Patel et al., *J Mater Chem*, 22, 8431-8437 (2012)), 하이퍼크로스-연결 및 컨쥬게이트된 마이크로다공성 중합체(hypercross-linked and conjugated microporous polymers, HCP and CMP, R. Dawson et al., *Chem Sci*, 2, 1173-1177 (2011); R. Dawson et al., *Polym Chem-Uk*, 3, 2034-2038 (2012)), 원소 유기 구조체(elemental organic frameworks, EOFs, M. Rose et al., *Chem Commun*, 2462-2464 (2008)), 마이크로다공성 유기 중합체(microporous organic polymers, MOPs, O. K. Farha et al., *Chem Mater*, 21, 3033-3035 (2009))를 위한 나노다공성 중합체 구조체, 결정성 또는 비정질에 관하여 광범위하게 연구되고 있다(E. A. Jackson et al., *Macromolecules*, 46, 1484-1491 (2013); J. L. Novotney et al., *Acs Macro Lett*, 2, 423-426 (2013); P. Pandey et al., *J Mater Chem*, 21, 1700-1703 (2011); Z. J. Yan et al., *Micropor Mesopor Mat*, 173, 92-98 (2013); N. Y. Du et al., *Energ Environ Sci*, 5, 7306-7322 (2012); N. Y. Du et al., *Nat Mater*, 10, 372-375 (2011)).

[0004]

트뢰거 염기(Troeger's base, TB)는 가교된 바이사이클릭아민(bicyclicamine)으로, 작용기에 연결된 질소 고유의 염기성으로 인하여 우수한 CO₂ 흡착성을 보이고 있다. 최근에 Carta et al.는 높은 가스 투과성 및 다양한 가스에 대한 선택성을 위한 고유의 미소공성의 중합체에서 TB 결합을 포함하는 멤브레인의 구조를 증명하였다(M. Carta et al., *Science*, 339, 303-307 (2013)). Zhu et al.는 TB-결합 중합체 네트워크의 생성을 위한 빌딩 블록(building block)으로 트리아미노트리프티센(triaminotriptycene)을 사용한 TB 기초의 3차원 나노다공성 중합체를 보고하였다(X. Zhu et al., *ACS Macro Lett.*, 2, 660-663 (2013)). 3차원 TB 구조체의 CO₂ 저장능은

273K 및 1bar에서 4.05mmol g^{-1} 의 높은 흡착능을 보여주는데, 높은 친이산화탄소(CO_2 -philic) TB 작용기를 이용한 CO_2 흡착에 관한 연구는 많지 않은 실정이다.

[0005] 또한, 기존에 상용되는 이산화탄소 흡착제로는 모노에탄올아민 용액이 있으나, 흡/탈착 과정에서 최대 35%에 달하는 에너지 비효율과 $\sim 1.3\text{mmol/g}$ 에 달하는 제한적인 흡착량으로 인하여 대체 흡착제의 필요가 요구되고 있는 실정이다.

[0006] 여기에서 본 발명자는 트뢰거 염기가 가교된 공유결합 유기 중합체(Troeger's base-bridged covalent organic polymers, TB-COPs)를 제조함으로써 특히 테트라아닐메탄(tetraanilylmethane) 및 다이아몬드 유사 테트라아닐리아다만탄(tetraanilyladamantane) 빌딩 블록으로부터 제조된 3차원 구조의 고분자 사슬을 가진 구조체가 높은 내구성, 이산화탄소 흡착능 및 질소 대비 이산화탄소 선택성을 보이는 것을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 이산화탄소의 흡착 및 분리 기술에 있어서, 사반면상 족의 단량체를 도입함으로써 3차원의 고분자 사슬을 합성하여 높은 내구성, 이산화탄소 흡착능 및 질소 대비 이산화탄소 선택성을 보이는 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 고분자를 제공하는데 있다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 상기 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 고분자를 제조하는 간단한 합성 방법을 제공하는데 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 간단하고 효율적인 공정을 통하여 가스 포착이 가능하고, 공유결합 유기 고분자를 이용한 이산화탄소 가스 흡착 및 분리 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 사반면상 단량체를 중합함으로써 제조된 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체를 제공한다.

[0011] 본 발명은 또한 상기한 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.

[0012] 본 발명은 또한, 사반면상 방향족 아민과 가교제를 촉매의 존재하에서 원-포트 중합(one-pot polymerization)을 실시하여 아민 말단기의 알킬화를 진행하는 것을 특징으로 하는 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 트뢰거 염기 기반의 고분자는 최대 $\sim 5.2\text{mmol/g}$ 에 달하는 이산화탄소 흡착능을 비롯하여 질소 대비 이산화탄소 선택성은 79배, 열적 안정성이 최대 350°C 인 우수한 효과를 가지고 있어 상용화 가능성이 매우 높다. 뿐만 아니라 합성 과정도 매우 간편하여 대규모 생산 또한 용이하다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 TB-COP-1 (a) 및 TB-COP-2 (b)의 고상 CP/MAS ^{13}C -NMR 스펙트럼을 도시한 도면이다. 별표(*)는 스피닝 사이드 밴드(spinning side band)를 가리키고, 원(●)은 115ppm의 말단 C-NH₂ 결합을 가리킨다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체를 가진 TB-COP-1 (c) 및 TB-COP-2 (d)의 FTIR 스펙트럼을 도시한 도면이다. 별표(*)는 C-N 결합의 신축진동을 가리킨다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 TB-COPs의 77K에서 측정된 N₂ 흡착-탈착 곡선(a) 및 1bar 이하의 압력 및 273K(검정) 및 298K(빨강)에서의 TB-COP-1 및 TB-COP-2에 대한 저압 CO₂ 및 N₂ 흡착을 도시한 도면이다. 삽도는 TB-COP-1의 공극 부피에 대한 공극 크기를 나타낸 도면이고, 채워진 마커(●)는 가스 흡착을 나타내며, 빈 마커(○)은 가스 탈착을 의미한다.

도 4는 클라우지우스-클라페롱방정식을 기반으로 CO₂와 N₂의 등전자 흡착열을 나타낸 도면(a)이고, 이상흡착용액 이론(Ideal Adsorption Solution Theory, IAST)에 의하여 예측된 TB-COP-1의 CO₂/N₂ 선택성을 도시한 도면(b)이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 테트라키스(4-니트로페닐)아다만탄(a), 테트라아닐릴아다만탄(b), 테트라키스(4-니트로페닐)메탄(c) 및 테트라아닐릴메탄(d)의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의하여 합성된 TB-COP-1(P/P0=0.05-0.25) (a) 및 TB-COP-2(P/P0=0.1-0.2)(b)의 BET 곡선을 나타낸 그래프이다(77K, N₂).

도 7은 273K(a) 및 298K(b)에서의TB-COP-1의 CO₂가스와의 BET 곡선과 273K(c) 및 298K(d)에서의TB-COP-2의 CO₂ 가스 분위기에서의 BET 곡선을 나타낸 그래프이다.

도8은 본 발명의 일 실시예에 의하여 합성된 TB-COP-1(a) 및 TB-COP-2(b)의 열중량분석을 나타낸 그래프이다 (700℃, N₂ 및 공기 분위기, 10℃/min의 속도).

도9는 본 발명의 일 실시예에 의한 비정질 상을 가진 TB-COPs의 분말 X선 회절 패턴(a) 및 TB-COPs의 SEM 모폴로지(b)를 나타낸 도면이다. 스케일바는 3μm이다.

도 10는 본 발명의 일 실시예에 따른 TB-COP-2의 CO₂가스 흡착 데이터를 이용하여 클라우지우스-클라페롱방정식을 기반으로 등전자 흡착열을 나타낸 도면이다.

도11은 273K(a) 및 298K(b)에서의 TB-COP-1의 CO₂ 흡착에 대한 듀얼-사이트 랭뮤어 등온식 그래프(dual-site Langmuir isotherm fit)이고, 273K(c) 및 298K(d)에서의 TB-COP-1의 CO₂ 흡착에 대한 싱글-사이트 랭뮤어 등온식 그래프(single-site Langmuir isotherm fit)이다. 삽입 표는 등온 모델의 예측 파라미터를 나타내며, 여기에서 듀얼-사이트 랭뮤어 등온식은 $y = \frac{q_1 * b_1 * x}{(1 + b_1 * x) + (q_2 * b_2 * x) / (1 + b_2 * x)}$ 로 정의되며, 싱글-사이트 랭뮤어 등온식은 $y = \frac{q_1 * b_1 * x}{(1 + b_1 * x)}$ 로 정의된다.

