



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월25일
(11) 등록번호 10-1604104
(24) 등록일자 2016년03월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/22 (2006.01) B01J 20/26 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0048281
(22) 출원일자 2014년04월22일
심사청구일자 2014년04월22일
(65) 공개번호 10-2015-0121982
(43) 공개일자 2015년10월30일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130095565 A
HIGH PERFORMANCE POLYMERS(2007)
POLYMER ENGINEERING&SCIENCE(2004)
JOURNAL OF PHOTOPOLYMER SCIENCE AND
TECHNOLOGY(2006)

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
자페르 야부즈
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
고동아
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
EEWS 대학
하스무크 파텔
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
(74) 대리인
이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 박범용

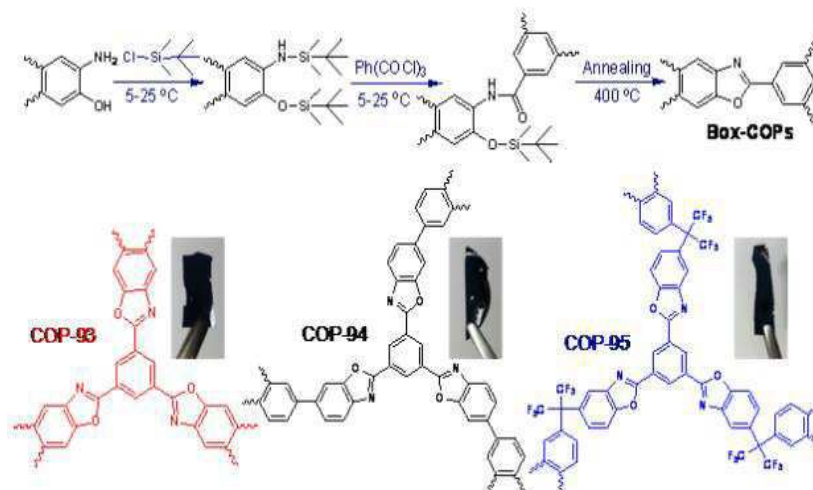
(54) 발명의 명칭 **벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자 및 그 용도**

(57) 요약

본 발명은 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자 및 그 용도에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 4,6-디아미노레조르시놀 디하이드로클로라이드, 3,3'-디하이드록시벤지딘 또는 2,2-bis-(3-아미노-4하이드록시페닐)헥사플루오로프로판올 tert-부틸디메틸실리클로라이드과 반응시켜 얻어지는 단량체를 1,3,5-벤젠트리카보닐 트리클로라이드와 중합하여 얻어지는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자 및 그 용도에 관한 것이다.

본 발명에 따른 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자는 열 및 수분 안정성이 우수하며, 이산화탄소의 선택도가 높아 다양한 환경에서 효율적인 이산화탄소 흡착에 유용하다.

대표도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 2013R1A1A1012998
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 해당없음
 연구사업명 이공분야기초연구사업
 연구과제명 이산화탄소 포집 및 화학 변환을 위한 고기능 나노 다공성 공유결합 유기 고분자 개발 연
 구
 기 여 율 1/1
 주관기관 한국과학기술원
 연구기간 2013.06.01 ~ 2016.05.31

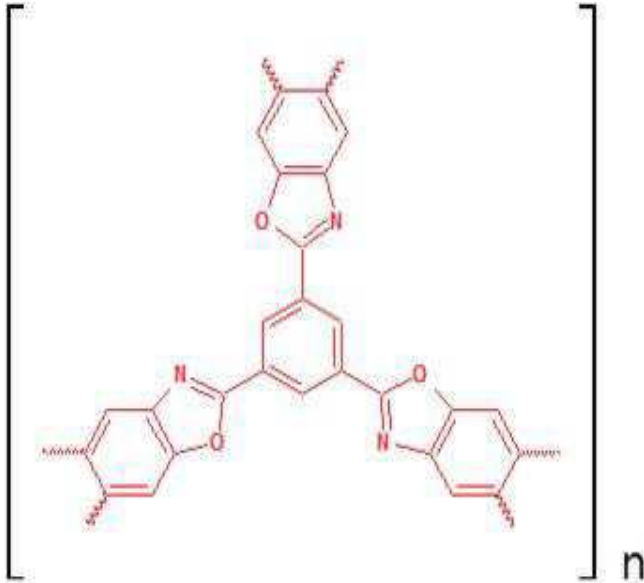
명세서

청구범위

청구항 1

화학식 1의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자.

화학식 1)

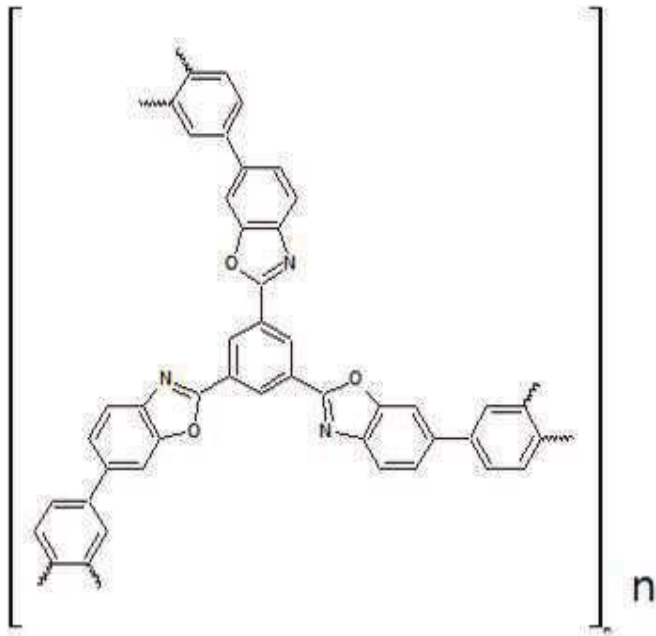


(n은 5 내지 10,000사이의 정수)

청구항 2

화학식 2의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자

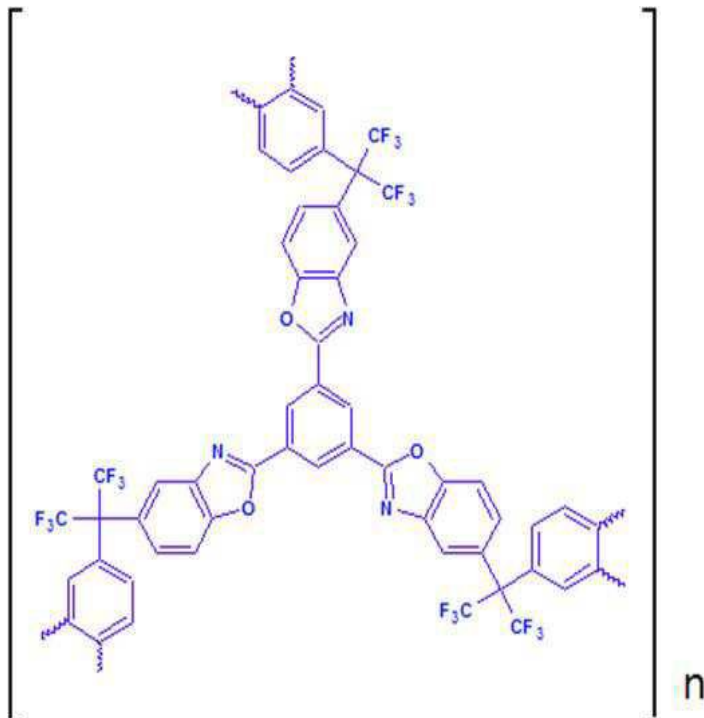
화학식 2)



(n은 5 내지 10,000사이의 정수)

청구항 3

화학식 3의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자
화학식 3)



(n은 5 내지 10,000사이의 정수)

청구항 4

다음의 단계를 포함하는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자의 제조방법:

- (a) 4,6-디아미노레조르시놀 디하이드로클로라이드, 3,3'-디하이드록시벤지딘 및 2,2-bis-(3-아미노-4하이드록시페닐)헥사플루오로프로판으로 구성된 군에서 선택되는 하나의 방향족 화합물을 제1용매에 용해시킨 다음, tert-부틸디메틸실리클로라이드와 제2용매의 혼합액과 혼합하여 침전물을 생성하는 단계;
- (b) 상기 생성된 침전물을 건조하여 tert-부틸디메틸실리 작용기를 가지는 단량체를 수득하고, 상기 단량체를 제3용매에 용해시킨 다음, 1,3,5,-벤젠트리카보닐 트리클로라이드와 제4용매의 혼합액과 혼합, 반응시켜 프리-폴리머를 제조하는 단계; 및
- (c) 상기 제조된 프리-폴리머를 가열하여 중합한 다음, 냉각하여 화학식 1 내지 3의 구조를 가지는 유기 고분자 물질을 제조하는 단계.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 제1용매는 N,N-디메틸포름아미드인 것을 특징으로 하는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 제2용매는 트리에틸아민인 것을 특징으로 하는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 제3용매 및 제4용매는 N-메틸-2-피롤리돈인 것을 특징으로 하는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 (a) 단계와 (b)단계 사이에

상기 침전물을 분리하여 탈이온수로 세척하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서, 상기 (b) 단계와 (c)단계 사이에

- (i) 상기 제조된 프리폴리머를 농축하는 단계
- (ii) 상기 농축된 프리폴리머를 탈이온수에 점적하여 황색 침전물을 형성하는 단계; 및
- (iii) 상기 황색 침전물을 탈이온수로 세척한 다음 건조하는 단계;

를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 (a)단계와 (b) 단계 사이에 상기 세척된 침전물을 아세톤에 용해한 다음 재결정화 시키는

단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자의 제조방법

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 (i)단계는 1mbar 내지 100mbar의 압력에서 50℃ 내지 150℃의 온도에서 이루어지며, 용매의 50vol% 내지 99vol%를 기화시켜 농축하는 것을 특징으로 하는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자의 제조방법.

