



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월22일
 (11) 등록번호 10-1453390
 (24) 등록일자 2014년10월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 61/00 (2006.01) C08G 61/12 (2006.01)
 C08J 9/00 (2006.01) B01J 20/26 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0001436
 (22) 출원일자 2013년01월07일
 심사청구일자 2013년01월07일
 (65) 공개번호 10-2014-0089706
 (43) 공개일자 2014년07월16일
 (56) 선행기술조사문헌
 도서 1: WILFRID LAURIER UNIVERSITY SCHOLARS
 COMMONS AT LAURIER, 2010
 논문 1: CRYSTENGCOMM, 2004
 논문 2: J. AM. CHEM. SOC., 2001

(73) 특허권자
 한국과학기술원
 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
 (72) 발명자
 자페르 야부즈
 대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
 EEWS 대학원
 하스무크 파텔
 대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
 EEWS 대학원
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이치영

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김장강

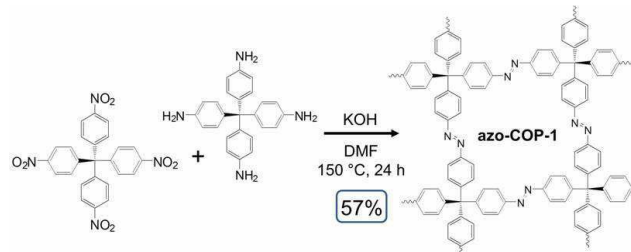
(54) 발명의 명칭 **Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 이산화탄소 흡착능이 우수한 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자, 그 제조방법 및 상기 다공성 유기 고분자를 이용한 이산화탄소 포집 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자는 고온과 물에 대한 안정성이 높고, 이산화탄소 흡착능이 우수함으로써, 차세대 가스 저장 물질의 주원료로 사용하여 공기중 이산화탄소량을 감소시킬 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

알리 코스쿰

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
EEWS 대학원

제상현

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
EEWS 대학원

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0032170

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 (재)한국이산화탄소포집및처리연구개발센터

연구사업명 기후변화대응기술개발사업(Korea CCS 2020 사업)

연구과제명 저비용 공유결합유기고분자를 이용한 이산화탄소 포집 및 분리

기여율 1/1

주관기관 한국과학기술원

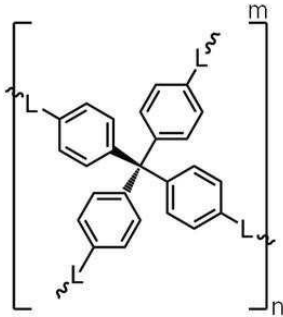
연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

테트라키스(4-니트로페닐)메탄(tetrakis(4-nitrophenyl)methane)과 아민기를 가지는 화합물을 용매에 녹인 후, 포타슘하이드록사이드(KOH)를 첨가하여 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1의 반복단위를 가지는 다공성 유기 고분자의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, L은 Azo 그룹을 포함한 링커(linker)이고, m은 테트라키스(4-니트로페닐)메탄(tetrakis(4-nitrophenyl)methane)의 상위에 붙을 수 있는 링커의 반복횟수로써 1이상 100,000이하의 정수이며 n은 테트라키스(4-니트로페닐)메탄(tetrakis(4-nitrophenyl)methane)의 좌측에 붙을 수 있는 링커의 반복횟수로써 1이상 100,000이하의 정수이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 아민기를 가지는 화합물은 4,4',4'',4'''-메탄-테트라일테트라아닐린(4,4',4'',4'''-methane-tetrayltetraaniline), 파라-페닐렌디아민(p-phenylenediamine) 및 벤지딘(benzidine)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 다공성유기고분자의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 용매는 디메틸포마미드(Dimethylformamide), 디메틸퓨란(Dimethylfuran), 디메틸퓨마레이트(Dimethylfumarate) 및 이들의 혼합액으로 구성되는 군으로부터 선택하는 것을 특징으로 하는 다공성유기고분자의 제조 방법.

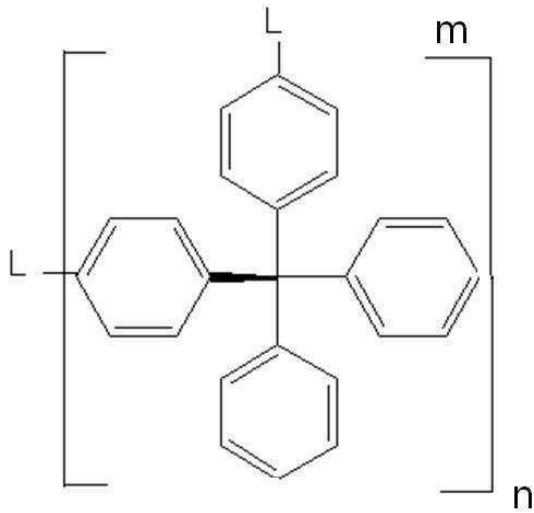
청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 반응은 140~160℃에서 24~48시간동안 시키는 것을 특징으로 하는 다공성유기고분자의 제조 방법.

청구항 5

하기 화학식 1의 반복단위를 가지는 다공성 유기 고분자.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

L은 Azo 그룹을 포함한 링커(linker)이고, m은 테트라키스(4-니트로페닐)메탄(tetrakis(4-nitrophenyl)methane)의 상위에 붙을 수 있는 링커의 반복횟수로써 1이상 100,000이하의 정수이며 n은 테트라키스(4-니트로페닐)메탄(tetrakis(4-nitrophenyl)methane)의 좌측에 붙을 수 있는 링커의 반복횟수로써 1이상 100,000이하의 정수이다.)

청구항 6

제5항에 있어서, Azo 그룹을 포함하는 링커는 ---N=N--- 또는 $\text{---N=N---(aromatic)}_p\text{---N=N---}$ 인 것을 특징으로 하는 다공성 유기 고분자.

(p는 1이상 5이하의 정수이다.)

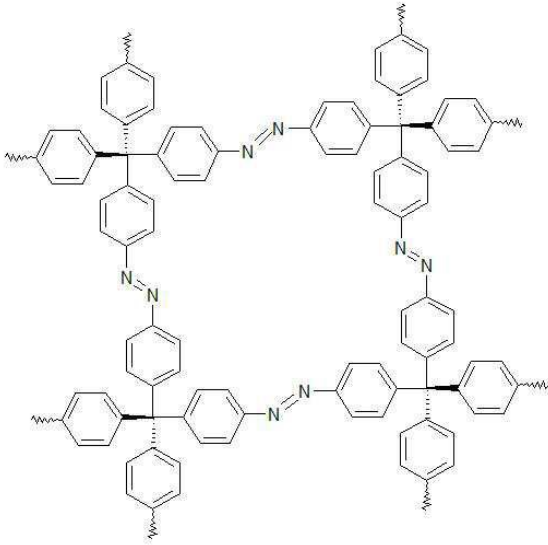
청구항 7

제6항에 있어서, aromatic은 벤젠을 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 고분자.