도 12는 273K(a) 및 298K(b)에서의 TB-COP-2의 CO₂ 흡착에 대한 싱글-사이트 랭뮤어 등온식 그래프(single-site Langmuir isotherm fit)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0016] 본 발명에서는 사반면상 족의 단량체를 도입하여 3차원의 고분자 사슬을 합성함으로써 높은 내구성과 흡착능을 보이는 이산화탄소 흡착제를 제조한다.

[0017] 견고하고 불용성인 압력 또는 진공 스윙 흡착(vacuum swing adsorption)을 위한 나노다공성 중합체는 영구적이고 높은 다공성을 지닌 구조인 사반면상(tetrahedral) 구조를 이용함으로써 합성될 수 있다.

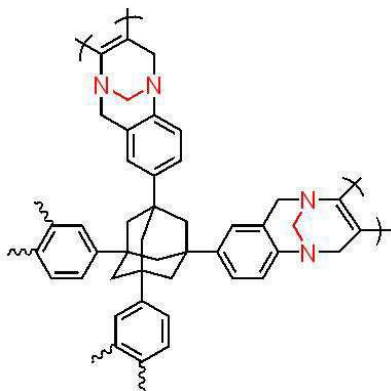
[0018] 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기고분자는 단말의 아민기 간의 알킬화를 통하여 손쉽게 합성될 수 있다. TB-COPs는 온화한 조건에서 원-포트(one-pot) 기술로 다이아몬드-유사 단량체 구조의 아민 말단기의 알킬화를 진행하여 합성한다. 3차원 나노다공성 트뢰거 염기-가교 공유결합 유기 중합체 (TB-COPs)의 CO₂ 흡수 및 N₂ 가스 분자에 대한 CO₂의 선택성을 분석한다. 분광, 원소, 형태학상, X-선 회절, 열중량 분석 및 가스 수축 방법을 사용

하여 TB-COPs의 구조 및 성질을 분석한다. 합성된 고분자는 상압의 273K와 298K에서 각각 최대 5.2mmol/g와 3.16mmol/g에 달하는 이산화탄소 흡착능을 보이며, CO₂:N₂의 0.15:0.85의 비율의 가스 혼합물에 대하여 273 및 298K에서 169.95 및 117.77의 CO₂/N₂ 선택도를 보인다. 즉, 0.15bar의 분압에서 85%의 질소와 15%의 이산화탄소 혼합 조건의 가정 하에, 질소 대비 이산화탄소 선택성이 최대 169.95배(273K)에 달한다. 또한, 본 발명에서는 사반면상 족의 서로 다른 단량체를 도입함에 따른 트뢰거 염기 고분자의 중합 원리가 다름을 실험적으로 확인하였으며, 트뢰거 염기 기반의 고분자 개발의 새로운 초석을 마련한다.

[0019] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, 사반면상 단량체를 중합함으로써 제조된 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체에 관한 것이다.

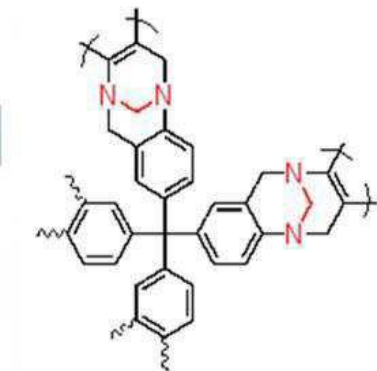
[0020] 본 발명에서 상기 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체는 3차원이며, 나노다공성일 수 있다. 또한, 상기 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체는 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2일 수 있다.

화학식 1



[0021]

화학식 2



[0022]

[0023] 본원발명에서 단량체의 핵의 크기에 따라 제조되는 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체의 표면적, 기공 부피 및 기공 크기와 같은 물성이 변할 수 있다.

[0024] 실례로서, 단량체를 아다만탄을 사용할 경우에는 제조된 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체의 표면적은 500 ~ 1500m²g⁻¹이고, 기공 부피는 0.05 ~ 1cm³g⁻¹이며, 기공 크기는 0.5 ~ 5nm일 수 있다.

[0025] 본 발명에서 상기 트뢰거 염기는 랜덤하게 분포될 수 있다.

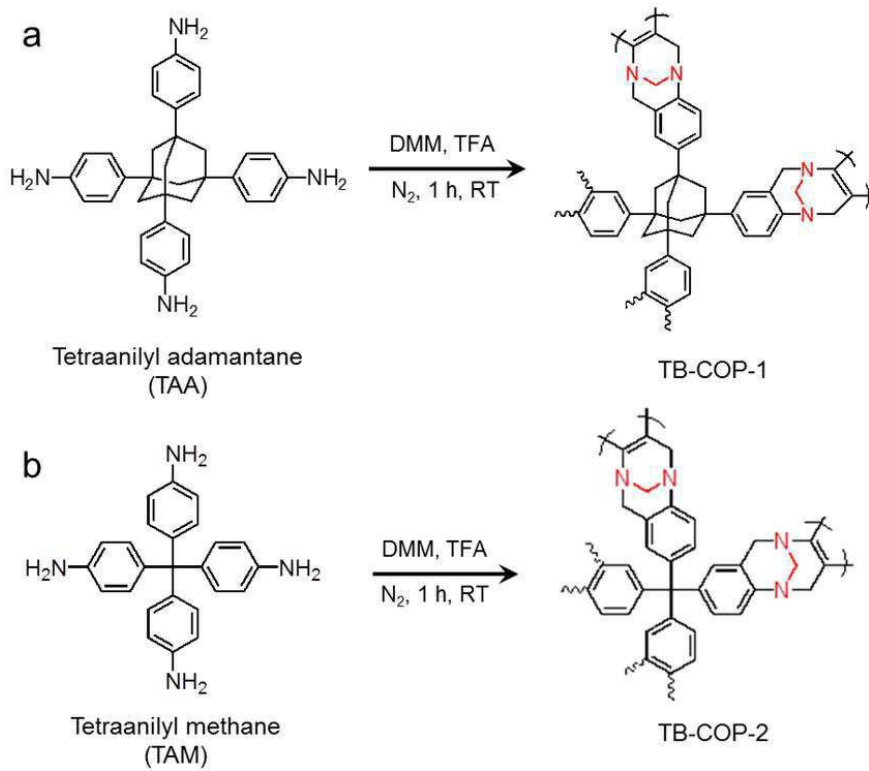
[0026] 본 발명에서 사용되는 사반면상 단량체는 아민 말단기를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 테트라아닐릴아다만탄 (tetraanilyladamantane, TAA) 또는 테트라아닐릴메탄(tetraanilylmethane, TAM)을 사용할 수 있는데, 아민 말

단기를 포함하는 사반면상 단량체라면 상기 단량체에 제한되지 않고 모두 사용될 수 있다.

- [0027] 상기 중합은 원-포트 중합(one-pot polymerization)인 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명은 다른 관점에서 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.
- [0029] 본 발명은 또 다른 관점에서 상기한 이산화탄소 흡착제를 이용한 이산화탄소 흡착방법에 관한 것이다.
- [0030] 본 발명은 또 다른 관점에서 사반면상 방향족 아민과 가교제를 촉매의 존재하에서 원-포트 중합(one-pot polymerization)을 실시하여 아민 말단기의 알킬화를 진행하는 것을 특징으로 하는 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0031] 본 발명에 의한 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체의 제조방법에서 상기 사반면상 방향족 아민은 테트라아닐릴아다만탄(tetraanilyladamantane, TAA) 또는 테트라아닐릴메탄(tetraanilylmethane, TAM)일 수 있다.
- [0032] 상기 가교제는 디메톡시메탄이고, 상기 촉매는 트리플루오로아세트산을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 상기 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체의 제조방법은 비활성 기체의 조건에서 상온에서 1시간 이내의 시간동안 수행될 수 있다.
- [0034] 반응이 상온을 초과하여 진행할 경우, 일부 아민 단말기만 반응이 빠르게 진행되어 수율이 급격하게 낮아질 우려가 있고, 상온에서 반응을 할 경우, 가교가 된 고분자가 Gel과 같은 형태로 굳어지므로 1시간을 초과하여 반응하는 것은 큰 의미가 없다.
- [0035] 본 발명의 일실시예에 따라서, 실온에서 질소의 분위기 하에서 1시간 동안 트리플루오로아세트산(trifluoroacetic acid, TFA)의 존재하에 디메톡시메탄(dimethoxymethane, DMM)과, 테트라아닐릴 아다만탄(tetraanilyl adamantane, TAA) 또는 테트라아닐릴 메탄(tetraanilyl methane, TAM)과 같은 방향족 아민을 원-포트 합성(one-pot synthesis)에 의하여 TB-COP를 제조한다.
- [0036] 사반면상 빌딩 블록(tetrahedral building block)은 폴리머 어셈블리의 카이네틱스에 상관없이 상부구조(superstructure)에 대하여 용이하고 즉각적인 접근을 제공한다. 이상적으로 피라미드 구조의 모서리는 다이아몬드-유사 구조체 내에서 서로 결합하여 최대의 공극을 형성한다. 사반면상 내부 대칭을 가진 일반적인 구조는 테트라페닐메탄 유도체가 특징을 이룬다. 본 발명에서는 전형적인 테트라페닐메탄 시스템에서 탄소 대신에 아다만탄 코어(adamantane core)를 도입한다. 테트라아닐릴 아다만탄(tetraanilyl adamantane, TAA)을 이용하여 합성한 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체(TB-COP-1) 및 테트라아닐릴 메탄(tetraanilyl methane, TAM)을 이용하여 합성한 트뢰거 염기 기반의 공유결합 유기 중합체(TB-COP-2)이 합성되는 반응식을 하기에 도시한다.