청구항 12

제4항에 있어서, 상기 (c)단계는 200℃ 내지 600℃의 온도로 가열하여 중합하는 것을 특징으로 하는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자의 제조방법.

청구항 13

제4항에 있어서, 상기 (c)단계는 250℃ 내지 350℃까지 가열한 뒤, 동일온도에서 30분 내지 2시간동안 처리하고, 350℃ 내지 450℃까지 가열하여 동일온도에서 1시간 내지 5시간동안 처리하여 중합하는 것을 특징으로 하는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자를 포함하는 이산화탄소 흡착제.

발명의 설명

기술분야

[0001]

본 발명은 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자 및 그 용도에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 4,6-디아미노레조르시놀 디하이드로클로라이드, 3,3'-디하이드록시벤지딘 또는 2,2-bis-(3-아미노-4하이드록시페닐)헥사플로로프로판을 tert-부틸디메틸실리클로라이드과 반응시켜 얻어지는 단량체를 1,3,5,-벤젠트리카보닐 트리클로라이드와 중합하여 얻어지는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자 및 그 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

온실가스 그 중에서도 대표적 가스인 이산화탄소로 인한 기후변화 문제는 산업발전에 빼놓을 수 없는 부산물이다. 그러므로 발전이 거듭될수록 이산화탄소의 흡착 및 분리 기술 (Carbon dioxide capture and sequestration, CCS)이 다각도로 관심을 받게 되었다. 이미 많은 연구들이 선행되고 있으며 그 중에서도 이산화탄소의 화학흡착을 주로 이용하는 액상 아민 용액이 대표적인 CCS기술로써 상용화되었다. 하지만 실제 가동조건에 보편화되어 있는 산과 염기가 포함된 가스에서 높은 부식성으로 인한 문제 및 액상 아민 용액의 재생시 소요되는 에너지의 비효율성과 같은 한계점이 많아 대체물질의 개발이 시급하다. 이에 상대적으로 효율성이 뛰어난 미소공성 흡착물질들의 연구가 진행되고 있으며, 현재 기 개발된 저비용, 고효율의 물질들로는 활성탄, 다공성 방향성 골격체(porous aromatic frameworks : PAF), 금속유기골격체(Metal-organic framework), 미세기공을 가지는 고분자(polymers with intrinsic microporosity : PIM), 규산염 (Silicate), 미세다공성 유기고분자(microporous organic polymers : MOPs), 공유 트리아진 골격체(covalent triazine frameworks : CTF) 및 트리아진 기반의 골격체(tetrazine-based frameworks : TzFs)등이 있다. 이렇듯 많은 흡착제들은 가스 흡착과 분리에 있어서 집중적으로 연구 및 개발되고 있다. 하지만 액상 아민 용액을 대체할 만한 이산화탄소흡착물질의 개발을 위해서는 필수적으로 갖추어야 하는 요소, (1) 열 및 수분에 대한 안정성, (2) 타 기체에 대한 이산화탄

소의 선택성, (3) 상용화에 필요한 저비용성을 모두 고려한 연구가 필요하다.

[0003] 대한민국 공개특허 2014-0027581에서는 금속 수산화물을 이용한 이산화탄소 흡착제에 관하여 개시하고 있다. 금속 수산화물을 이용한 이산화탄소 흡착제는 이산화탄소 흡수시 흡착제의 분해가 거의 없으며, 흡착이후 안정한 탄산염을 형성하므로 폐기시 비용이 적게 들어간다는 장점이 있지만, 수분과 접촉시 부식성이 강한 고체 수산화물을 사용하며, 화학적으로 이산화탄소와 결합하므로 재생과정이 복잡해지는 단점이 있다.

[0004] 대한민국 등록특허 KR 1337523에서는 그라파이트 옥사이드를 열처리하여 층간구조를 가지는 이산화탄소 흡착용 그래핀 나노시트에 관하여 개시하고 있다. 그래핀을 이용한 이산화탄소 흡착 시트는 이산화탄소의 선택성이 높지만, 제품의 제조공정이 복잡하며, 수율이 낮은 단점이 있다

[0005] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 벤젠고리를 가지는 화합물에 tert-부틸 디메틸실리클로라이드와 1,3,5-벤젠트리카르보닐 트리클로라이드와 반응시킨 뒤 열처리하여 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자를 제조하고, 상기 제조된 2차원 다공성 유기 고분자가 열 및 수분 안정성이 우수하며, 다른 기체에 대한 이산화탄소의 선택성이 우수하고, 단순한 공정으로 생산가능하다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자를 이용한 이산화탄소 흡착제를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 화학식 1 내지 3의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기고분자를 제공한다.

[0009] 본 발명은 또한 (a) 4,6-디아미노레조르시놀 디하이드로클로라이드, 3,3'-디하이드록시벤지딘 및 2,2-bis-(3-아미노-4하이드록시페닐)헥사플루오로프로판으로 구성된 군에서 선택되는 하나의 방향족 화합물을 제1용매에 용해시킨 다음, tert-부틸디메틸실리클로라이드와 제2용매의 혼합액과 혼합하여 침전물을 생성하는 단계; (b) 상기 생성된 침전물을 건조하여 tert-부틸디메틸실리 작용기를 가지는 단량체를 수득하고, 상기 단량체를 제3용매에 용해시킨 다음, 1,3,5-벤젠트리카보닐 트리클로라이드와 제4용매의 혼합액과 혼합, 반응시켜 프리-폴리머를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 제조된 프리-폴리머를 가열하여 중합한 다음, 냉각하여 화학식 1 내지 3의 구조를 가지는 유기 고분자 물질을 제조하는 단계를 포함하는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명은 또한 상기 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자를 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자는 열 및 수분 안정성이 우수하며, 이산화탄소의 선택도가 높아 다양한 환경에서 효율적인 이산화탄소 흡착에 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 4,6-디아미노레조르시놀 디하이드로클로라이드를 원료로 하여 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자를 중합하는 각 단계를 구조식으로 나타낸 것이다.

도 2는 3,3'-디하이드록시벤지딘을 원료로 하여 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자를 중합하는 각 단계를 구조식으로 나타낸 것이다.

도 3은 2,2-bis-(3-아미노-4하이드록시페닐)헥사플루오로프로판을 원료로 하여 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자를 중합하는 각 단계를 구조식으로 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 제조방법으로 제조되는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(Box-COPs)의 제조방법을 나타낸 모식도와 각 제조방법에 의하여 제조되는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자의 구조식을 각각 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 제조방법으로 제조되는 프리-폴리머(COP93P, COP94P and COP95P)와 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP93, COP94, COP95)의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.

도 6은 본 발명의 제조방법으로 제조되는 프리-폴리머(COP93P, COP94P and COP95P)와 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자 (COP93, COP94, COP95)의 Solid state CP/MAS ¹³C NMR 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.

도 7은 본 발명의 제조방법으로 제조되는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP93, COP94, COP95)의 공기 분위기 하에서 열중량 분석(Thermogravimetric analysis) 결과 그래프이다.

도 8은 본 발명의 제조방법으로 제조되는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP93, COP94, COP95)의 질소 분위기 하에서 열중량 분석(Thermogravimetric analysis) 결과 그래프이다.

도 9는 본 발명의 제조방법으로 제조되는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP93, COP94, COP95)의 비표면적 분석(BET) 결과 그래프이다.

도 10은 본 발명의 제조방법으로 제조되는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP93, COP94, COP95)의 분말 X-선 회절 패턴(Powder Xray diffraction patterns) 실험 결과 그래프이다.

도 11는 본 발명의 제조방법으로 제조되는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP93, COP94, COP95)의 CO₂와 N₂의 선택도를 계산하기 위한 다성분계 흡착등온식(ideal adsorbed solution theory, IAST)에 필요한 랑무어-프레운트리히(LangmuirFreundlich) 듀얼사이트(dual sites) 또는 랑무어(Langmuir)의 싱글 사이트(single site)에 의한 CO₂와 N₂의 등온선 그래프이다.

도 12는 본 발명의 제조방법으로 제조되는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP93, COP94, COP95)의 CO₂와 N₂의 선택도 그래프이다.

도 13은 본 발명의 제조방법으로 제조되는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP93, COP94, COP95)의 끓는물에서 안정성을 조사하기 위해 끓는 물에 1주일간 처리한 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자의 CO₂ 흡착능력 비교그래프이다.