청구항 8

제5항의 화학식 1을 포함하고, 표면적이 $624\text{m}^2\text{g}^{-1}$, 이산화탄소 흡착능이 $107\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 인 하기 화학식 2로 표시되는 다공성 유기 고분자.

[화학식 2]

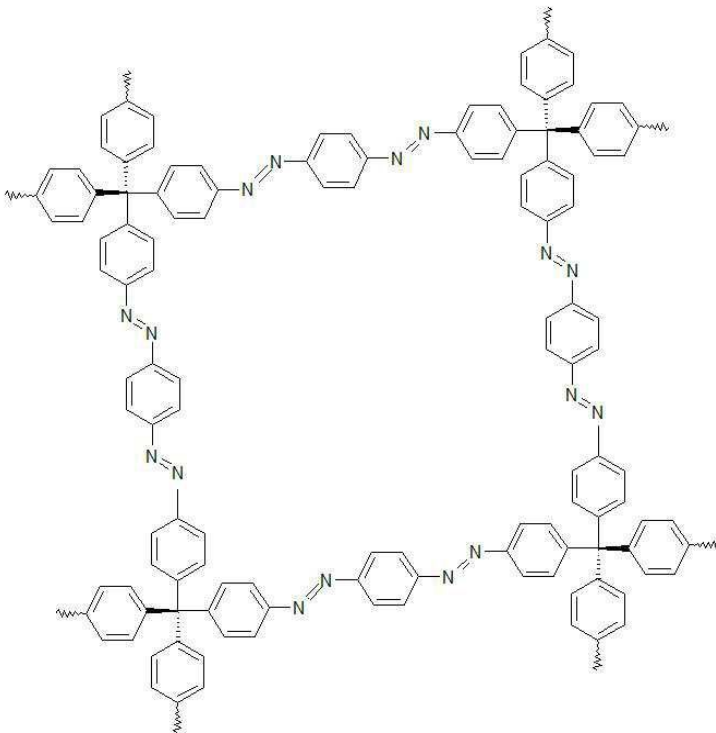


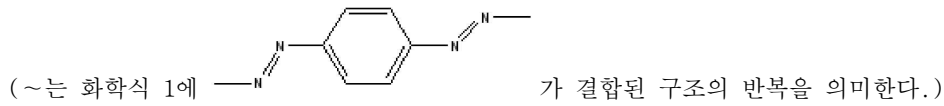
(~는 화학식 1에 ---N=N--- 가 결합된 구조의 반복을 의미한다.)

청구항 9

제5항의 화학식 1을 포함하고, 표면적이 $723\text{m}^2\text{g}^{-1}$, 이산화탄소 흡착능이 $110.5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 인 하기 화학식 3으로 표시되는 다공성 유기 고분자.

[화학식 3]

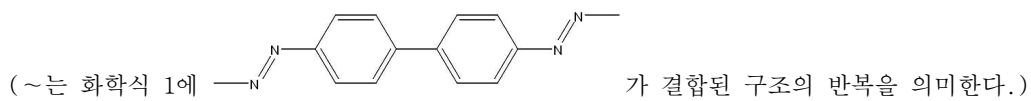
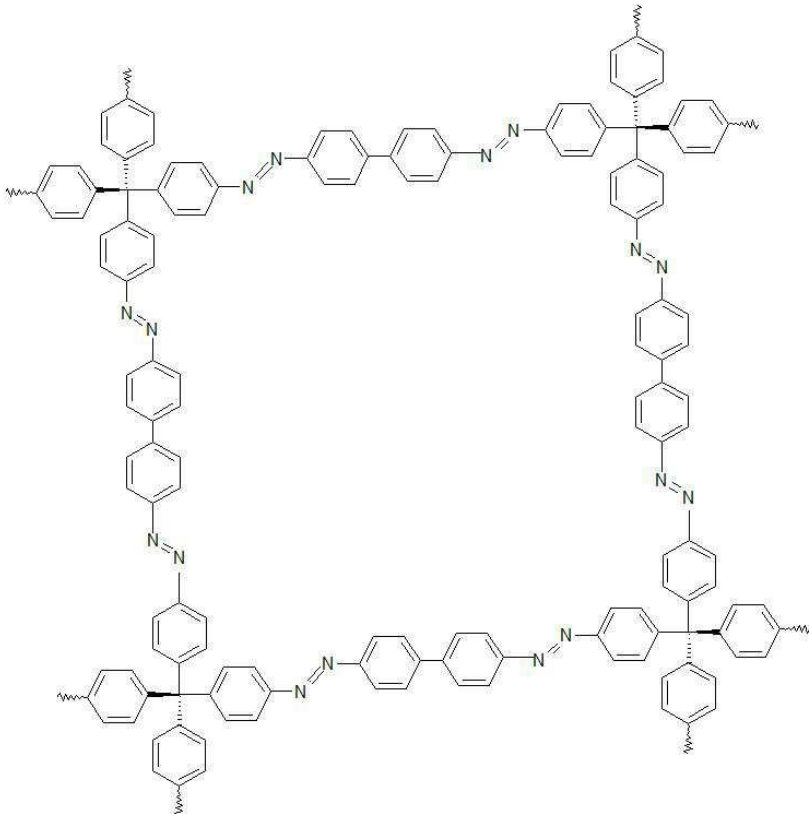




청구항 10

제5항의 화학식 1을 포함하고, 표면적이 $5.1\text{m}^2\text{g}^{-1}$, 이산화탄소 흡착능이 $84.7\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 인 하기 화학식 4로 표시되는 다공성 유기 고분자.