[0037]

[반응식 1]



[0038]

[0039]

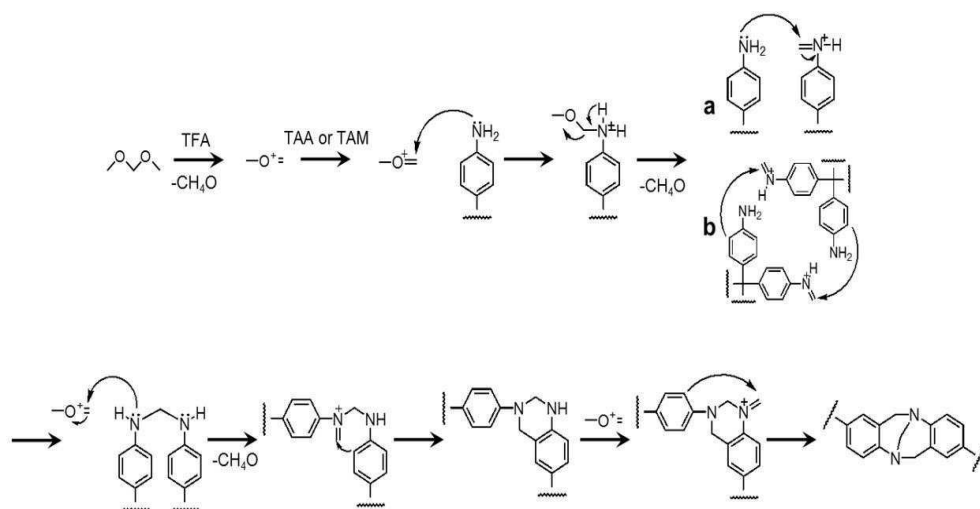
페닐렌 레그(phenylene legs)은 테트라페닐메탄 블록으로 스윙하기에는 자유롭지 않기 때문에, 아다만탄은 보다 더 견고한 사반면상 시스템을 제공한다. 비활성 기체의 조건 및 실온에서 촉매로서 트리플루오로아세트산의 존재하에 디메톡시메탄과 방향족 아민의 원-포트 중합(one-pot polymerization)을 실시하여 TB-COPs를 제조한다. 상기 반응식 1에서 나타낸 바와 같이, 가교제인 디메톡시메탄에 의하여 말단 아민기를 알킬레이션시킨다. TB-COPs는 급격하게 형성되며, 일반적인 유기 용매에 용해되지 않는다.

[0040]

다른 사반면상 족의 단량체인 TAA 및 TAM과의 TB 유니트 형성에 관하여 가능한 메커니즘을 하기에 기술한다.

[0041]

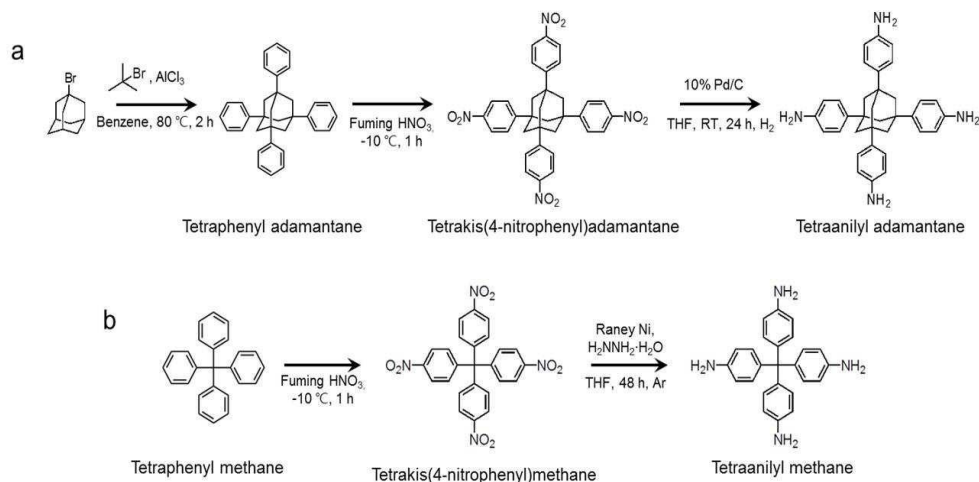
[반응식 2]



[0042]

[0043] TB-COP를 합성하기 위한 TAA 및 TAM 단량체의 합성 과정은 다음과 같다.

[0044] [반응식 3]



[0045]

[0046] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0047] [실시예]

[0048] 모든 시약 및 용매는 구입해서 추가의 정제 없이 사용하였다. TB-COPs의 출발물질인 테트라아닐릴아다만탄(tetraanilyladamantane, TAA) 및 테트라아닐릴메탄(tetraanilylmethane, TAM)을 D. M. D'Alessandro et al. (*Angew Chem Int Edit*, 49, 6058-6082 (2010))에 기재된 대로 합성하였다. Bruker DMX 200MHz NMR 스펙트로미터를 이용하여 단량체의 ^1H NMR 스펙트럼을 얻었다. Bruker DMX 400MHz NMR 시스템(KBSI 대구 센터에 있음) 스펙트로미터를 이용하여 트러거-COPs의 고상 상태의 교차 편파 매직각 스핀닝(cross-polarization magic angle spinning, CP/MAS) 스펙트럼을 얻었다. 필킨-엘머 FT-IR 스펙트로미터(Perkin-Elmer FT-IR spectrometer)를 사용하여 KBr 디스크 상에서 적외선 스펙트럼을 얻었다. Rigaku D/MAX-2500 다목적 고성능 X선 회절분석기에 의하여 10 내지 80° 에서 시료의 X선 회절 패턴을 얻었다. FEI Nova 230에 의하여 계방출형 주사전자현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) 이미지를 얻었다. Thermo Scientific의 FLASH 2000 시리즈를 이용하여 원소 분석(element analysis, CHNO)을 얻었다. NETZSCH-TG 209 F3 장치를 이용하여 N_2 및 공기 분위기 하에서 10°Cmin^{-1} 로 샘플을 700°C 까지 가열함으로써 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA)을 실시하였다. 샘플을 5시간 동안 진공하에서 150°C 에서 가스를 제거한 후에 Micromeritics Triflex가속 표면적 및 기공률 분석기(porosimetry analyzer)를 사용하여 질소 흡착 등온선을 얻었다. BET법(Brunauer-Emmett-Teller method)에 의하여 샘플의 표면적을 측정하였다. Micromeritics Triflex 시스템을 이용하여 273K 및 298K에서 저압 CO_2 and N_2 흡착-탈착 등온선을 측정하였다.

[0049] 제조예 1: 단량체의 합성-테트라아닐릴아다만탄(Tetraanilyladamantane, TAA)의 합성

[0050] 테트라페닐아다만탄(tetraphenyladamantane, TPA)의 합성

[0051] 아르곤 분위기 하에서 60ml의 벤젠에서 1-브로모아다만탄(1-bromoadamantane, (6.00g, 27.90mmol))을 용해시켰다. 상기 용액에 2-브로모-2-메틸프로판(6.30ml, 56.098mmol) 및 알루미늄클로라이드(0.32g, 2.40mmol)를 첨가하였다. 상기 혼합물을 2시간 동안 환류시키고, 실온으로 냉각시켰다. 노란 색의 침전물을 필터링하여 수집하고, 클로로포름, 물 및 클로로포름으로 연속하여 세척하였다. 하얀색의 분말을 진공하에서 밤새도록 건조시

켜 테트라페닐아다만탄(7.37g, 60%)을 얻었다.