도 14는 본 특허의 제조방법으로 제조되는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP93, COP94, COP95)의 CO₂ 흡착 열량 분석 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 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 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

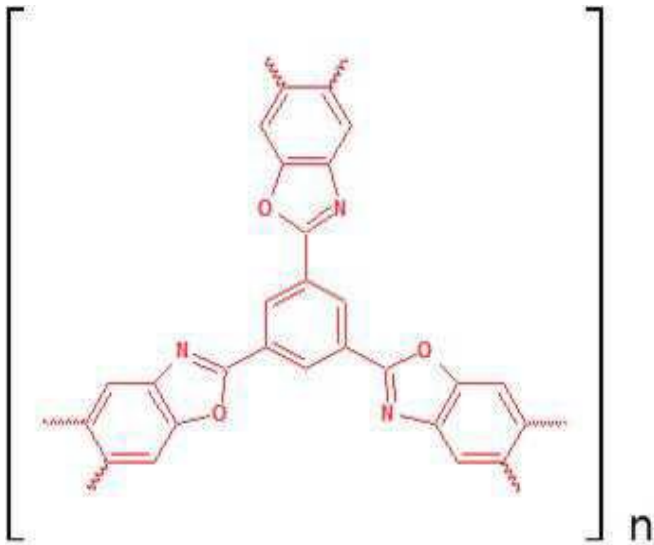
[0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0015] 본 발명에서는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자가 열과 수분에 안정적이며, 뛰어난 이산화탄소 선택도를 보이고, 이산화탄소 흡착과 탈착 시 많은 열을 필요로 하지 않아 경제적인 사용이 가능한 것을 확인하고자 하였다.

[0016] 본 발명에서는, 4,6-디아미노레조르시놀 디하이드로클로라이드, 3,3' -디하이드록시벤지딘 또는 2,2-bis-(3-아미노-4하이드록시페닐)헥사플루오로프로판틀 tert-부틸디메틸실리클로라이드와 반응시켜 단량체(M1, M2, M3)를 제조한 뒤 상기 단량체를 1,3,5,-벤젠트리카보닐 트리클로라이드와 반응시켜 프리-폴리머(COP-93-P, COP-94-P, COP-95-P)를 제조하여 각 실험을 진행하였으며, 이후 이 프리-폴리머를 400℃로 열처리하여 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP-93 : 화학식1, COP-94 : 화학식2, COP-95 : 화학식3)를 제조한 뒤 각 실험을 수행하였다.

[0017] 따라서 본 발명은 일 관점에서, 화학식 1 내지 3의 구조를 가지는 2차원 내다공성 유기 고분자에 관한 것이다.

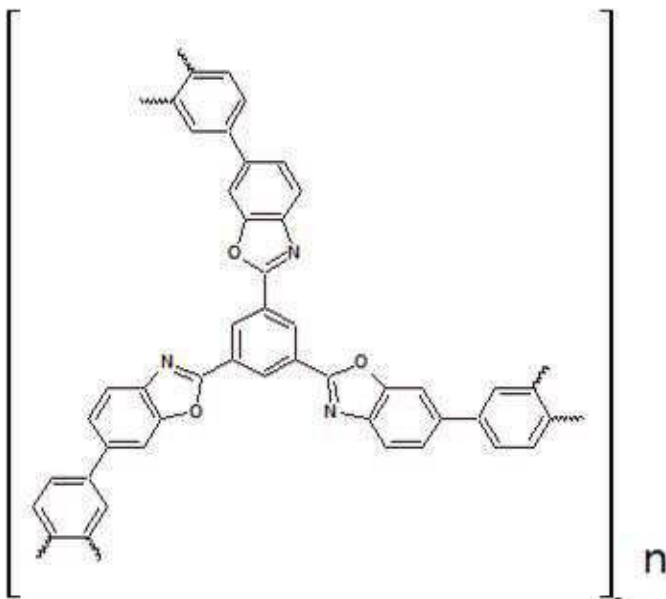
[0018] 화학식 1)



[0019]

[0020] (n은 5 내지 10,000사이의 정수)

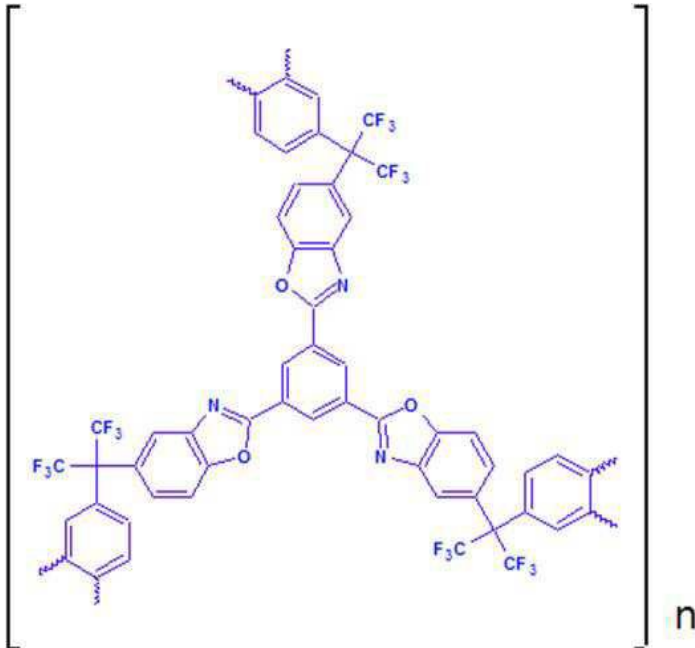
[0021] 화학식 2)



[0022]

[0023] (n은 5 내지 10,000사이의 정수)

[0024] 화학식 3)



[0025]

[0026] (n은 5 내지 10,000사이의 정수)

[0027] 본 발명에 있어서, 상기 방법으로 제작되는 2차원 내다공성 유기 고분자는 화학식 1 내지 3을 표현되는 구조가 5개 내지 10,000개가 연속되는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 유기 고분자는 각 구조가 다른 3개의 구조와 결합되어 삼각형을 이루며 중합된다. 따라서 상기 유기 고분자는 평면상으로 중합되며, 최종 생성물은 얇은 필름 형태를 가지게 된다. 이러한 필름구조는 구형구조에 비하여 접촉 표면적이 넓어 흡착 효율이 뛰어나며, 다양한 모양으로 제작할 수 있어 응용분야가 넓다는 장점을 가진다.

[0028] 따라서, 본 발명은 다른 관점에서, (a) 4.6-디아미노레조르시놀 디하이드로클로라이드, 3,3'-디하이드록시벤지딘 및 2,2-bis-(3-아미노-4하이드록시페닐)헥사플로로프로판으로 구성된 군에서 선택되는 하나의 방향족 화합물을 제1용매에 용해시킨 다음, tert-부틸디메틸실리클로라이드와 제2용매의 혼합액과 혼합하여 침전물을 생성하는 단계; (b) 상기 생성된 침전물을 건조하여 tert-부틸디메틸실리 작용기를 가지는 단량체를 획득하고, 상기 단량체를 제3용매에 용해시킨 다음, 1,3,5-벤젠트리카보닐 트리클로라이드와 제4용매의 혼합액과 혼합, 반응시켜 프리-폴리머를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 제조된 프리-폴리머를 가열하여 중합한 다음, 냉각하여 화학식 1 내지 3의 구조를 가지는 유기 고분자 물질을 제조하는 단계를 포함하는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자 제조방법에 관한 것이다.

[0029] 본 발명에 있어서, 상기 제1용매는 N,N-디메틸포름아미드인 것을 특징으로 할 수 있고, 상기 제2용매는 트리에틸아민인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0030] 본 발명에 있어서, 상기 제3용매 및 제4용매는 N-메틸-2-피롤리돈인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0031] 본 발명에 있어서, 상기 (a)단계와 (b)단계 사이에 상기 침전물을 분리하여 탈이온수로 세척하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 탈이온수 세척단계에서는 반응이후 미 반응된 원료와 용제로 사용된 N,N-디메틸포름아미드와 트리에틸아민을 제거하는 과정으로 부반응을 막아 수율을 높이기 위한 필수 과정이다.

[0032] 본 발명에서 용어 '탈이온수'는 물(water, H₂O)의 일종으로 물 내부에 자연적으로 존재하는 이온성 물질, 또는 이온으로 분리되는 화합물을 제거하여 물을 사용할 때 원치 않는 부반응의 발생을 최소화한 물이다.

[0033] 본 발명에 있어서, 상기 (b)단계와 (c)단계 사이에 (i) 상기 제조된 프리폴리머를 농축하는 단계; (ii) 상기 농축용액을 탈이온수에 점적하여 황색 침전물을 형성하는 단계; (iii) 상기 황색 침전물을 탈이온수로 세척한 뒤 건조하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 농축된 용액은 탈이온수에 점적되면서 냉각되며, 용매가 희석되면서 침전을 형성하게 된다. 이때 침전은 노란색을 띄게 되며 이 노란색에 의하여 제품의 생산이

정상적으로 이루어 졌는지를 확인할 수 있게 된다.