[화학식 4]



청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항의 다공성 유기 고분자를 이용하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 흡착 또는 포집방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 이산화탄소 흡착능이 우수한 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자, 그 제조방법 및 상기 다공성 유기 고분자를 이용한 이산화탄소 포집 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 이산화탄소의 포집과 저장은 21세기의 가장 중요한 화두로 떠올라 현재 전세계적으로 이를 위한 기술개발이 다양하게 진행되고 있다. 그중 다공성 고분자는 효과적인 이산화탄소 포집과 저장을 위한 대안으로 꼽힌다. 많은 연구에서 높은 비표면적을 보이는 다공성 고분자를 이용하여 다양한 온도, 압력 조건에서의 흡착능이 발표된 바 있으며, 이러한 연구를 통하여 미소공성 구조 및 친이산화탄소의 작용기의 유무가 효과적인 이산화탄소의 흡착에 중요한 요소임이 입증되었다(Xiang, S. et al., *Nat. Commun.*, 3:1, 2012).
- [0003] 하지만 대부분의 다공성 고분자 합성에서는 촉매를 사용하고 있는데, 이는 추가적으로 분리과정을 거쳐야 하고, 촉매를 사용하여 제조된 다공성 고분자는 저온에서 이산화탄소 흡착 능력이 좋지만, 고온에서는 흡착 능력이 현저히 떨어지는 문제점이 있다. 이산화탄소 발생의 대부분은 고온에서 발생하기 때문에 촉매를 사용하여 제조된 다공성 고분자는 효과가 낮은 문제점이 있다. 따라서, 촉매를 사용하지 않고, 고온에서 이산화탄소 흡착능이 우수한 다공성 고분자를 합성하는 것에 대한 연구가 필요한 실정이다.
- [0004] 또한, 대부분의 배기가스에서 발생하는 이산화탄소는 수분과 증기를 포함하고 있다. 따라서 이산화탄소를 흡착하는 물질은 물에 대한 안정성이 필수적이다. 하지만 Zeolite, MOFs 및 COFs를 비롯한 대부분의 흡착물들은 수분을 잘 흡수하고 물이 존재하는 조건에서 잘 분해된다. 따라서 이산화탄소 흡착물에 있어 물에 대한 안정성은 이산화탄소 흡착능과 매우 밀접한 연관이 있으므로, 물에 대한 안정성이 높은 흡착물질의 개발이 필요하다.
- [0005] 한편, 지금까지 밝혀진 이산화탄소 흡착능력이 있는 다공성 고분자는 친이산화탄소 작용기를 사용하여 합성하였는데, 친이산화탄소 작용기는 다양한 용매에 대한 안정성이 낮고, 비용이 많이 든다는 단점이 있다.
- [0006] 이에, 본 발명자들은 고온 및 물에서도 이산화탄소 흡착능이 우수한 다공성 고분자를 합성하고자 예의 노력한 결과, 테트라키스(4-니트로페닐)메탄(tetrakis(4-nitrophenyl)methane)과 아민기를 가지는 화합물을 반응시킬 경우, 고온 및 물에서도 이산화탄소 흡착능이 우수한 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자를 제조할 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

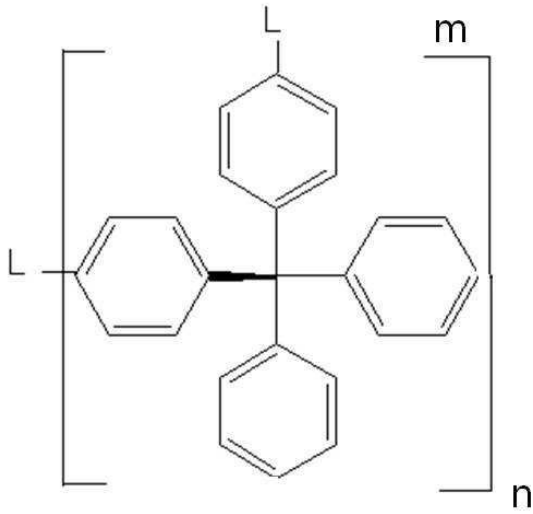
해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 고온 및 물에서 이산화탄소 흡착능이 우수한 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자를 이용하여 이산화탄소를 흡착 또는 포집하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 테트라키스(4-니트로페닐)메탄(tetrakis(4-nitrophenyl)methane)과 아민기를 가지는 화합물을 용매에 녹인 후, 포타슘하이드록사이드(KOH)를 첨가하여 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1의 반복단위를 가지는 다공성 유기 고분자의 제조방법을 제공한다.
- [0010] 본 발명은 또한, 하기 화학식 1의 반복단위를 갖는 다공성 유기 고분자를 제공한다.

화학식 1



[0011]

[0012]

[0013]

[0014]

[0015]

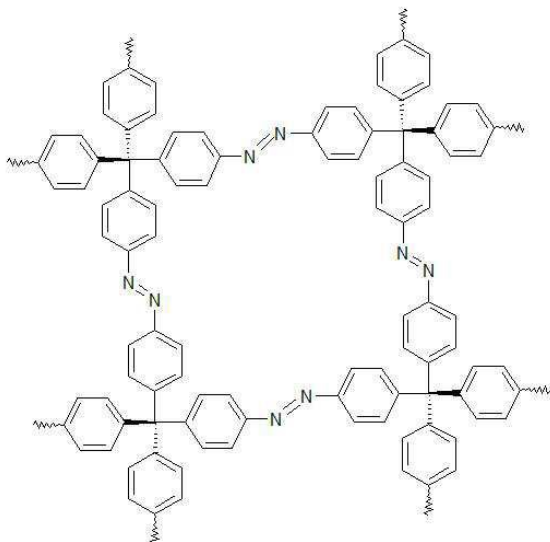
(상기 화학식 1에서,

L은 Azo 그룹을 포함한 링커(linker)이고,

m은 테트라키스(4-니트로페닐)메탄(tetrakis(4-nitrophenyl)methane)의 상위에 붙을 수 있는 링커의 반복횟수로써 1이상 100,000이하의 정수이며 n은 테트라키스(4-니트로페닐)메탄(tetrakis(4-nitrophenyl)methane)의 좌측에 붙을 수 있는 링커의 반복횟수로써 1이상 100,000이하의 정수이다.)

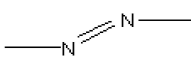
본 발명은 또한, 화학식 1을 포함하고, 표면적이 $624\text{m}^2\text{g}^{-1}$, 이산화탄소 흡착능이 $107\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 인 하기 화학식 2로 표시되는 다공성 유기 고분자.