[0052] 테트라키스(4-니트로페닐)아다만탄(Tetrakis(4-nitrophenyl)adamantane)의 합성

[0053] 냉각조(-10℃)의 발연질산fuming nitric acid, 28ml, 671.3mmol)에 테트라페닐아다만탄(5.00g, 11.40 mmol)을 천천히 첨가하였다. 상기 혼합물을 1시간 동안 격렬하게 교반하였다. 빙초산 내의 40% 아세트산 무수물 30ml을 첨가한 후에 침전물이 생성되었다. 1시간 동안 교반한 후에, 추가의 빙초산 80ml을 첨가하고, 용액을 30분 동안 교반하면서 방치하였다. 필터링하여 침전물을 수집하고 메탄올 및 물의 혼합물(1:1 v/v%)으로 세척하였다. 최종 생성물을 DMF(3.00g, 42%)에서 재결정하여 분리하였다.

[0054] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): 8.29(d, 8H, J 9.0), 7.66(d, 8H, J 9.0), 2.29(s, 12H) ppm.

[0055] 테트라아닐릴아다만탄(Tetraanilyladamantane)의 합성

[0056] 실온에서 건조 THF(200ml)에서 테트라키스(4-니트로페닐)아다만탄(tetrakis(4-nitrophenyl)adamantane, 1.00g, 1.61mmol)을 용해시켰다. DMF 무수물(10-15ml)을 상기 물질에 첨가하여 완전하게 용해시켰다. 비활성 분위기 하에서 상기 용액에 10% Pd/C(0.5g, 0.45mmol)을 첨가하고, 상기 혼합물을 수소 분위기(P=1atm)하에서 밤새도록 교반하였다. 용액을 셀라이트(Celite)를 이용하여 필터링하고, n-펜탄(90ml)을 첨가하여 최종 생성물을 얻었다. 용액을 -10℃에서 밤새도록 방치하였다. 필터링하여 침전물을 수집하고 진공하에서 건조시켰다. 노란색 결정의 테트라아닐릴아다만탄을 수집하였다(0.72g, 90%).

[0057] ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆): 7.12(d, 8H, J 9.0), 6.51(d, 8H, J 6.0), 4.81(s, 8H), 1.83(s, 12H) ppm.

[0058] 제조예 2: 단량체의 합성-테트라아닐릴 메탄(Tetraanilyl methane)의 합성

[0059] 테트라키스(4-니트로페닐)메탄(Tetrakis(4-nitrophenyl)methane)의 합성

[0060] 냉각조(-10℃)의 발연질산28ml에 테트라페닐메탄(5.00g, 15.61mmol)을 천천히 첨가하였다. 첨가한 후에 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 빙초산 내의 40% 아세트산 무수물 30ml을 첨가한 후에 침전물이 형성되었다. 1시간 동안 교반한 후에, 추가의 빙초산80ml을 첨가하고, 용액을 30분 동안 교반하면서 방치하였다. 필터링하여 침전물을 수집하고 물로 세척하였다. 최종 오렌지 색의 분말을 진공하에서 건조하였다(4.32g, 55%).

[0061] ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆): 8.29(d, 8H, J 9.0), 7.66(d, 8H, J 9.0) ppm.

[0062] 테트라아닐릴 메탄(Tetraanilyl methane)의 합성

[0063] 아르곤 분위기 하에서 200ml의 THF에서 테트라키스(4-니트로페닐)메탄(3.00g, 6.00mmol)을 용해시켰다. 상기 용액에 레이니 니켈(Raney Ni, 20.00g)을 천천히 첨가하였다. 상기 용액에 하이드라진 모노하이드레이트(hydrazine monohydrate, 4.00g, 과량)를 첨가하였다. 상기 혼합물을 2일 동안 환류시키고, 용액이 뜨거울 때 필터링시켰다.

[0064] 투석유물(retentate)을 에탄올로 수회 세척하였다. 저압에서 여과액을 증발시키고, 잔여의 고체를 클로로포름으로 세척하여 하얀색의 분말을 얻었다. 하얀색의 분말을 진공 하에서 건조하여 테트라아닐릴메탄(2.10g, 92%)을 얻었다.

[0065] ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆): 6.66(d, 8H, J 6.0), 6.37(d, 8H, J 9.0), 4.84(s, 8H) ppm.

[0066] 실시예 1: 트뢰거 염기-공유결합 유기 중합체(TB-COPs)의 합성: TB-COP-1

[0067] 질소 조건하에서 제조예 1에서 합성한 테트라아닐릴아다만탄(0.4mmol)을 디메톡시메탄(4mmol)에서 용해시키고,

혼합물을 얼음수조에서 냉각시켰다. 트리플루오로아세트산(trifluoroacetic acid, 20mmol)을 5분에 걸쳐서 침적시키고, 상기 용액을 실온에서 1시간 동안 격렬하게 교반하면서 숙성시켰다. 1시간이 지난 후에 용액은 딱딱한 고체로 되고, 상기 고체를 막자사발로 거칠게 분쇄하여 수 개의 조각으로 만들었다. 얻은 고체를 수산화암모늄 수용액으로 옮기고, 필터링을 하면서 2시간 교반하였다. 필터링한 고체를 클로로포름 및 메탄올로 수회 세척하였다. 최종적으로 상기 고체를 24시간 동안 메탄올에서 환류시키고, 필터링하고 진공 조건 및 80°C에서 적어도 12시간 동안 건조시켜 오렌지 색의 고체인 TB-COP-1(0.37g, 81%)을 얻었다.

[0068] 실시예 2: 트뢰거 염기-공유결합 유기 중합체(TB-COPs)의 합성: TB-COP-2

[0069] 질소 조건하에서 제조에 2에서 합성한 테트라아닐릴메탄(0.5mmol)을 디메톡시메탄(5mmol)에서 용해시키고, 혼합물을 얼음수조에서 냉각시켰다. 트리플루오로아세트산(trifluoroacetic acid, 25mmol)을 5분에 걸쳐서 침적시키고, 상기 용액을 실온에서 1시간 동안 격렬하게 교반하면서 숙성시켰다. 1시간이 지난 후에 용액은 딱딱한 고체로 되고, 상기 고체를 막자사발로 거칠게 분쇄하여 수 개의 조각으로 만들었다. 얻은 고체를 수산화암모늄 수용액으로 옮기고, 필터링을 하면서 2시간 교반하였다. 필터링한 고체를 클로로포름 및 메탄올로 수회 세척하였다. 최종적으로 상기 고체를 24시간 동안 메탄올에서 환류시키고, 필터링하고 진공 조건 및 80°C에서 적어도 12시간 동안 건조시켜 어두운 보라색의 고체인 TB-COP-2(0.38g, 80%)을 얻었다.

[0070] [시험예]

[0071] TB-COPs의 교차 편파 매직각 스핀닝(cross-polarization magic angle spinning, CP/MAS) ¹³C NMR, 푸리에 변환 적외분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 및 원소 분석을 실시하였다.

[0072] TB-COP-1에 대해서는, CP/MAS ¹³CNMR 스펙트럼의 145.5, 123.7, 67.4, 59.1, 46.85, and 38.7ppm에서 화학이동(chemical shifts)이 존재하였으며, 이는 트뢰거 염기의 기능이 형성된 것을 의미한다(도 1a). 테트라아닐릴 아다만탄(TAA)의 스펙트럼과 비교하여 볼 때, 38.7과 46.85ppm에서의 화학이동은 대칭 아다만탄 코어로 의한 것으로 보이며, 67.4과 59.1ppm에서의 화학이동은 TB-COP-1의 3차 질소에 의하여 둘러싸인 탄소로 해석된다. 단량체의 페닐기의 화학이동은 144.5부터 125.4ppm에서 보이며, 이는 TB-COP-1의 고도로 대칭적인 구조로 인하여 145.5과 123.7ppm에서 겹쳐진다. TB-COP-2의 화학이동은 166.8, 152.35, 135, 123.3, 70, 63 및 56.3ppm에서 확인되었다(도 1b). TB-COP-2에서의 화학이동의 확장은 벤젠링이 근접해 있기 때문이다.

[0073] FTIR 스펙트럼에서 C-N에 대한 스트레치 밴드는 TB-COPs 구조의 형성을 증명한다(도 2a 및 도 2b). 1330 및 1043cm⁻¹에서 TB-COPs의 C-N 스트레칭 진동은 선명하게 보이며, 이는 3차 아민의 형성을 의미한다. TB-COPs이 형성된 후에 3323 and 3210cm⁻¹에서의 1차 아민의 강도가 감소하였다. -OH 스트레칭에 대한 3686cm⁻¹에서의 TB-COP-2의 밴드는 후합성 공정(post-synthetic work-up) 동안에 갇힌 물에서 기인한 것이다. TB-COP-2의 C=C 밴드로부터 생긴 580cm⁻¹에서의 진동의 세기는 중합 후에 상당히 감소하는데, 이는 벤젠 고리의 감소를 의미한다. TB-COPs의 원소 실험 분석은 예측한 값과 거의 일치하였다(표 1).