- [0034] 본 발명에 있어서, 상기 (a)단계와 (b) 단계 사이에 상기 세척된 침전물을 아세톤에 용해한 뒤 재결정화 시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 이 재결정화 단계는 원료에 따라 선택적으로 수행할 수 있으며, 특히 원료로 3,3'-디하이드록시벤지딘 또는 2,2-bis-(3-아미노-4하이드록시페닐)헥사플로로프로판을 사용하는 경우 재결정화를 통해 반응하지 못한 반응물을 제거하여 고분자 물질의 순도를 높이는 것이 바람직하다. 또한 이 재결정화 단계는 0℃ 내지 20℃, 바람직하게는 5℃ 내지 10℃에서 이루어지는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0035] 본 발명에 있어서, 상기 (a)단계의 혼합은 질소, 헬륨, 네온, 아르곤, 크세논에서 선택되는 하나 이상의 불활성 가스, 바람직하게는 질소 가스 분위기하에서 이루어지는 것을 특징으로 할 수 있다. 원료와 반응하지 않는 비활성 가스는 어떠한 것이라도 사용 가능하지만, 보관성의 편의, 구입시 가격, 사용이후 재처리 등을 고려할 때 질소가스가 가장 바람직한 가스이다.
- [0036] 본 발명에서 용어 '분위기'는 일정 반응 시 반응기 내부의 공기에 포함된 산소 등과 원료가 반응하여 제조효율이 떨어지는 것을 방지하기 위하여 반응기 내부를 불활성 가스로 채우는 것을 의미한다. 일반적으로 불활성 가스는 헬륨, 아르곤, 네온 등의 18족 원소 가스나 질소가스 등 원료와 반응하기 힘든 안정한 가스를 사용한다.
- [0037] 본 발명에 있어서, 상기 (a)단계의 혼합은 0℃ 내지 40℃ 바람직하게는 25℃ 에서 12시간 내지 36시간, 바람직하게는 24시간 동안 혼합이 이루어지는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 혼합단계는 원료로 사용된 방향족 화합물의 아민기와 하이드록시기의 수소를 tert-부틸디메틸실리클로라이드로 치환하는 과정이다.
- [0038] 본 발명에 있어서, 상기 (iii)단계는 50℃ 내지 110℃, 바람직하게는 80℃에서 감압 건조가 이루어지는 것을 특징으로 할 수 있다. 일반적으로 액체는 압력이 낮을수록 쉽게 증발하는 경향을 보인다. 따라서 저압에서 건조하는 경우 높은 온도에서 오는 열분해를 막을 수 있으며, 증발속도도 빠르게 된다.
- [0039] 본 발명에 있어서, 상기 (b)단계의 혼합은 0℃ 내지 20℃, 바람직하게는 5℃ 내지 10℃에서 혼합되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0040] 본 발명에 있어서, 상기 (i)단계는 11mbar 내지 100mbar, 바람직하게는 10mbar의 압력에서 50℃ 내지 150℃, 바람직하게는 90℃의 온도에서 이루어지며, 용매의 50vol% 내지 99vol%, 바람직하게는 80vol%를 기화시켜 농축하는 것을 특징으로 할 수 있다. (i)단계에서는 상기(b)단계에서 만들어진 용액을 농축하기 위한 공정을 거칠 수 있으며, 이때 감압공정을 이용하여 농축을 빠르게 하며, 열분해를 방지할 수 있다. 이때 농축되는 비율은 용매의 80vol%가 기화되어 농축되는것이 바람직하다.
- [0041] 본 발명에 있어서, 상기 (iii)단계는 50℃ 내지 110℃, 바람직하게는 80℃에서 감압 건조가 이루어지는 것을 특징으로 할 수 있다. 일반적으로 액체는 압력이 낮을수록 쉽게 증발하는 경향을 보인다. 따라서 저압에서 건조하는 경우 높은 온도에서 오는 열분해를 막을 수 있으며, 증발속도도 빠르게 된다.
- [0042] 상기 (b)단계를 거치면 각 원료에 따른 프리-폴리머(pre-polymer)가 생성되며, 이 프리-폴리머는 열처리에 의하여 중합되어 고분자물질을 이루게 된다.
- [0043] 본 발명에 있어서 상기 (c)단계는 200℃ 내지 600℃, 바람직하게는 400℃의 온도로 가열하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0044] 본 발명에 있어서, 상기 (c)단계는 250℃ 내지 350℃, 바람직하게는 300℃까지 가열한 뒤, 동일온도에서 30분 내지 2시간, 바람직하게는 1시간 동안 처리하고, 350℃ 내지 450℃, 바람직하게는 400℃까지 가열하여 동일온도에서 1시간 내지 5시간 바람직하게는 3시간동안 처리하여 중합하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0045] 본 발명에 있어서, 상기 (c)단계 가열은 1℃/min 내지 5℃/min 바람직하게는 2℃/min의 속도로 가열하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 프리폴리머는 고온에서 열분해되며 온도가 높아질수록 부반응이 일어나서 중합을 방해하게 되므로 300℃에서 1시간동안 반응시키고 400℃에서 3시간동안 반응시켜 중합을 완료하게 된다. 이때 승온속도는 1℃/min 내지 5℃/min 바람직하게는 2℃/min의 속도로 하며, 1℃/min이하에서는 승온에 너무 많은 시간이 걸려 경제성이 떨어지며, 5℃/min이상에서는 급작스러운 승온으로 인하여 부반응이 일어나게 되고, 2℃/min에서 최적의 반응조건을 이루게 된다. 중합이 완료되면 실온으로 냉각하여 제품을 수득하게 된다.
- [0046] 또한, 본 발명의 실험예에서는 이차원 벤조옥사졸 기능기의 공유 결합 유기 고분자는 뛰어난 이산화탄소 선택도를 가지며, 열과 수분에 안정적이고, 재생시 추가적인 열 공급이 필요하지 않아 경제적인 이산화탄소 흡착이 가

능한 것을 확인하였다.

[0047] 따라서 본 발명은 또 다른 관점에서, 상기 방법으로 제조되는 2차원 내다공성 유기 고분자를 포함하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

[0048] [실시예]

[0049] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0050] 도 1, 도 2 및 도3에 나타난 바와 같이 4.6-디아미노레조르시놀 디하이드로클로라이드, 3,3'-디하이드록시벤지딘 또는 2,2-bis-(3-아미노-4하이드록시페닐)헥사플로로프로판을 tert-부틸디메틸실리클로라이드와 반응시켜 단량체(M1, M2, M3)를 제조한 뒤 상기 단량체를 1,3,5,-벤젠트리카보닐 트리클로라이드와 반응시켜 프리-폴리머(COP-93-P, COP-94-P, COP-95-P)를 제조하여 각 실험을 진행하였으며, 이후 이 프리-폴리머를 400℃로 열처리하여 이차원 벤조옥사졸 기능기의 공유 결합 유기 고분자(COP-93, COP-94, COP-95)를 제조한 뒤 각 실험을 진행하였다.

[0051] **실시예 1: M1, COP-93-P, COP-93(화학식1)의 제조**

[0052] 둥근바닥 플라스크에 4.6-디아미노레조르시놀 디하이드로클로라이드를 2.13g(0.01mol)을 준비하여 100mL의 N,N-디메틸포름아미드에 용해한다. 질소 분위기 하에서 15g(0.1mol)의 tert-부틸디메틸실리클로라이드와 20mL(0.27mol)의 트리에틸아민을 실온에서 천천히 첨가하며 혼합한다. 24시간이상 혼합된 흰색의 침전물을 걸러내고 탈이온수로 여러번 세척한다. 세척된 침전물을 하루 밤 동안 진공 건조하여 단량체(M1, 5.2g)를 수득한다. 상기 제조된 단량체(M1) 1g(1.7mmol)을 25mL의 N-메틸-2-피롤리돈에 용해한다. 상기 용해된 단량체에 0.3g(1.1mmol)의 1,3,5,-벤젠트리카보닐 트리클로라이드 5mL에 용해한 뒤 5~10℃의 온도에서 잘저어주며 천천히 첨가한다. 상기 용액을 실온에서 24시간동안 저어준 뒤 용매를 기준으로 80%를 증발시킬 때까지 10mbar, 90℃에서 농축시킨다. 농축된 용액을 500mL의 탈이온수에 점적하여 황색의 침전물을 얻은 뒤, 침전물을 탈이온수로 여러번 세척하고 하루 밤 동안 80℃로 진공 건조하여 프리-폴리머(COP-93P, 0.5g)를 수득한다. 상기 프리폴리머(COP-93-P, 0.5g)를 진공하에서 2 ° C min¹의 속도로 300℃까지 가열한 뒤 1시간 동안 동일온도에서 열처리하고, 진공하에서 2 ° C min¹의 속도로 400℃까지 가열한 뒤 3시간동안 동일온도에서 열처리하여 중합한다. 이후 실온까지 냉각된 후 유기고분자(COP-93, 화학식1 0.28g)를 수득한 뒤 각종 실험을 진행하였다.