화학식 2

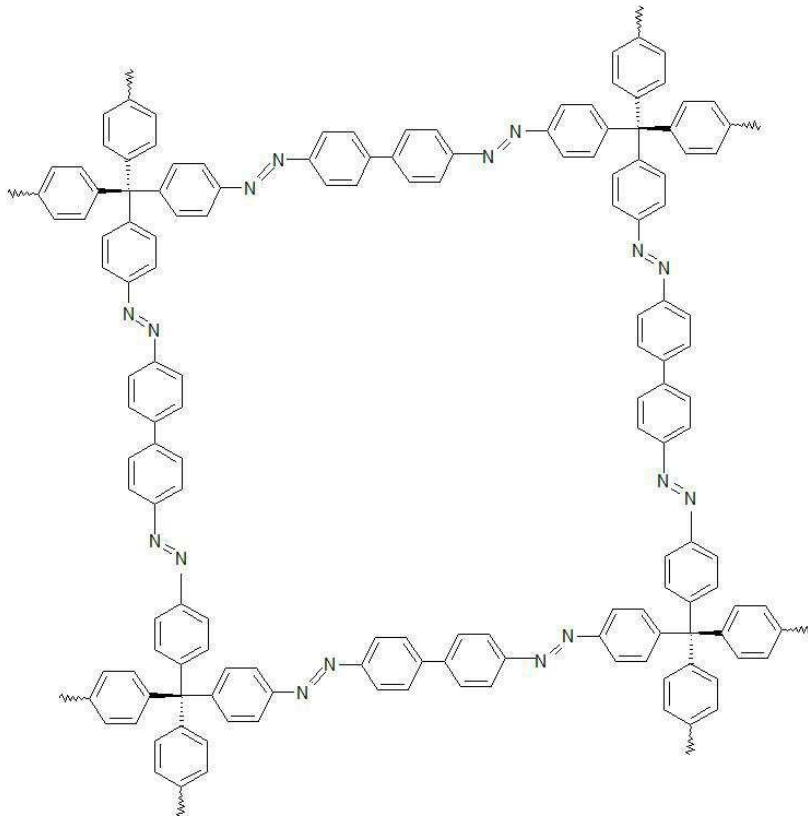


[0016]

[0017]

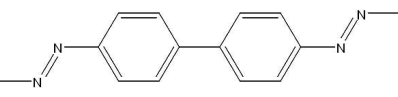
(~는 화학식 1에  가 결합된 구조의 반복을 의미한다.)

화학식 4



[0022]

[0023]

(~는 화학식 1에  가 결합된 구조의 반복을 의미한다.)

[0024]

본 발명은 또한, 상기 화학식 2~4의 다공성 유기 고분자를 이용하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 흡착 또는 포집방법을 제공한다.

발명의 효과

[0025]

본 발명에 따르면, Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자는 고온 및 물에 대한 안정성이 높고, 이산화탄소 흡착능이 우수함으로써, 차세대 가스 저장 물질의 주원료로 사용하여 공기 중 이산화탄소량을 감소시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0026]

도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 Azo-COP-1을 합성하기 위한 반응식이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 Azo-COP-2를 합성하기 위한 반응식이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 Azo-COP-3을 합성하기 위한 반응식이다.

도 4는 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자의 구조를 분석한 FTIR spectra 그래프이다.

도 5는 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자의 구조를 분석한 CP/MAS ¹³C NMR spectra 그래프이다.

도 6은 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자의 구조를 분석한 UV-visible spectra 그래프이다.

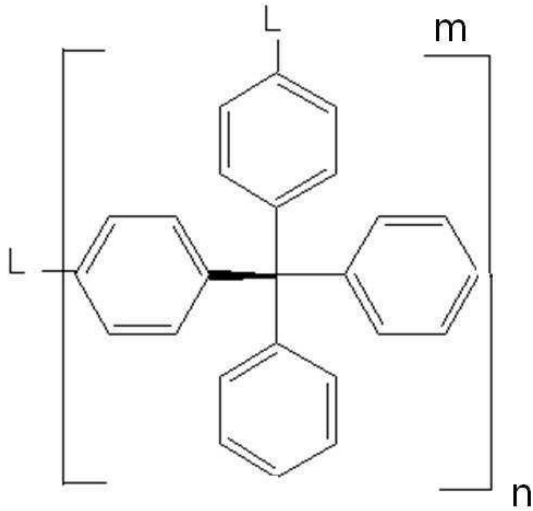
도 7은 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자의 온도에 따른 이산화탄소 선택도를 분석한 그래프이다.

도 8은 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자의 물에 대한 안정성을 분석한 BET 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명에서는 아민기를 가지는 화합물을 이용하여 다공성 고분자를 합성시킬 경우, 고온 및 물에 대한 안정성이 높고 이산화탄소 흡착능이 우수한 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자를 제조할 수 있다는 것을 확인하고자 하였다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에서는 테트라키스(4-니트로페닐)메탄(tetrakis(4-nitrophenyl)methane) 및 4,4',4'',4''',-메탄-테트라일테트라아닐린(4,4',4'',4'''-methane-tetraaniline)을 1:1의 비율로 반응시켜 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자 1을 제조하였다.
- [0029] 본 발명의 다른 실시예에서는 테트라키스(4-니트로페닐)메탄(tetrakis(4-nitrophenyl)methane) 및 아민기를 가지는 화합물 파라-페닐렌디아민(p-phenylenediamine)을 1:2의 비율로 반응시켜 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자 2를 제조하였다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 실시예에서는 테트라키스(4-니트로페닐)메탄(tetrakis(4-nitrophenyl)methane) 및 아민기를 가지는 화합물 벤지딘(benzidine)을 1:2의 비율로 반응시켜 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자 3을 제조하였다.
- [0031] 상기 제조된 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자는 고온 및 물에 대한 안정성이 높고, 이산화탄소 흡착능이 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0032] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) tetrakis(4-nitrophenyl)methane 및 아민기를 가지는 화합물을 용매에 녹인 후, 포타슘하이드록사이드(KOH)를 첨가하여 반응시키는 단계를 포함하는 다공성 유기 고분자의 제조방법에 관한 것이다.
- [0033] 상기 아민기를 가지는 화합물은 방향족, 지방족 디아민(diamines) 및 디니트로(dinitro) 물질을 사용할 수 있으며, 4,4',4'',4''',-메탄-테트라일테트라아닐린(4,4',4'',4'''-methane-tetraaniline), 파라-페닐렌디아민(p-phenylenediamine), 벤지딘(benzidine)등을 예시할 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 용매는 디메틸포마마이드(Dimethylformamide), 디메틸퓨란(Dimethylfuran), 디메틸푸마레이트(Dimethylfumarate) 및 이들의 혼합액을 사용할 수 있으며 디메틸포마마이드(Dimethylformamide)를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0035] 또한, 양자를 제거시켜(de-protonate) 축이음(coupling) 반응을 통한 Azo 작용기 생성을 위해 사용되는 촉매는 수산화나트륨(NaOH), 포타슘하이드록사이드(KOH) 및 금속성 촉매로 구성된 군에서 선택하여 사용할 수 있으나, 효율성과 경제성을 고려하여 포타슘하이드록사이드(KOH)를 사용하는 것이 바람직하다. 반응물에 포타슘하이드록사이드(KOH)를 첨가시켜 반응시키는 온도는 140~160℃, 반응시간은 24~48시간인 것이 바람직하다. 만일, 반응온도가 140℃미만 이거나 160℃를 초과할 경우, 수득되는 침전물의 양이 적어지는 문제점이 있고, 반응시간이 24시간 미만이거나 48시간을 초과할 경우, 침전물의 순도가 떨어지는 문제점이 있다.
- [0036] 그리고 반응물에 첨가한 포타슘하이드록사이드(KOH)를 제거하기 위하여 물 100~200ml을 첨가하여 1~2시간동안 섞어주는 과정을 포함할 수 있다.
- [0037] 또한, 포타슘하이드록사이드(KOH)를 제거하기 위한 용액은 특별한 제한 없이 사용할 수 있으나, 물, 아세톤 및 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran)을 사용하는 것이 바람직하다. 물은 경제성이 좋고, 포타슘하이드록사이드(KOH)를 제거하는데 바람직하며, 아세톤 및 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran)은 미반응된 반응물을 생성물로부터 제거하기 위하여 각각 3~5회 사용하는 것이 바람직하다.
- [0038] 본 발명에 있어서, 세척된 침전물은 100~120℃에서 4~6시간동안 건조하는 과정을 거쳐 수율이 38~60%인 다공성 유기 고분자를 수득하는 과정을 포함한다.
- [0039] 본 발명은 다른 관점에서, 하기 화학식 1의 반복단위를 갖는 다공성 유기 고분자에 관한 것이다.