표 1

	Carbon (C, %)		Nitrogen (N, %)		Hydrogen (H, %)		Oxygen (O, %)	
	Expected	Found	Expected	Found	Expected	Found	Expected	Found
TB-COP-1	83.90	73.99	9.80	11.16	6.30	6.62	-	8.97
Omitting oxygen		81.28		12.25				7.27
TB-COP-2	82.30	63.97	12.40	9.33	5.30	5.18	-	10.37
Omitting oxygen		71.37		10.41				5.78

[0074]

[0075]

TB-COPs의 갇힌 수분이 실험 분석치에서의 산소의 함량에 주로 기여하였다. TB-COPs의 기공 구조는 77K에서의 N₂물리흡착(physisorption) 측정에 의하여 분석하였다(도 3a). TB-COP-1은 마이크로다공성(microporous)이며 종래의 타입 I 가역적 등은 흡착 곡선(type I reversible sorption isotherm)을 보이는데 반하여, TB-COP-2에 대해서는 흡착이 거의 일어나지 않아 비교적 고압에서 N₂흡착 데이터를 측정할 수 없었다. TB-COP-1 및 TB-COP-2에 대하여 0.01-0.25의 상대압력에서의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 표면적은 각각 1340.17m²g⁻¹ 및 0.094m²g⁻¹로 계산되었다(도 6). TB-COP-1의 총 기공 부피는 0.5405cm³g⁻¹이며, t-플롯법에 의하여 측정된 미소공(micropore) 표면적은 각각 694.88m²g⁻¹이었다. TB-COP-1의 미소공동(microporosity, V_{micro}/V_{total})는 0.58이었으며, 이는 기공의 대다수가 미소다공성 영역에 있다는 것을 가리킨다. TB-COP-1의 기공 크기 분포는 1.575nm의 평균 기공 크기로 좁다. TB-COP-1 및 TB-COP-2의 표면적 및 평균 기공 크기를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

Sample	Surface area, m ² g ⁻¹			Pore distribution	
	BET	Micropore	BET (CO ₂)@ 273 K	Pore size, nm	Pore volume, cm ³ g ⁻¹
TB-COP-1	1340.17	772.415	694.88	1.575	0.5405
TB-COP-2	0.094	-	154.43	-	-

[0076]

[0077]

트뢰거 염기는 아민의 이민화(iminization) 후에 이민 중간체 상의 친핵성 공격에 의하여 형성되는 것으로 알려져 있다(C. A. M. Abella et al., *J Org Chem*, 72, 4048-4054 (2007)). 중요한 2단계를 거쳐 굽힌 나비 형상의 환 체계가 형성된다(반응식 2). 제1 단계는 전하를 띤 이민 중간체의 친전자성(electrophilic) 방향족 치환 반응이다. 제1 단계 후에 인접한 아민기의 2번째 이민으로의 공격이 있다. NMR 및 높은 표면적에서 증명된 바와 같이, 메커니즘은 TB-COP-1에서 전형적인 트뢰거 염기 형성 과정을 따른다. 원소 분석을 통하여 원소 분포 내에서의 체계적인 감소가 일어나며, 이는 물 및 산소의 손분자(guest molecules)의 수가 약간 벗어날 때 공통적으로 관찰되는 것이다. 그러나 TB-COP-2는 전형적인 메커니즘에 따라 설명할 수 없다. NMR에서 보는 바와 같이, 다른 전자 환경에 있는 넓은 범위의 탄소가 존재한다. 이는 트뢰거 염기 형성에서의 1단계 또는 2단계가 대체경로로서, 트뢰거 기능을 가진 비다공성 고체를 생성되게 한다는 것을 알 수 있다.

[0078]

본원 발명에서는 다공도(porosity)가 존재하지 않는 이유를 보기 위하여 TB-COP-2의 형성을 위한 대체 메커니즘을 예측한다. 트뢰거 반응기 형성을 위한 실행가능한 메커니즘은 반응식 2에 제안된다. 첫째, 트리플루오로아세트산, 강산의 존재하에서 디메톡시메탄은 포름알데히드 및 메탄올로 분해되어 옥소늄 이온을 생성한다. 친전자성 옥소늄이온은 테트라아닐릴 아다만탄 및 테트라아닐릴 메탄의 아민 말단과 반응하여 이미늄 중간체(iminium intermediate)를 생성한다. 전자-결핍 이미늄 중간체를 인접 아민 말단과 반응하여 2개의 아민기 사이의 디아미노메탄 결합을 생성한다. 그리고 나서 디아미노메탄은 옥소늄 이온과 다시 반응하여 이미늄 중간체를 생성하며, 연이은 고리화를 거쳐 최종 생성물로서 트뢰거 염기 반응기를 생성한다. 디아미노메탄 다리의 형성 메커니즘은 아민 말단 사이의 거리에 따라 다르다. 거대 아다만탄 코어로 인하여 테트라아닐릴 아다만탄에 대해서는 아민기와의 거리는 비교적 멀기 때문에, 종래의 트뢰거 염기 형성 과정을 따르는 반응식 2a에서 보는 바와 같이, 분자간 중합을 용이하게 할 가능성이 있다. 한편, 테트라아닐릴 메탄 단량체의 짧은 거리로 인하여 분자간 중합(반응식 2b)은 테트라아닐릴 아다만탄 보다 훨씬 더 우호적이다. 이와 관련하여, 다이아몬드-유사 아다만탄 코어는 높은 표면적을 생성하는 페닐렌 레그의 스윙을 제한함으로써 2차 트뢰거 염기 형성을 방지한다. 그러나 테트라페닐메탄의 탄소 코어는 표면적이 거의 없도록 유도하는 메커니즘의 복합체 혼합물을 보여주며, 이는 내부 및 외부 트뢰거 염기 형성이 거의 랜덤하게 분포된다는 것을 의미한다.

[0079]

CCS 기술에서 필수적인 파라미터 중의 하나인 TB-COPs의 열적 안정성은 열중량 분석에 의하여 측정되었다(도

8). TB-COP-1은 비활성 및 산화성 환경하에서 각각 430℃ 및 350℃ 이하에서 안정한 것으로 나타났다. 250℃ 및 250℃ 미만의 온도에서 초기 중량 손실은 간헐 용매의 방출로 인한 것이다. TB-COP-2는 비활성 및 산화성 조건 모두의 경우에 380℃에서 분해되기 시작하였다. TB-COPs의 분말 X선 회절 패턴은 비정질 중합체 구조를 보여준다(도 9a). TB-COPs의 모폴로지는 계방출형 주사전자현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope)으로 측정하였으며, 마이크로 크기로 나타났으며, 중합 후에 불규칙한 형태의 입자를 형성하였다(도 9b). 마이크로 크기의 입자는 유동층 흡착 기술의 필수 조건으로서, TB-COPs의 높은 상업화 가능성을 보여준다.

[0080]

TB-COPs의 고유의 미세공동 및 다질소 구조(nitrogen-rich structure)는 CO₂흡착에 사용된다. TB-COPs의 CO₂흡착은 1bar 이하 및 273K 및 298K에서 측정되었다(도 3b). 모든 흡착 측정은 150℃에서 5시간 동안 TB-COPs의 탈기 후에 실시되었으며, 가스 흡착 데이터의 재현성을 보장하기 위하여 적어도 3회 반복하였다. CO₂등온곡선은 TB-COP-1에 대해서는 273K에서 5.2mmol g⁻¹(22.86 wt%)의 흡착능을, TB-COP-2에 대해서는 0.95mmol g⁻¹(4.17wt%)의 흡착능을 보인다. 298K에서 TB-COP-1에 대해서는 3.16 mmol g⁻¹(13.94 wt%)로, TB-COP-2에 대해서는 0.5mmol g⁻¹(2.2wt%)로 TB-COPs의 CO₂ 흡착이 감소하였다. 273K에서 TB-COP-1의 CO₂ 흡착능은 PPF-1(6.07 mmol g⁻¹, Y. L. Zhu et al., *Chem Mater*, 25, 1630-1635 (2013)), BILP-4(5.34 mmol g⁻¹, M. G. Rabbani et al., *Chem Mater*, 24, 1511-1517 (2012)), 및 TB-MOP(2.57mmol g⁻¹, X. Zhu et al., *ACS Macro Lett.*, 2 660-663 (2013))와 같이 매우 높은 이산화탄소 흡착능을 보인다고 알려진 나노다공성 중합체 네트워크에 비견할 만하다(표 3).