[0053] **실시예 2: M2, COP-94-P, COP-94(화학식2)의 제조**

[0054] 둥근바닥 플라스크에 3,3'-디하이드록시벤지딘을 1.0g(4.6mmol)을 준비하여 50mL의 N,N-디메틸포름아미드에 용해한다. 질소 분위기 하에서 6.97g(46mmol)의 tert-부틸디메틸실리클로라이드와 17.4mL(124mmol)의 트리에틸아민을 실온에서 천천히 첨가하며 혼합한다. 24시간이상 혼합된 흰색의 침전물을 걸러내고 탈이온수로 여러번 세척한다. 세척된 침전물을 아세톤에 용해한 뒤 5~10℃의 온도로 재결정화 한다. 재결정화된 침전물을 하루 밤 동안 진공 건조하여 단량체(M2, 1.67g)를 수득한다. 상기 제조된 단량체(M2) 1g(1.48mmol)을 25mL의 N-메틸-2-피롤리돈에 용해한다. 상기 용해된 단량체에 0.26g(0.97mmol)의 1,3,5,-벤젠트리카보닐 트리클로라이드 5mL에 용해한 뒤 5~10℃의 온도에서 잘저어주며 천천히 첨가한다. 상기 용액을 실온에서 24시간동안 저어준 뒤 용매를 기준으로 80%를 증발시킬때까지 10mbar, 90℃에서 농축시킨다. 농축된 용액을 500mL의 탈이온수에 점적하여 황색의 침전물을 얻은 뒤, 침전물을 탈이온수로 여러번 세척하고 하루 밤 동안 80℃로 진공 건조하여 프리-폴리머(COP-94-P, 0.53g)를 수득한다. 상기 프리폴리머(COP-94-P, 0.4g)를 진공하에서 2 ° C min¹의 속도로 300℃까지 가열한 뒤 1시간 동안 동일온도에서 열처리하고, 진공하에서 2 ° C min¹의 속도로 400℃까지 가열한 뒤 3시간동안 동일온도에서 열처리하여 중합한다. 이후 실온까지 냉각된 후 유기고분자(COP-94, 화학식2 0.22g)를 수득한 뒤 각종 실험을 진행하였다.

[0055] **실시예 3: M3, COP-95-P, COP-95(화학식3)의 제조**

[0056] 둥근바닥 플라스크에 2,2-bis-(3-아미노-4하이드록시페닐)헥사플루오로프로판올 1.0g(2.7mmol)을 준비하여 50mL의 N,N-디메틸포름아미드에 용해한다. 질소 분위기 하에서 4.1g(27.3mmol)의 tert-부틸디메틸실리클로라이드와 10.3mL(73.7mmol)의 트리에틸아민을 실온에서 천천히 첨가하며 혼합한다. 24시간이상 혼합된 흰색의 침전물을 걸러내고 탈이온수로 여러번 세척한다. 세척된 침전물을 아세톤에 용해한 뒤 5~10℃의 온도로 재결정화 한다. 재결정화된 침전물을 하루 밤 동안 진공 건조하여 단량체(M3, 1.68g)를 수득한다. 상기 제조된 단량체(M2) 1g(1.21mmol)을 25mL의 N-메틸-2-피롤리돈에 용해한다. 상기 용해된 단량체에 0.21g(0.8mmol)의 1,3,5-벤젠트리카보닐 트리클로라이드 5mL에 용해한 뒤 5~10℃의 온도에서 잘 저어주며 천천히 첨가한다. 상기 용액을 실온에서 24시간동안 저어준 뒤 용매를 기준으로 80%를 증발시킬때까지 10mbar, 90℃에서 농축시킨다. 농축된 용액을 500mL의 탈이온수에 점적하여 황색의 침전물을 얻은 뒤, 침전물을 탈이온수로 여러번 세척하고 하루 밤 동안 80℃로 진공 건조하여 프리-폴리머(COP-95-P, 0.46g)를 수득한다. 상기 프리폴리머(COP-95-P, 0.4g)를 진공하에서 2 ° C min¹의 속도로 300℃까지 가열한 뒤 1시간 동안 동일온도에서 열처리하고, 진공하에서 2 ° C min¹의 속도로 400℃까지 가열한 뒤 3시간동안 동일온도에서 열처리하여 중합한다. 이후 실온까지 냉각된 후 유기고분자(COP-95, 화학식3 0.24g)를 수득한 뒤 각종 실험을 진행하였다.

[0057] **실험예 1: 성분분석**

[0058] 각각의 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP-93, COP-94, COP-95)의 성분 분석결과는 다음과 같다.

[0059] 표 1: 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자의 성분분석(CHNO) 결과

Box-COPs	wt%C		wt%H		wt%N		wt%O	
	이론치	측정치	이론치	측정치	이론치	측정치	이론치	측정치
COP-93	69.2	68.5	1.9	2.7	13.5	11.3	15.4	17.7
COP-94	76.2	77.7	2.8	3.5	9.8	9.1	11.2	9.6
COP-95	58.1	59.6	1.9	2.2	6.4	5.8	7.4	8.2

[0061] **실험예 2: FT-IR 분석**

[0062] 각각의 프리-폴리머(COP-93-P, COP-94-P, COP-95-P)와 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP-93, COP-94, COP-95)의 FT-IR 스펙트럼 결과는 도5와 같다. FT-IR 분석은 Perkin-Elmer, FTIR spectrometer를 이용하여 진행하였다.

[0063] 도 4에 나타난 바와 같이 프리-폴리머(COP-93-P, COP-94-P, COP-95-P)는 3419에서 (ν NH) 피크, 2954에서 (ν ArH) 피크, 2857에서 (ν CH₃) 피크, 1658에서 (ν C=O) 피크, 1526에서 (δ NH) 피크 및 1366에서 (δ CH₃) 피크를 보여 주었으며 이는 세가지 프리-폴리머가 동일하게 나타나고 있다. 또한 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP-93, COP-94, COP-95)는 1618에서 (C=N) 피크가 나타나고 있으며, 1425 및 1054에서 벤젠 고리에 의한 피크가 나타나고 있다.

[0064] **실험예 3: Solid state CP/MAS ¹³C NMR 스펙트럼 분석**

[0065] 각각의 프리-폴리머(COP-93-P, COP-94-P, COP-95-P)와 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자

(COP-93, COP-94, COP-95)의 Solid state CP/MAS ^{13}C NMR 스펙트럼 분석 결과는 도6과 같다. Solidstate cross polarisation magic angle spinning (CP/MAS) ^{13}C NMR은 BrukerAvenue III 400 WB NMR spectrometer를 이용하여 측정되었다.

[0066] 각 화학식에 표기된 수소원자의 결합상태에 따라 각각의 피크가 나타나고 있으며, 이를 이용하여 각 화합물의 구조가 예상대로 합성된 것인지 여부를 알 수 있다. 본 실험에서는 각각의 피크치가 예상한 구조로 인한 피크치와 동일하므로 각각의 프리-폴리머와 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자가 정확하게 합성된 것을 알 수 있다.

[0067] **실험예 4: 열중량분석**

[0068] 각각의 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP-93, COP-94, COP-95)의 열중량 분석결과는 도7 및 도8과 같다. 열중량 분석은 NETZSCHTG 209 F3 instrument를 이용하여 공기와 질소 분위기 하에서 진행되었으며, 승온속도는 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 로 800°C 까지 진행되었다.

[0069] 도7에 나타난 바와 같이 공기 분위기 하에서 COP-93은 378°C 에서, COP-94는 450°C 에서, COP-95는 384°C 에서 열분해되기 시작하였다. 제조된 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자중 COP-94가 가장 열안정성이 높은 것으로 나타났으며, 나머지 COP-93과 COP-95는 비슷한 열안정성을 보이는 것으로 분석되었다.

[0070] 도8에 나타난 바와 같이 질소 분위기하에서는 COP-93은 550°C 에서, COP-94는 576°C 에서, COP-95는 534°C 에서 열분해되기 시작하였다. 공기 분위기와 마찬가지로 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자중 COP-94가 가장 열안정성이 높은 것으로 나타났다.

[0071] **실험예 5: 비표면적 분석(BET)**

[0072] 각각의 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP-93, COP-94, COP-95)의 비표면적분석(BET)는 도9와 같다. 비표면적 분석은 Micromeritics3Flex accelerated surface area and porosimetry analyzer를 이용하여 진행되었으며, 분석에는 Ar을 사용하여 77K에서 분석을 진행하였다.

[0073] BET방식에 의한 COP-93, COP-94, COP-95의 비표면적은 각각 $605.8, 80.2, 754.4\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 로 나타났으며, 내부 침투 중합체가 망상구조를 이룸에 따라 COP-94의 표면적이 적게 나타난 것으로 보인다. 또한 열린 히스테리시스(hysteresis) 고리는 COP-94에서 비가역적인 흡수 또는 방출 분기를 형성하는 것으로 보인다.