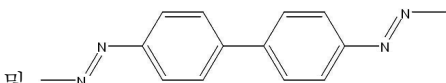
[0040] [화학식 1]



[0041]

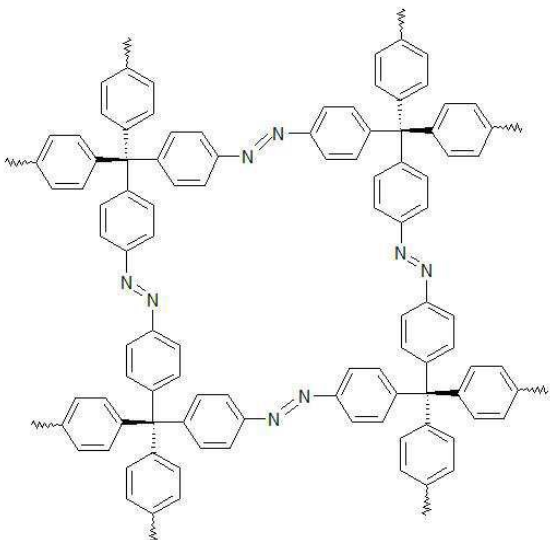
[0042] 상기 화학식 1에서, L은 Azo 그룹을 포함한 링커(linker)이고, m은 테트라키스(4-니트로페닐)메탄(tetrakis(4-nitrophenyl)methane)의 상위에 붙을 수 있는 링커의 반복횟수로써 1이상 100,000이하의 정수이며 n은 테트라키스(4-니트로페닐)메탄(tetrakis(4-nitrophenyl)methane)의 좌측에 붙을 수 있는 링커의 반복횟수로써 1이상 100,000이하의 정수이다.

[0043] 또한, 상기 Azo 그룹을 포함한 링커(linker)는 ---N=N--- 또는 $\text{---N=N---(aromatic)}_p\text{---N=N---}$ 이며, p는 1이상 5이하의 정수이다.

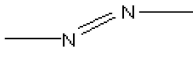
[0044] 상기, aromatic은 벤젠을 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 고분자이며, ---N=N--- ,  및  을 포함할 수 있다.

[0045] 따라서, 본 발명은 또 다른 관점에서, 화학식 1을 포함하고, 표면적이 $624\text{m}^2\text{g}^{-1}$, 이산화탄소 흡착능이 $107\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 인 하기 화학식 2로 표시되는 다공성 유기 고분자에 관한 것이다.

[0046] [화학식 2]



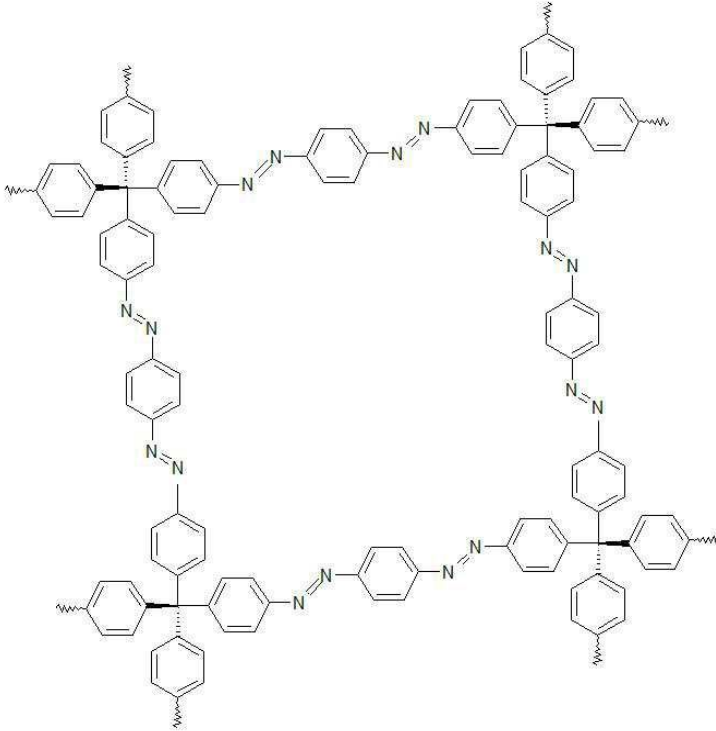
[0047]

[0048] (상기 ~는 화학식 1에  가 결합된 구조의 반복을 의미한다.)

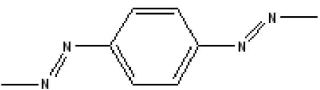
[0049] 상기 고분자의 최말단에는 링커가 연결되지 않는 것을 특징으로 한다.

[0050] 본 발명은 또 다른 관점에서, 화학식 1을 포함하고, 표면적이 $723\text{m}^2\text{g}^{-1}$, 이산화탄소 흡착능이 $110.5\text{m}^3\text{g}^{-1}$ 인 하기 화학식 3으로 표시되는 다공성 유기 고분자에 관한 것이다.