표 3

Materials	CO ₂ adsorption (@ 1 bar, mmol g ⁻¹)		N ₂ adsorption (@ 1 bar, mmol g ⁻¹)		Selectivity CO ₂ /N ₂			SA _{BET} m ² g ⁻¹	CO ₂ Q _{st} kJ mol ⁻¹
	273 K	298 K	273 K	298 K	Method	273 K	298 K		
TB-COP-1	5.20	3.16	0.37	0.26	IAST	79.18	68.87	1340	25.95
PPF-1	6.07	5.82	-	-	IAST	14.5	-	1740	25.6
BILP-4	5.34	3.59	0.04	0.14	Henry	79	32	1135	28.7
BILP-3	5.11	3.29	0.12	0.09	Henry	59	31	1306	28.6
BILP-6	4.79	2.75	0.24	0.24	Henry	63	39	1261	28.4
PECONF-2	2.85	1.98	-	-	Henry	74	44	637	31
PECONF-3	3.49	2.47	-	-	Henry	77	41	851	26
TB-MOP	4.05	2.57	-	-	Henry	45.2	50.6	694	29.5
Azo-COP-2	2.55	1.53	0.06	0.03	IAST	109.6	130.6	729	24.8

[0081]

[0082]

거의 미미한 비표면적을 보임에도 불구하고, TB-COP-2는 친이산화탄소의 작용기(CO₂-philic functionality)로 인하여 보통 이상의 CO₂흡착을 보인다. 이러한 현상을 기반으로, CO₂가스 분위기에서의 BET 비표면적을 도출하였다(도 7). TB-COP-2의 경우, 273K에서의 CO₂비표면적이 154.43m² g⁻¹, 298K에서의 CO₂ 비표면적이 100.6m² g⁻¹으로, N₂비표면적에 비하여 매우 높게 상승하였다. TB-COP-1의 경우, 273K에서의 CO₂비표면적이 694.88m² g⁻¹, 298K

에서의 CO₂비표면적이 599.68m²g⁻¹으로 나타났다. TB-COPs의 CO₂흡착-탈착 등온곡선에서의 가역적인 이력현상은 흡착제 및 CO₂가스 분자 사이의 상호작용이 약하여 에너지 집약적인 공정 없이 흡착제의 재생에 유용하다. 273K 및 298K에서의 TB-COPs의 등전자 흡착열(isosteric heat of adsorption, Q_{st})을 클라우지우스-클라페롱방정식(Clausius-Clapeyron equation)에 의한 CO₂흡착 데이터로부터 얻었다(도 4a 및 도 10). TB-COP-1 및 TB-COP-2의 Q_{st} 는 각각 25.95 kJmol⁻¹ 및 33.07kJmol⁻¹이었으며, 화학흡착공정열(heat of chemisorption process, (>40 kJmol⁻¹))보다 훨씬 낮다. 그러므로 TB-COPs의 높은 CO₂ 친화력은 주로 TB-COP의 고유의 미세공동 및 다질소 나노다공성 중합체 구조와 쌍극자-사극자(dipole-quadrupole)의 상호작용을 통한 성극형 CO₂분자와의 유리한 결합으로 인한 것으로 보인다.

[0083]

연소가스(flue gases)는 85%의 N₂가스를 포함하기 때문에, N₂ 가스에 대한 CO₂의 선택성은 CCS 공정의 필수 사항이다. TB-COPs의 N₂흡착에 대한 연구는 선택적인 흡착 거동을 파악하기 위하여 실시되었다. N₂대비 CO₂ 선택도는 이상흡착용액이론(Ideal Adsorption Solution Theory, IAST)에 의하여 계산하여 비교하였다(도 4b). IAST 선택도는 0.15:0.85의 비율의 CO₂와 N₂ 혼합물에서 예측되었다. 많은 양의 흡착제를 사용하고도 TB-COP-2에 대한 N₂ 흡착 데이터를 기록하는 데에 어려움이 있기 때문에, TB-COP-1만의 CO₂/N₂ 선택도를 계산하였다. 상압과 273 및 298K 온도에서 TB-COP-1의 IAST CO₂/N₂ 선택도는 각각 79.18 및 68.87이나, 0.15bar의 분압 조건에서는 273 및 298K에서 각각 169.95 및 117.77로 나타났다. 다른 다질소 다공성 중합체 네트워크와 비교하여 볼 때, TB-COPs는 보다 높은 N₂에 대한 CO₂의 선택도를 보여준다(표 3). 대부분의 다공성 중합체는 273K에서 298K로 온도가 증가함에 따라 CO₂/N₂ 선택도에 있어서의 상당한 손실을 보여준다. 그러나 TB-COP-1는 온도가 증가함에도 선택도의 변화 정도가 크지 않음을 보여주었다.

[0084]

이상흡착용액이론(Ideal Adsorption Solution Theory, IAST)의 계산은 싱글-사이트 랭뮤어 모델(single-site Langmuir model) 및 듀얼-사이트 랭뮤어 모델(dual-site Langmuir model)을 사용하여 계산할 수 있다. 0.999를 초과하는 r² 값으로 최적함을 유도함으로써만 이들 모델들을 맞추었다. Origin Pro v8.5 프로그램을 사용하여 하기 방정식을 계산하였다.

[0085]

싱글-사이트 랭뮤어 모델은 하기와 같이 정의될 수 있다:

$$q = \frac{q_{sat}bp}{1 + bp}$$

[0086]

[0087]

듀얼-사이트 랭뮤어 모델은 하기와 같이 정의될 수 있다:

$$q = q_A + q_B = \frac{q_{sat,A}b_Ap}{1 + b_Ap} + \frac{q_{sat,B}b_Bp}{1 + b_Bp}$$

[0088]

[0089]

여기에서, q는 흡착질(adsorbate)의 몰로딩(molar loading)이고; q_{sat}는 포화로딩(saturation loading)이며; b는 순수 성분 랭뮤어 흡착 등온식에서의 계수이고; A 및 B는 분자 상의 다른 사이트를 가리킨다. CO₂:N₂(15:85 v/v%) 가스 혼합물의 IAST 선택도(S)는 하기 방정식으로부터 유도되었다.

$$S = \frac{q_1 q_2}{p_1 p_2}$$

[0090]

[0091]

여기에서 q_1 and q_2 는 성분 1 및 2의 흡착된 양이고, p_1 및 p_2 는 성분 1 및 2의 부분압을 나타낸다.

[0092]

등전자 흡착열(isosteric heats of adsorption, Q_{st})는 클라우지우스-클라페롱방정식(Clausius-Clapeyron equation)을 이용한 흡착 테이타로부터 유도되었다.

$$\Delta H = R \left[\partial \ln P / \partial \left(\frac{1}{T} \right) \right]_{\theta}$$

[0093]

[0094]

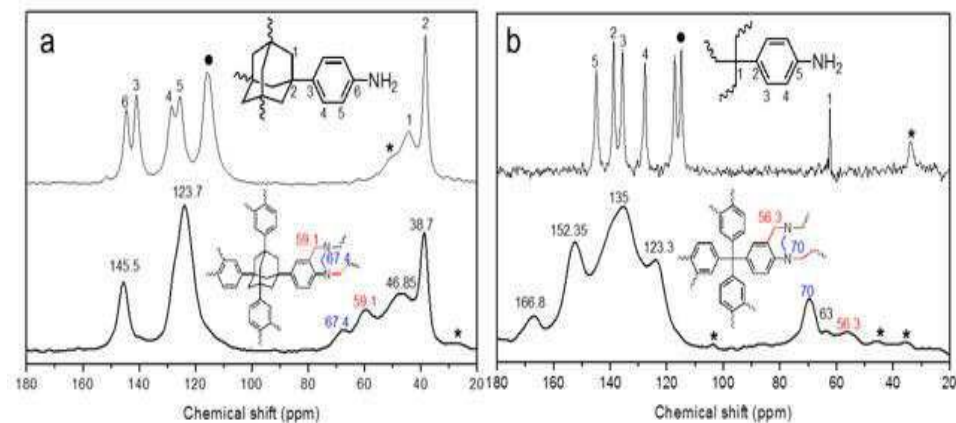
여기에서 R는 R is 보편기체상수(universal gas constant [kJ/K/mol])이고, θ 는 압력 P 및 온도 T에서의 흡착된 사이트의 분획이다.