[0074] 273K에서 CO_2 의 등온선으로부터 측정된 BET분석에서는 COP-93, COP-94, COP-95의 비표면적이 각각 $335.5, 228.7, 488.1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 로 나타났으며, 랑무어 방식으로 계산한 COP-93, COP-94, COP-95의 비표면적은 각각 $960.4, 310.5, 1078.8\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 로 나타났다.

[0075] 슬릿포어 모델(slit pore model)을 이용한 NLDFT(Nonlocal density functional theory)분포는 COP-93, COP-94, COP-95의 기공의 사이즈가 각각 4.36, 20.3, and 4.13 인 것을 보여준다. 상대압력 0.95에서 흡수량에 따라 측정된 COP-93, COP-94, COP-95의 총 기공의 면적은 각각 $0.28, 0.08$ and $0.32\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ 로 나타났다.

[0076] **실험예 6: 분말 X-선 회절 패턴**

[0077] 각각의 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP-93, COP-94, COP-95)의 분말 X-선 회절 패턴 분석 그래프는 도10과 같다.

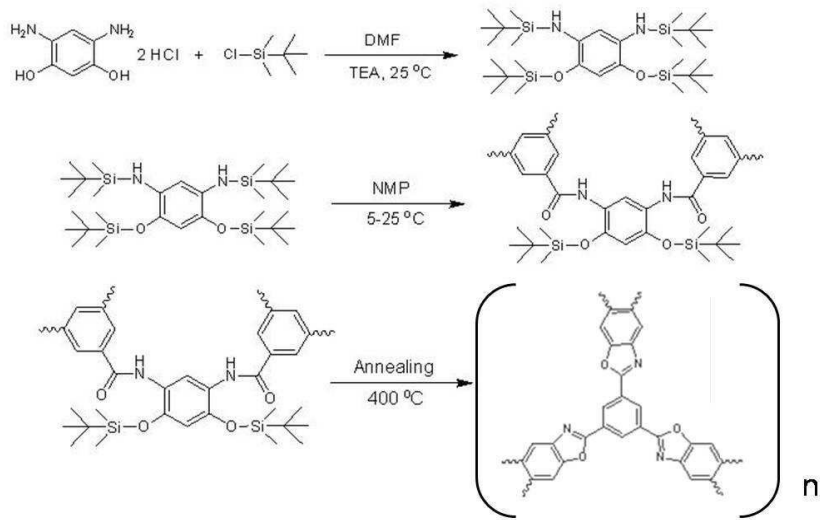
[0078] 도 10에 나타난 바와 같이 그래프에 피크부분이 하나도 없는 것에서, 분발명의 제조방법으로 제조되는 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자는 무정형의 고분자임을 알 수 있다.

[0079] **실험예 7: CO_2 와 N_2 의 등온 흡착도 분석**

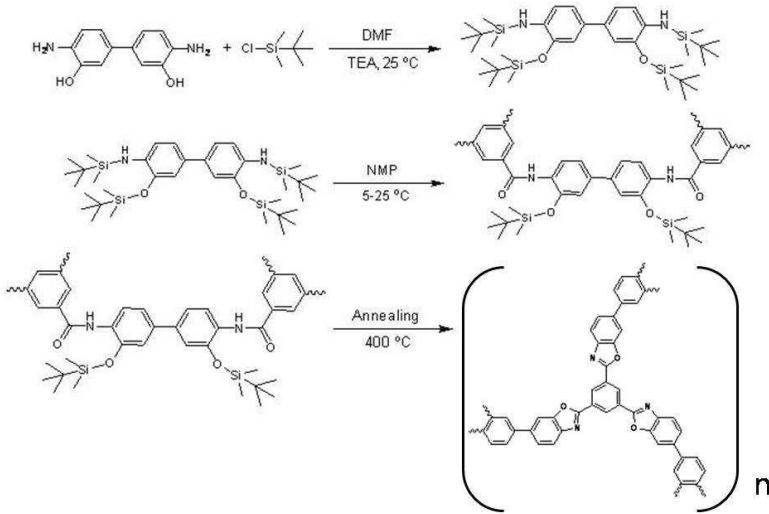
- [0080] 각각의 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP93, COP94, COP95)의 CO₂와 N₂의 선택도를 계산하기 위한 다성분계 흡착등온식(ideal adsorbed solution theory, IAST)에 필요한 랑무어-프레운드리히(Langmuir-Freundlich) 듀얼사이트(dual sites) 또는 랑무어(Langmuir)의 싱글 사이트(single site)에 의한 CO₂와 N₂의 등온선 그래프는 도11과 같다.
- [0081] 도11에 나타난 바와 같이 온도가 올라갈수록 기체의 흡착도는 떨어지고 있으며 동일온도에서는 COP-95의 흡착도가 가장 높았다. 1기압에서 COP93, COP94, COP95의 CO₂흡수량은 각각 139.6, 94.1, 200.3 mg/g(273K), 91.1, 59.1, 131.1 mg/g (298K), and 60.7, 40.5, 88.5 mg/g(323K)로 나타났으며 압력이 높아질수록 더 많은 CO₂를 흡착 가능했다. 또한 동일 온도에서 같은 물질을 흡착제로 사용하는 경우 CO₂의 흡착도가 N₂에 비하여 높은 것으로 나타나 CO₂에 대하여 우수한 선택도를 보이는 것을 알 수 있다
- [0082] 도12에 나타난 바와 같이 IAST(ideal adsorbed solution theory)에 의한 1기압에서 COP93, COP94, COP95의 CO₂/N₂의 선택도는 75.1, 79.3, 52.8(273K), 73.5, 82.8, 52.6(298K), 99.2, 146.7, 74.5(323K)로 나타났으며 323K의 선택도 변화에 비하여 298K와 273K의 변화는 무시할 수 있는 수준으로 보인다. 또한 0.15기압에서 COP93, COP94, COP95의 CO₂/N₂의 선택도는 199.7, 219.9, 133.6(273K), 154.0, 175.4, 107.7(298K), 178.8, 255.8, 131.6(323K)으로 나타났다.
- [0083] **실험예 8: 수분 안정성 실험**
- [0084] 각각의 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP93, COP94, COP95)의 수분 안정성을 알아보기 위하여 끓는 물에 각각의 샘플을 투입한 뒤 일주일 이후 흡착도를 비교하였으며, 결과는 도13과 같다.
- [0085] 1주일을 끓는 물에 넣어 놓았지만, 동일한 흡착실험을 진행한 경우 거의 변화가 없거나(COP-94) 오히려 흡착도가 증가(COP-93)하는 것으로 보아 수분에 대한 안전성은 모두 뛰어난 것으로 판단된다.
- [0086] **실험예 9: CO₂ 흡착 열량(isosteric heat, Q_{st})분석**
- [0087] 각각의 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자(COP93, COP94, COP95)의 흡수 열량분석 그래프는 도14와 같다.
- [0088] CO₂ 흡수 열량은 CO₂가 분리 될 때 사용하는 열량과 동일하므로 이 그래프를 통해 벤조옥사졸로 연결되어 있는 2차원 내다공성 유기 고분자에서 CO₂를 분리할 때 필요한 열량을 계산 할 수 있다. 도14에 나타난 바와 같이 Q_{st} 는 26.827.6 kJ/mol의 낮은 범위에서 나타나는데 이는 CO₂의 흡수-분리 사이클은 물리흡착임을 나타내고 있으며, 이에 따라 추가적인 열의 공급 없이도 이산화탄소의 흡착과 탈착이 압력/진공 만으로 달성가능 하다는 것을 알 수 있다.
- [0089] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