[0051] [화학식 3]



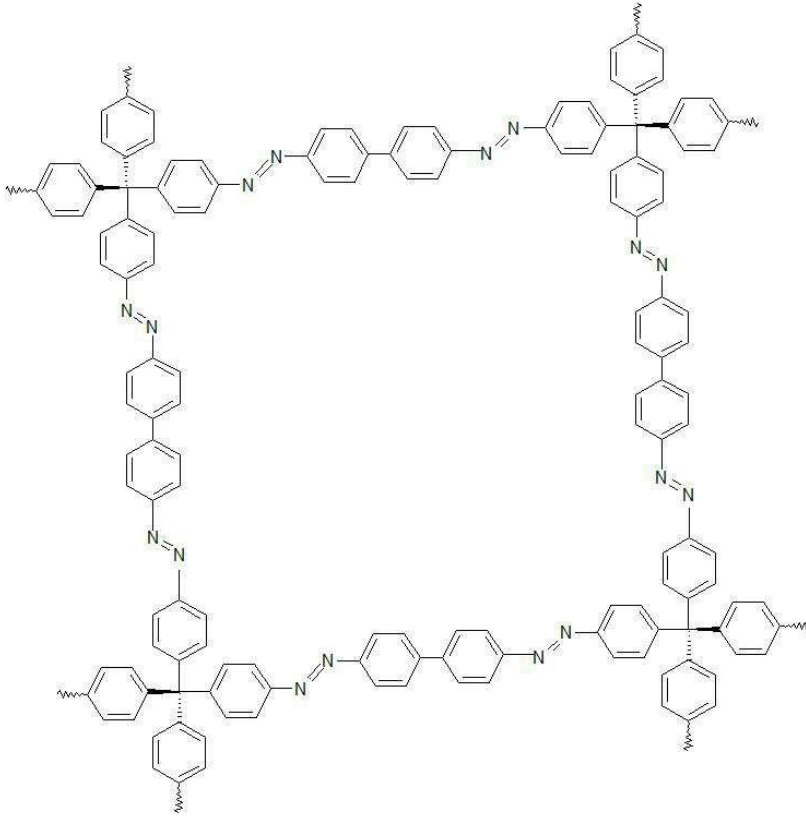
[0052]

[0053] (상기 ~는 화학식 1에  가 결합된 구조의 반복을 의미한다.)

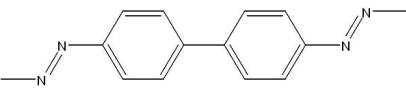
[0054] 상기 고분자의 최말단에는 링커가 연결되지 않는 것을 특징으로 한다.

[0055] 본 발명은 또 다른 관점에서, 화학식 1을 포함하고, 표면적이 $5.1\text{m}^2\text{g}^{-1}$, 이산화탄소 흡착능이 $84.7\text{m}^3\text{g}^{-1}$ 인 하기 화학식 4로 표시되는 다공성 유기 고분자에 관한 것이다.

[0056] [화학식 4]



[0057]

[0058] (상기 ~는 화학식 1에  가 결합된 구조의 반복을 의미한다.)

[0059]

상기 고분자의 최말단에는 링커가 연결되지 않는 것을 특징으로 한다

[0060]

본 발명의 일 실시예에서는 상기 화학식 2~4로 표시되는 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자의 구조분석을 통해 이산화탄소 흡착능을 확인하고자 하였다. Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자는 질소 상극적인 작용기(-N=N-)가 결합된 구조임을 알 수 있었다.

[0061]

한편, 본 발명에서는 상기 화학식 2~4로 표시되는 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자가 우수한 이산화탄소 흡착능을 가지고 있으므로, 이를 이용할 경우, 이산화탄소/질소 혼합물에서 이산화탄소만을 분리하는 것이 용이하며, UV Light나 레이저 조건에서 이들의 전기적인 특성이 변하는 특징을 이용하여 이산화탄소를 효과적으로 포집할 수 있을 것으로 기대된다.

[0062]

따라서, 본 발명은 또 다른 관점에서, 상기 화학식 2~4로 표시되는 Azo기로 공유 결합된 다공성 유기 고분자를 이용하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 흡착방법에 관한 것이다.

[0063]

이하, 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0064]

실시예 1: Azo-COP-1의 합성

[0065]

테트라키스(4-니트로페닐)메탄(tetrakis(4-nitrophenyl)methane) 0.197g(0.39mmol) 및 4,4',4'',4'''-메탄-테트라일테트라아닐린(4,4',4'',4'''-methane-tetrayltetraaniline) 0.15g(0.39mmol)을 디메틸포마마이드(Dimethylformamide) 25ml에 섞어주면서 포타슘하이드록사이드(KOH) 0.22g(3.94mmol)을 첨가하여 150℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 상기 수득된 반응물을 상온에서 식히고, 물 150ml을 추가하여 1시간 동안 섞어주어 침전

물을 얻었다. 상기 수득된 침전물의 불순물을 씻어내기 위해 세척용액인 물, 아세톤, 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran)에 각각 4번씩 씻어낸 후, 110℃ 진공상태에서 4시간동안 건조하여, 주황색 침전물인 Azo-COP-1(Azo-covalent organic polymers-1)을 얻을 수 있었다 (Yield: 57%, 0.2g)(도 1)

[0066] **실시예 2: Azo-COP-2의 합성**

[0067] 테트라키스(4-니트로페닐)메탄(tetrakis(4-nitrophenyl)methane) 0.197g(0.39mmol) 및 파라-페닐렌디아민(p-phenylenediamine) 0.086g(0.4mmol)을 디메틸포마미드(Dimethylformamide) 25ml에 섞어주면서 포타슘하이드록사이드(KOH) 0.22g(3.94mmol)을 첨가하여 150℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 상기 수득된 반응물을 상온에서 식히고, 물 150ml을 추가하여 1시간 동안 섞어주어 침전물을 얻었다. 상기 수득된 침전물의 불순물을 씻어내기 위해 세척용액인 물, 아세톤, 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran)에 각각 4번씩 씻어낸 후, 110℃ 진공상태에서 4시간동안 건조하여, 주황색 침전물인 Azo-COP-2(Azo-covalent organic polymers-2)을 얻을 수 있었다 (Yield: 53%, 0.15g)(도 2)

[0068] **실시예 3: Azo-COP-3의 합성**

[0069] 테트라키스(4-니트로페닐)메탄(tetrakis(4-nitrophenyl)methane) 0.197g(0.39mmol) 및 벤지딘(benzidine) 0.147g(0.4mmol)을 디메틸포마미드(Dimethylformamide) 25ml에 섞어주면서 포타슘하이드록사이드(KOH) 0.22g(3.94mmol)을 첨가하여 150℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 상기 수득된 반응물을 상온에서 식히고, 물 150ml을 추가하여 1시간 동안 섞어주어 침전물을 얻었다. 상기 수득된 침전물의 불순물을 씻어내기 위해 세척용액인 물, 아세톤, 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran)에 각각 4번씩 씻어낸 후, 110℃ 진공상태에서 4시간동안 건조하여, 주황색 침전물인 Azo-COP-3(Azo-covalent organic polymers-3)을 얻을 수 있었다 (Yield: 40%, 0.14g)(도 3)