[0095]

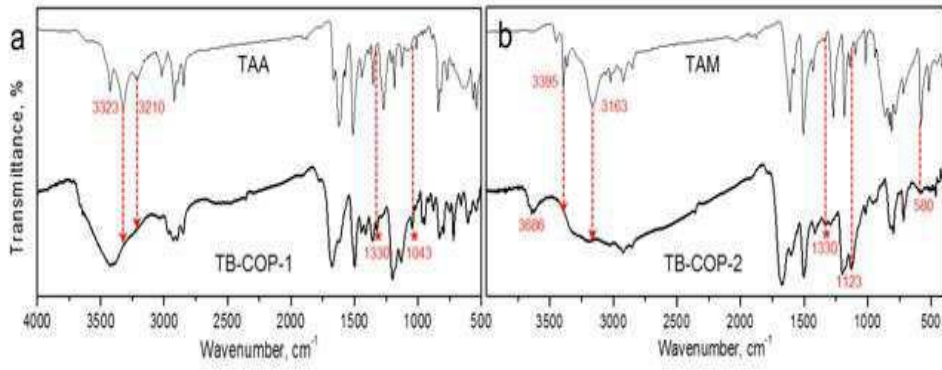
3D 구조, 넓은 표면적 및 트뢰거 염기 작용기를 가진 나노다공성 공유결합 유기 중합체를 간단한 원-포트 기술을 이용하여 합성하였다. 다이아몬드 형상의 아다만탄 코어는 페닐렌 레그의 스윙을 제한함으로써 2차 트뢰거 염기 형성을 방지하는 반면에, 테트라페닐메탄의 탄소 코어는 표면적이 거의 없도록 유도하는 메커니즘의 복합체 혼합물을 보여주며, 이는 내부 및 외부 트뢰거 염기 형성이 거의 랜덤하게 분포된다는 것을 의미한다. TB-COP-1는 좁은 기공 크기 분포를 나타내며 $1340.17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 표면적을 가진다. TB-COP-1의 CO_2 흡착능은 주위 기압 및 273 및 298K에서 각각 5.2 및 3.16 mmol g^{-1} 이다. $\text{CO}_2:\text{N}_2(0.15:0.85)$ 가스 혼합물에 대한 0.15bar에서의 CO_2/N_2 선택도는 273 및 298K에서 각각 IAST 모델에 의하여 169.95 및 117.77로 측정되었다. 향후의 연구방향은 코어의 교차 조합 및 다른 1D or 2D 기하학적 구조를 가진 링커의 사용을 포함할 수 있다. 예를 들면, 결과 생성물의 질소 함량, CO_2 의 보다 높은 흡착력을 위한 시도를 해 볼 수 있다. 내부 트뢰거 염기 형성 메커니즘이 본원 발명에 있어서의 바람직한 영구 기공을 변경, 조절할 수 있기 때문에, 도전해 볼 가치가 있다.