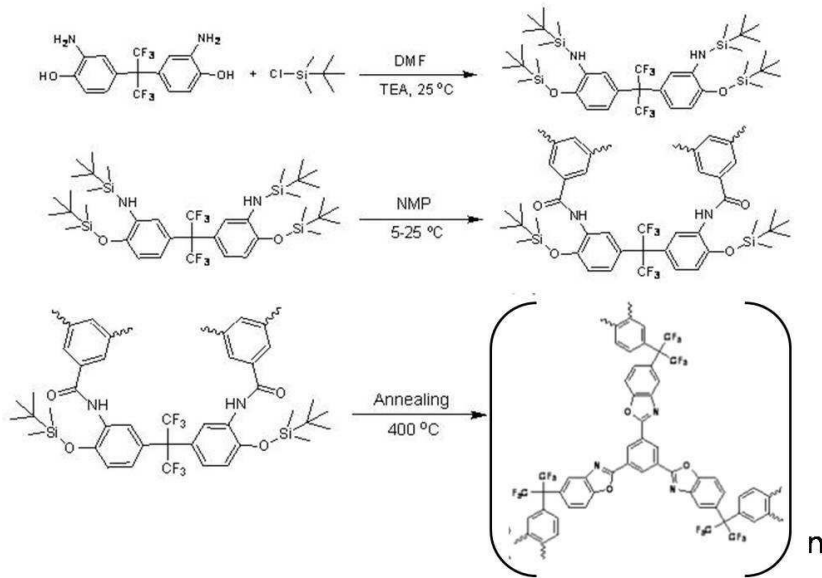
도면1



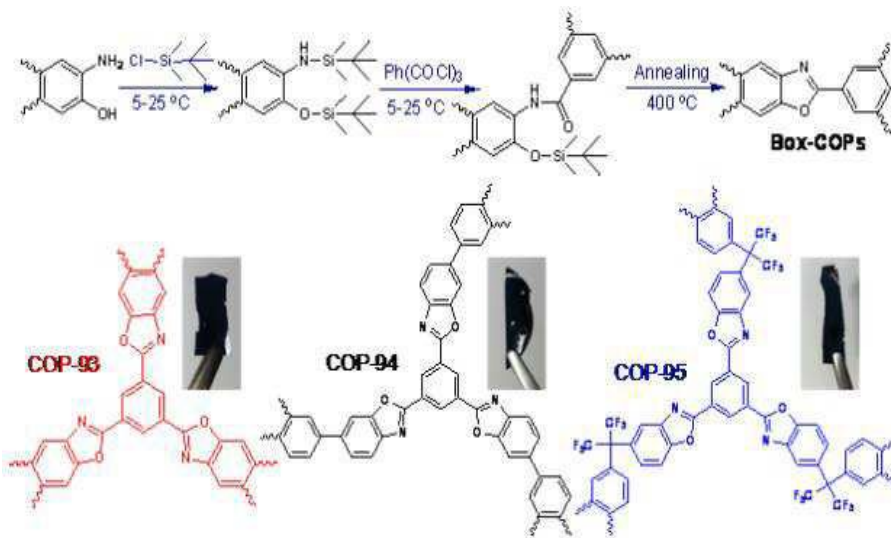
도면2



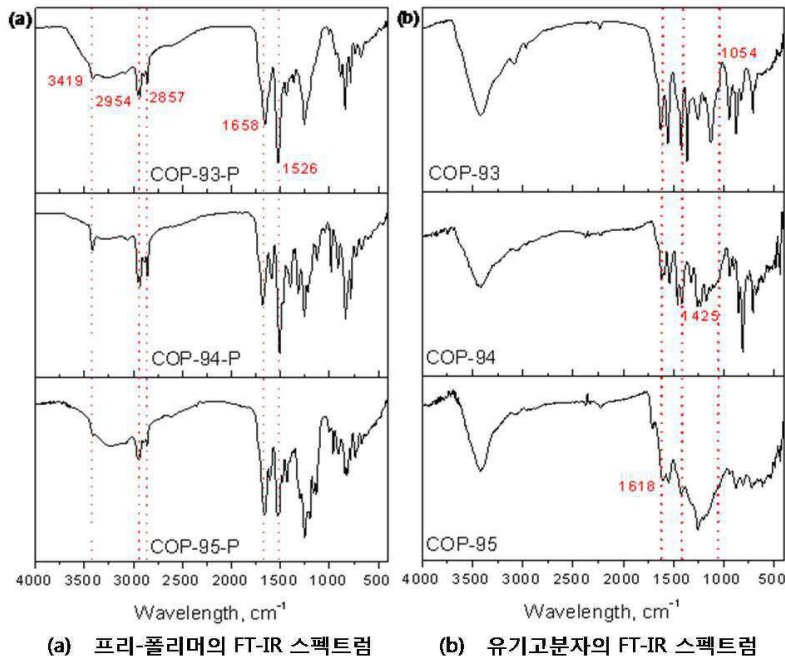
도면3



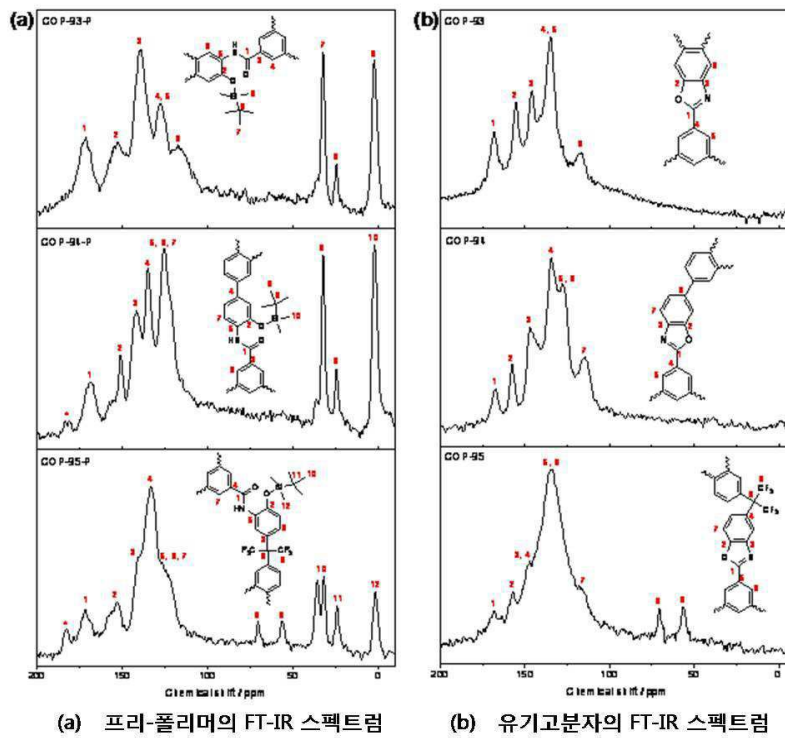
도면4



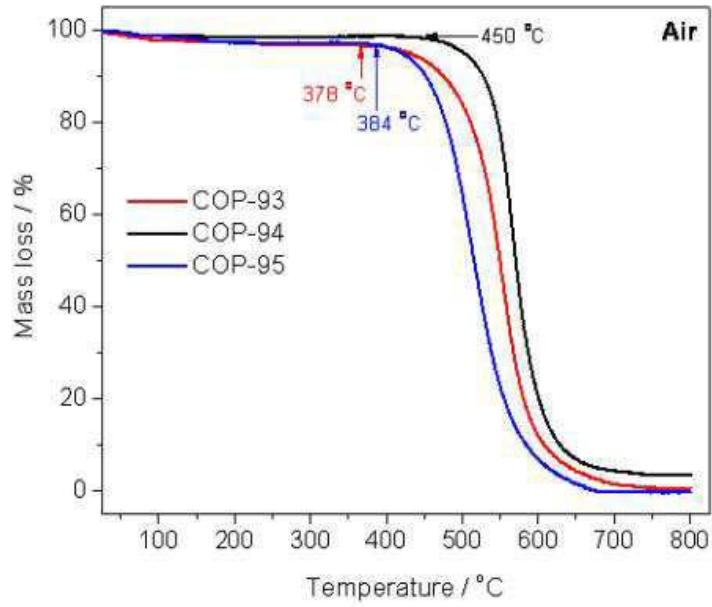
도면5



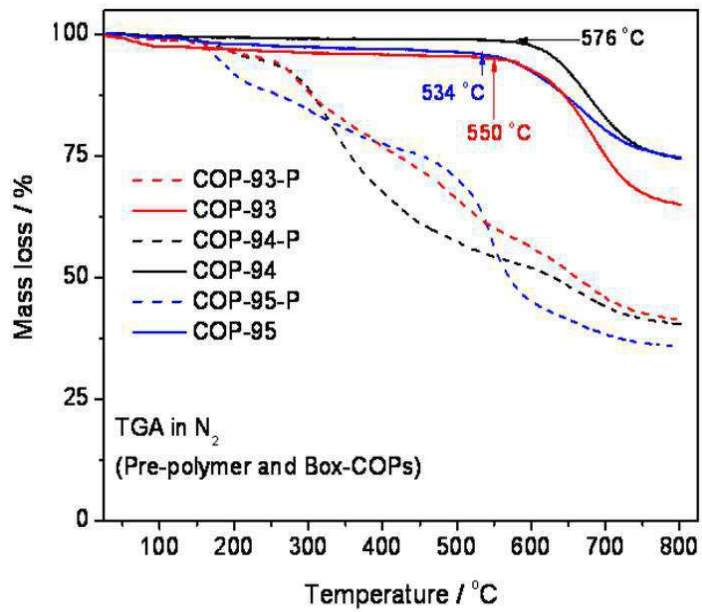
도면6



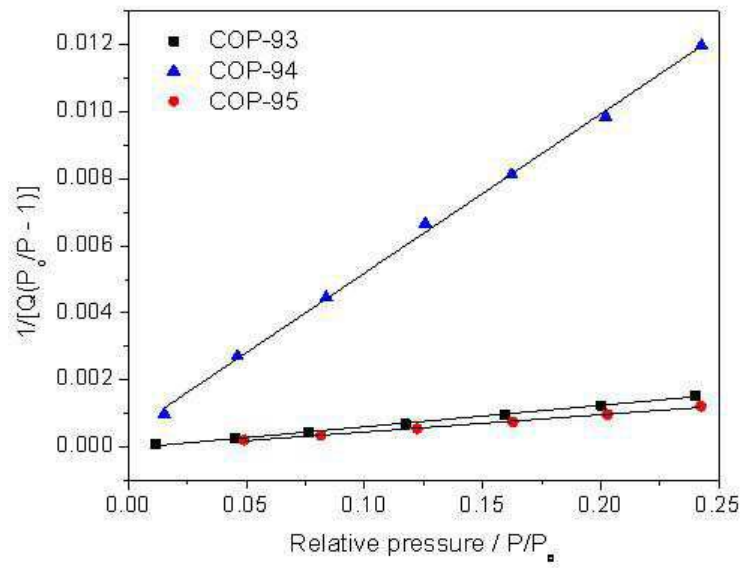
도면7



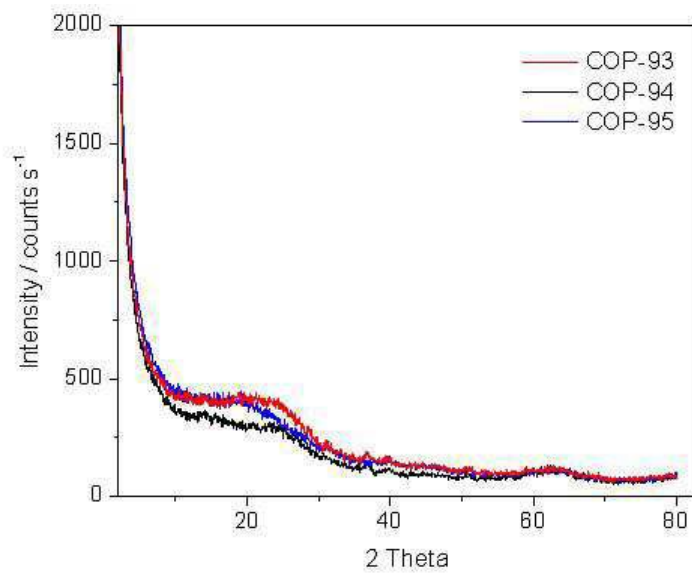
도면8



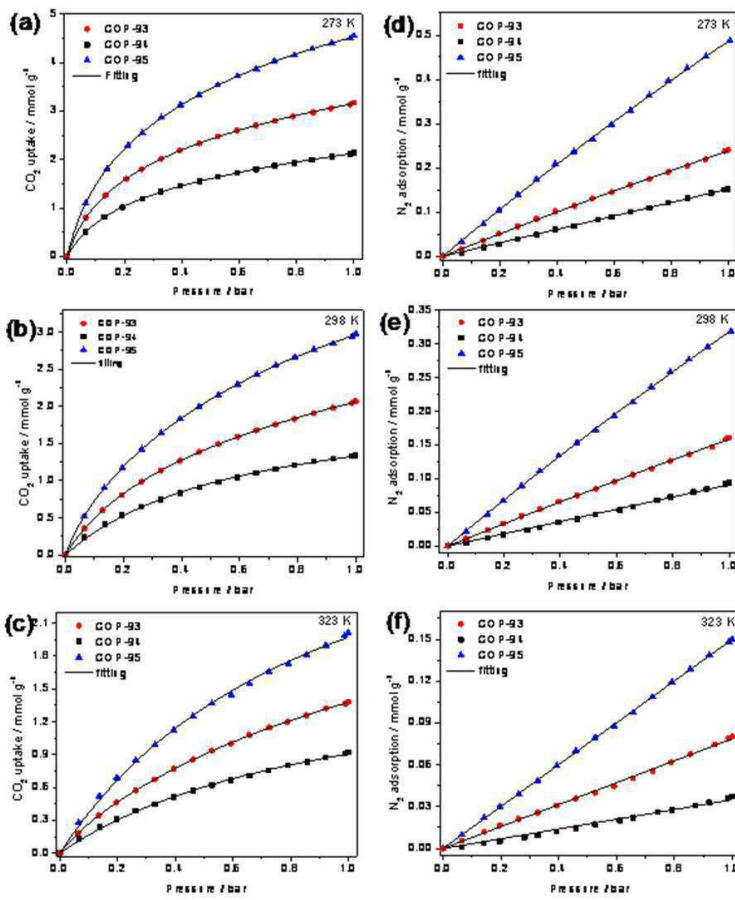
도면9



도면10

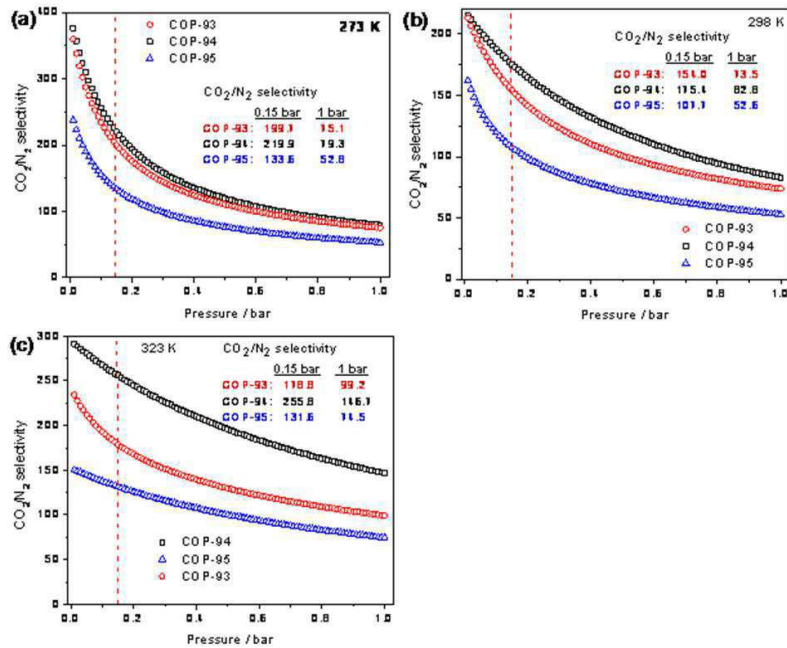