[0070] **실시예 4: Azo-COP-1,2,3의 구조분석**

[0071] FTIR spectra, cross polarization magic angle spinning(CP/MAS) ^{13}C NMR 및 UV-visible spectroscopies를 이용하여 실시예 1내지 3에서 수득된 Azo-COP-1,2,3의 구조를 분석하였다. FTIR spectra를 이용한 구조 분석 결과, 도 4에 나타난 바와 같이, Azo-COP-1,2,3 모두 1610cm^{-1} 에서 C=C aromatic기, 1447cm^{-1} 와 1403cm^{-1} 에서 N=N기 및 1280cm^{-1} 에서 C-N기를 관찰할 수 있었다. 또한, cross polarization magic angle spinning(CP/MAS) ^{13}C NMR을 이용한 구조 분석한 결과, 도 5에 나타난 바와 같이, 150.2, 144.7, 129.5, 123.4, 54.9ppm에서 chemical shift를 확인할 수 있었다. UV-visible spectroscopies를 이용한 구조 분석 결과, 도 6에 나타난 바와 같이, UV(365nm)를 조사하였을때, Azo-COP-2에서 trans기가 cis기로 변환되는 360nm이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[0072] 이를 통해 질소 상극적 작용기로 합성한 Azo-COP-1,2,3이 질산기와 탄산기를 포함하고 있고, trans 구조에서 cis 구조로 변환되었다는 것을 알 수 있었다.

[0073] **실시예 5: Azo-COP-1,2,3의 고온에 대한 안정성 측정**

[0074] 실시예 1내지 3에서 제조된 Azo-COP-1,2,3의 온도에 따른 이산화탄소 선택도를 확인하기 위하여, static volumetric system(ASAP 2020, Micromeritics Inc.,USA)을 이용하여 273K, 298K 및 323K에서 질소에 대한 이산화탄소 선택도를 측정하였다. 측정 방법은 Henry's selectivity measure 및 Ideal adsorption solution theory(IAST)를 이용하였고, 그 결과를 표1에 나타내었다.

표 1

	CO2 adsorption at 1 bar, mg g ⁻¹			N2 adsorption at 1 bar, mg g ⁻¹			Selectivity, CO2/N2			
	273K	298K	323K	273K	298K	323K	Method	273K	298K	323K
Azo-COP-1	107.6	65.3	27.4	2.95	1.19	0.28	Henry	73.3	112.6	128.0
							IAST	63.7	96.56	171.3
Azo-COP-2	112.4	67.3	31.4	1.79	0.92	0.21	Henry	124.3	142.2	287.8
							IAST	109.5	130.6	288.1
Azo-COP-3	85.1	53.6	15.0	1.86	0.98	0.17	Henry	98.03	121.5	246.4
							IAST	78.56	95.9	163.4

[0076] 그 결과, 표 1 및 도 7에 나타난 바와 같이, Azo-COP-1의 질소에 대한 이산화탄소 선택도를 IAST법으로 측정 한 결과, 273K에서 63m²g⁻¹, 298K에서 96.56m²g⁻¹ 및 323K에서 171.3m²g⁻¹으로 측정되었고, Henry법으로 측정한 결과, 273K에서 73.3m²g⁻¹, 298K에서 112.6m²g⁻¹ 및 323K에서 128.0m²g⁻¹으로 측정되었다. 또한, Azo-COP-2의 질소에 대 한 이산화탄소 선택도를 IAST법으로 측정한 결과, 273K에서 109.5m²g⁻¹, 298K에서 130.6m²g⁻¹ 및 323K에서 288.1m²g⁻¹로 측정되었고, Henry법으로 측정한 결과, 273K에서 124.3m²g⁻¹, 298K에서 142.2m²g⁻¹ 및 323K에서 287.8m²g⁻¹으로 측정되었다. 또한, Azo-COP-3의 질소에 대한 이산화탄소 선택도를 IAST법으로 측정한 결과, 273K 에서 78.56m²g⁻¹, 298K에서 95.9m²g⁻¹ 및 323K에서 163.4m²g⁻¹로 측정되었고, Henry법으로 측정한 결과, 273K에서 98.03m²g⁻¹, 298K에서 121.5m²g⁻¹ 및 323K에서 163.4m²g⁻¹으로 측정되었다.

[0077] 이 결과로부터, Azo-COP-1,2,3은 323K에서 질소에 대한 이산화탄소의 선택도가 가장 큰 것으로 보아 고온에서 이산화탄소의 선택도가 저온에 비해 증가하는 것을 알 수 있었다.

[0078] 실시예 6: Azo-COP-1,2,3의 물에 대한 안정성 측정

[0079] 실시예 1내지 3에서 제조된 Azo-COP-1,2,3의 물에 대한 안정성을 확인하기 위하여, Brunauer-Emmett-Teller(BET) 및 static volumetric system (ASAP 2020, Micromeritics Inc.,USA)을 통하여 표면적과 이산화탄 소 흡착능을 측정하였다.

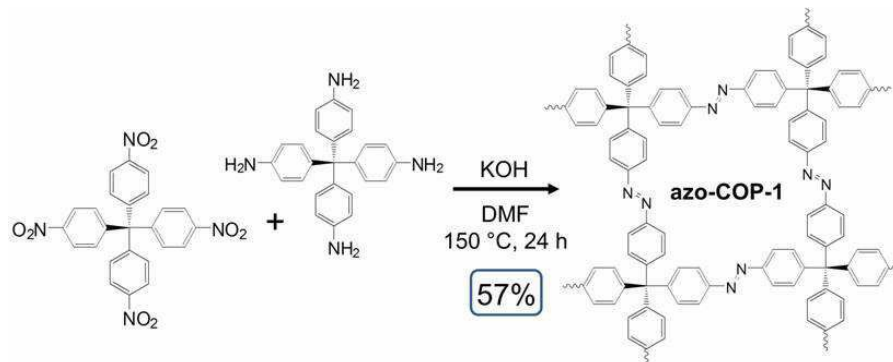
[0080] 100-200mg의 Azo-COP-1,2,3을 100℃물에 녹이고 1주일 후, 필터과정을 거쳐 100℃에서 24시간 건조하여 77K에 서 표면적을 측정하였고, 273K에서 이산화탄소 흡착능을 측정하였다. 그 결과, 도 8에 나타난 바와 같이, 물에 녹이기 전 Azo-COP-1,2,3의 표면적은 각각 609m²g⁻¹, 713m²g⁻¹, 6.2m²g⁻¹였고, 물에 녹인 후 표면적은 각각 624m²g⁻¹, 723m²g⁻¹, 5.1m²g⁻¹인 것을 확인할 수 있었다. 또한, 물에 녹이기 전 Azo-COP-1,2,3의 이산화탄소 흡착 능은 각각 106m²g⁻¹, 110m²g⁻¹, 87m²g⁻¹였고, 물에 녹인 후 이산화탄소 흡착능은 107m²g⁻¹, 110.5m²g⁻¹, 84.7m²g⁻¹인 것을 확인할 수 있었다.