도면

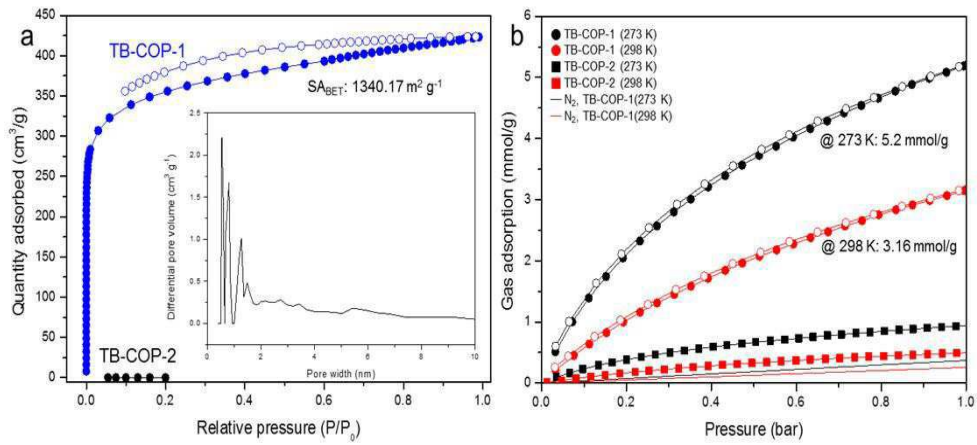
도면1



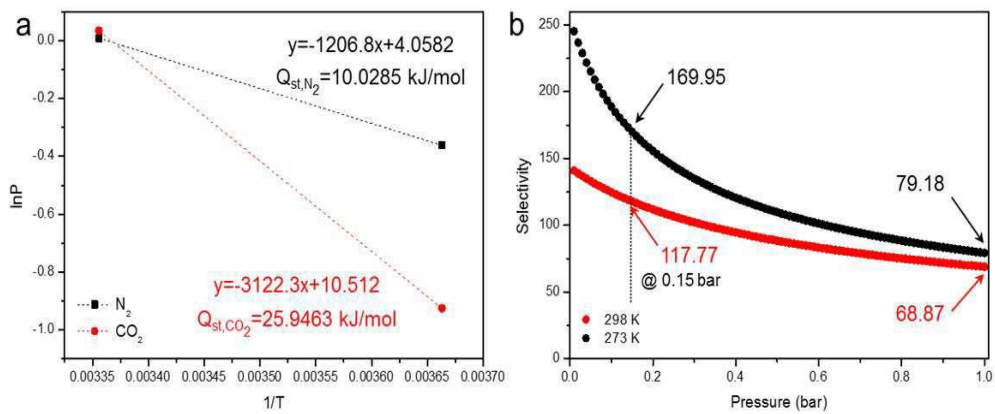
도면2



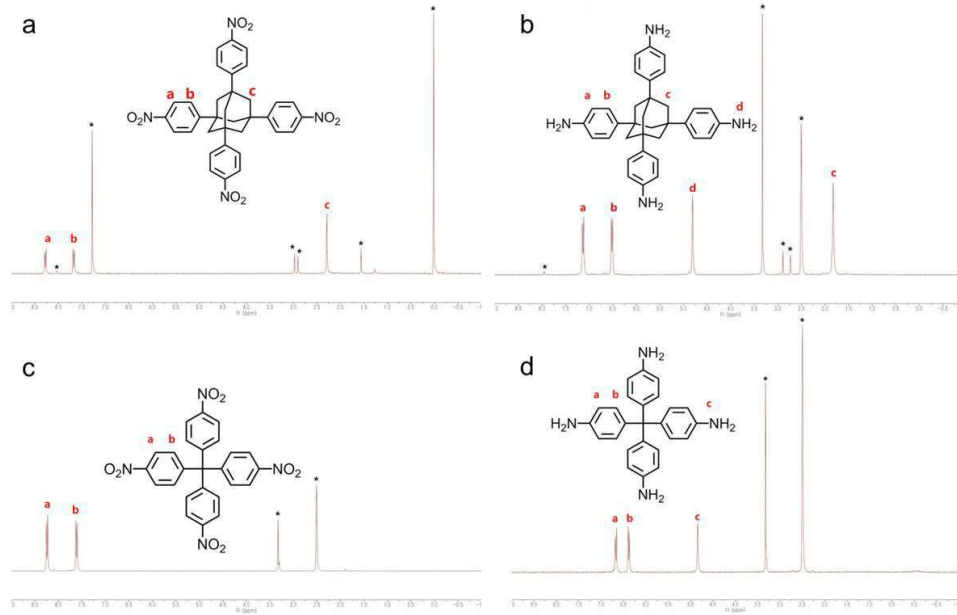
도면3



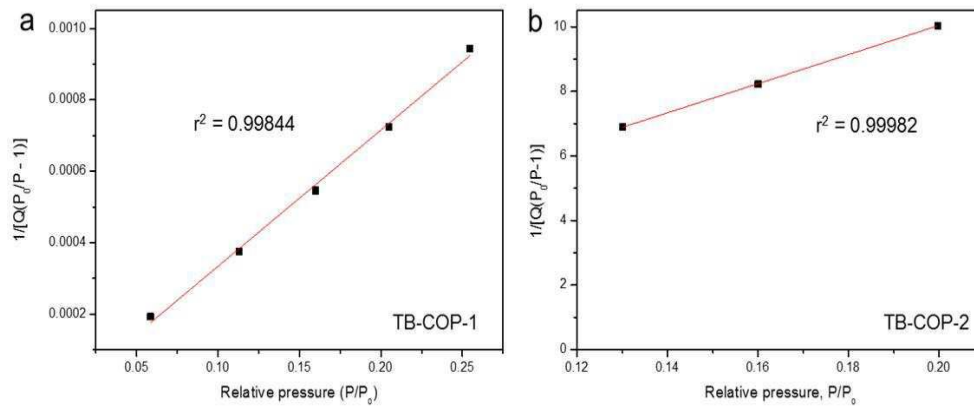
도면4



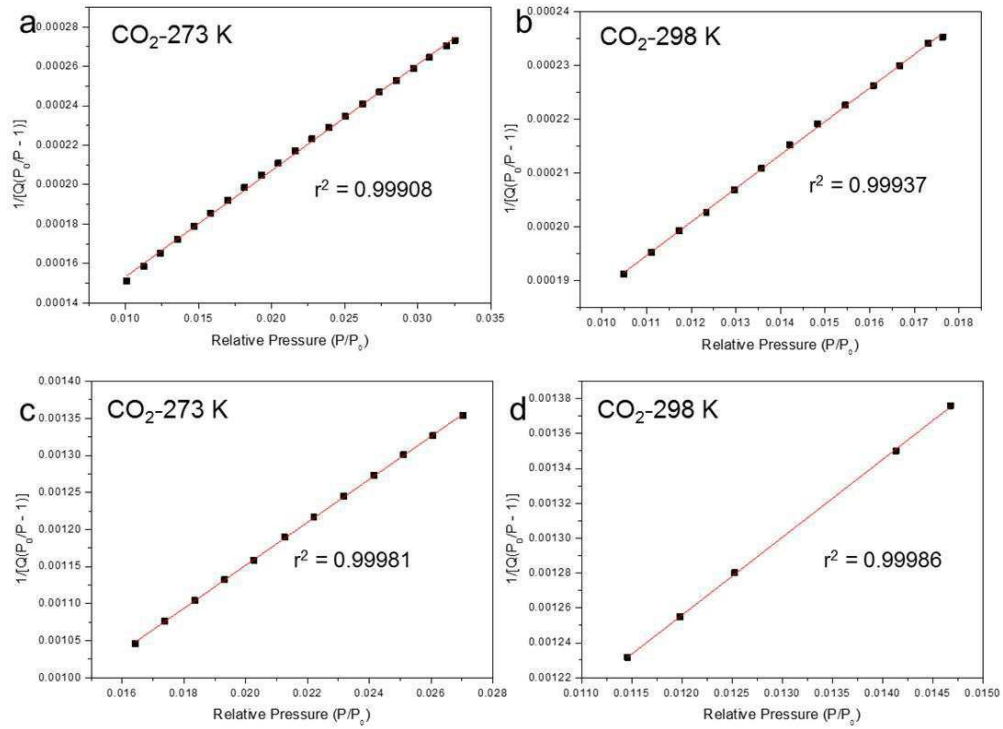
도면5



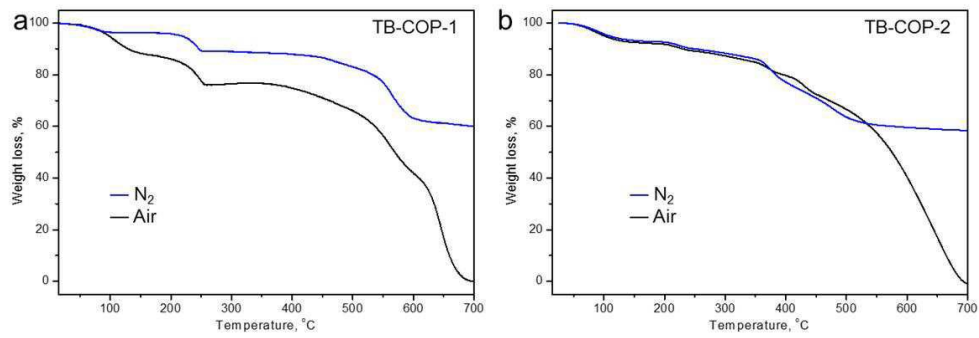
도면6



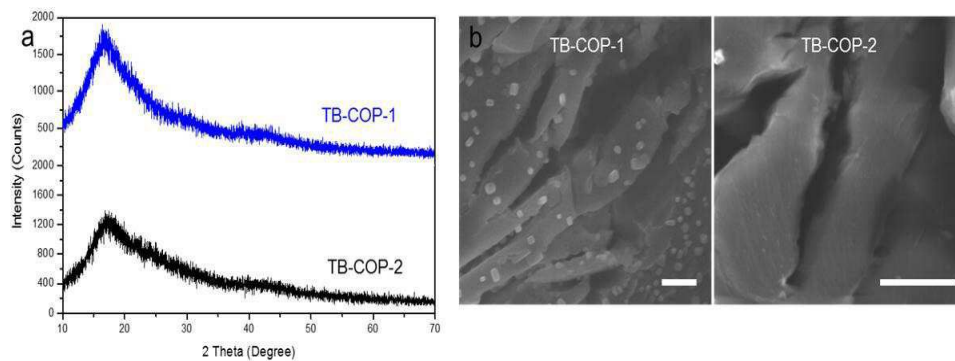
도면7



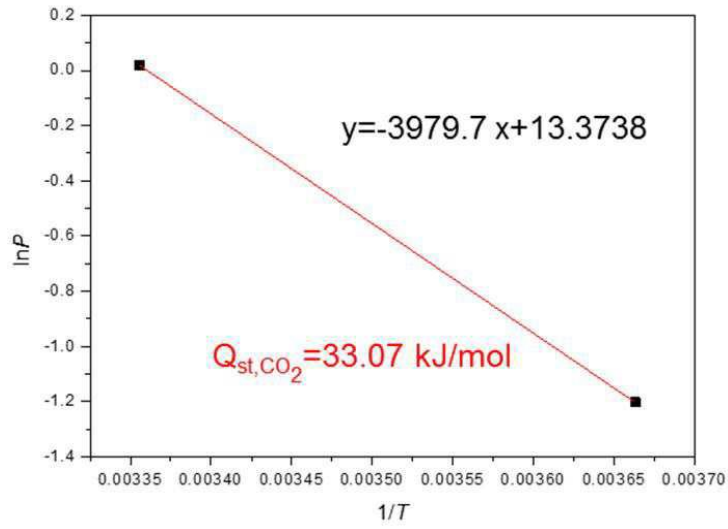
도면8



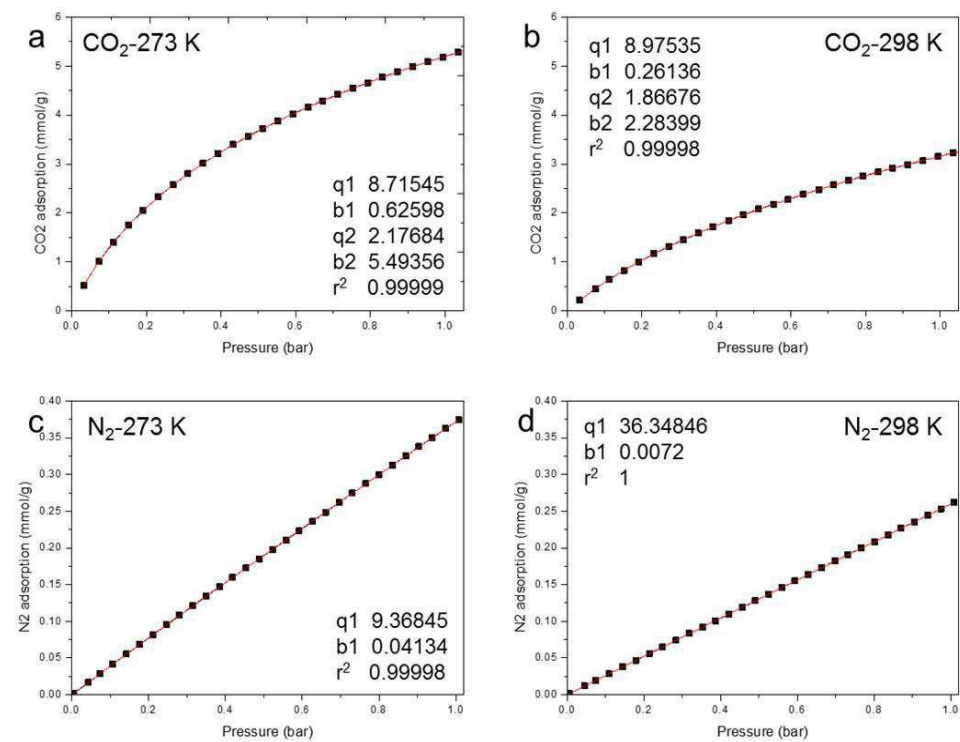
도면9



도면10



도면11



도면12