도면11



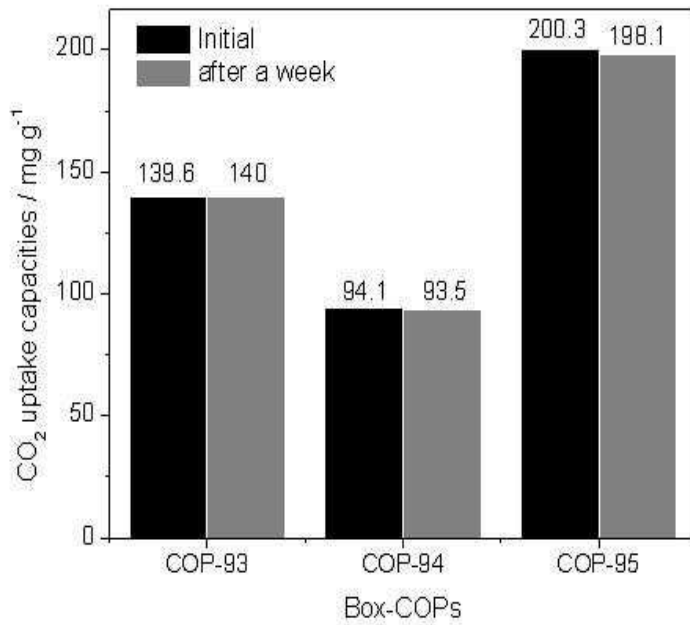
(a) CO₂ Uptake at 273K (b) CO₂ Uptake at 298K
 (c) CO₂ Uptake at 323K (d) N₂ Adsorption at 273K
 (e) N₂ Adsorption at 298K (f) N₂ Adsorption at 323K

도면12

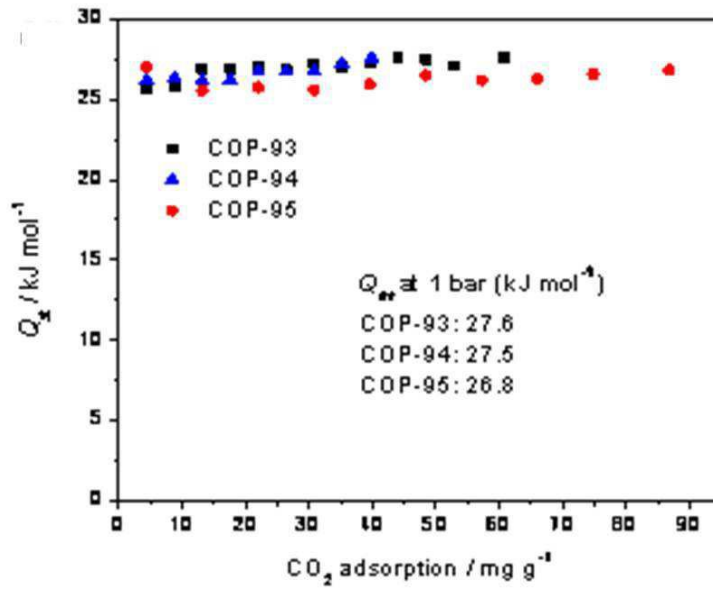


(a) CO₂/N₂ selectivity at 273K (b) CO₂/N₂ selectivity at 298K
(c) CO₂/N₂ selectivity at 323K

도면13



도면14



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제10항

【변경진】

제4항에 있어서,

【변경후】

제8항에 있어서,