[0081] 이 결과로 부터, Azo-COP-1,2,3을 물에 녹였을 때 표면적과 이산화탄소 흡착능은 물에 녹이기 전과 비교하여 뚜 렷한 차이가 없음을 알 수 있었다. 따라서, Azo-COP-1,2,3은 물에 대한 우수한 안정성을 확인할 수 있었다.

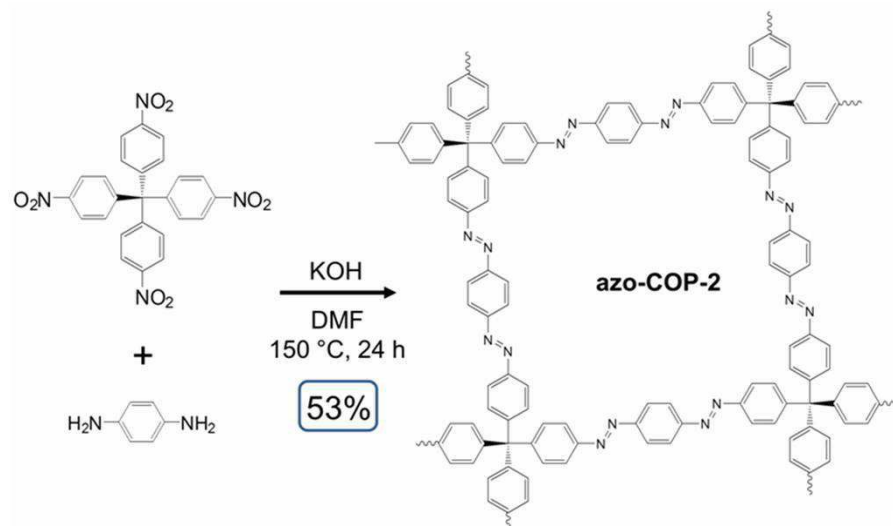
[0082] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이 러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의한 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항등과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

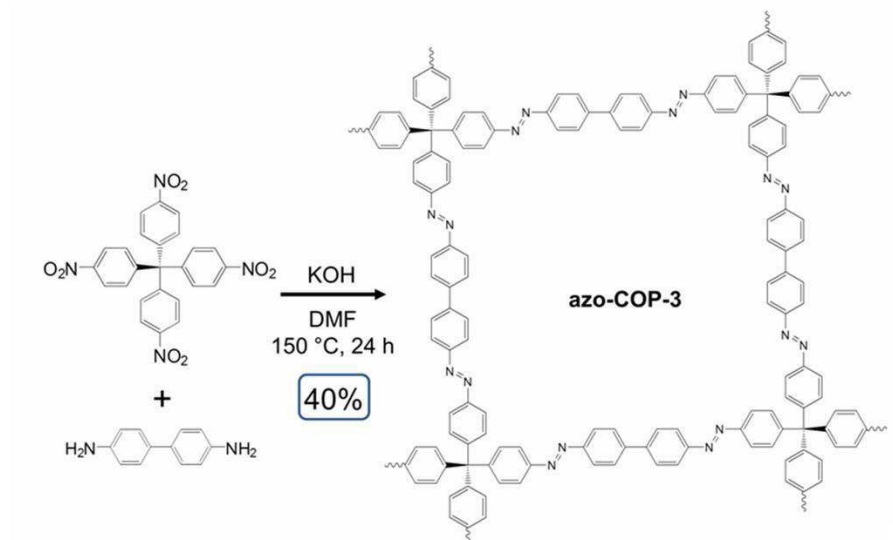
도면1



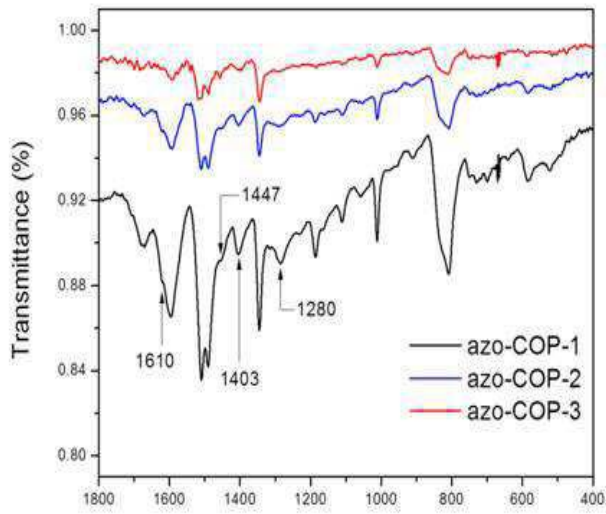
도면2



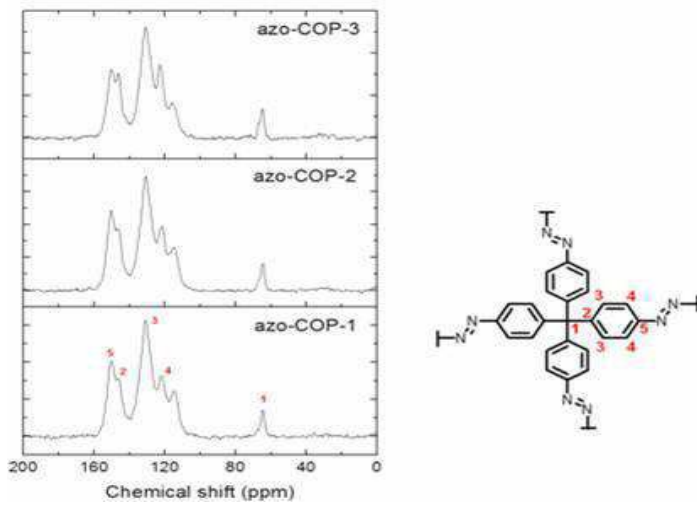
도면3



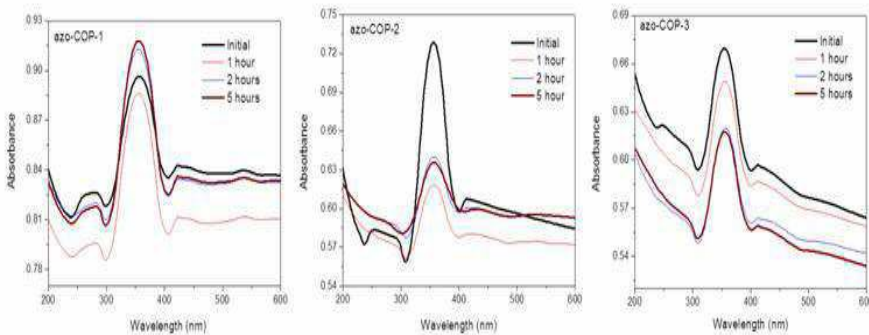
도면4



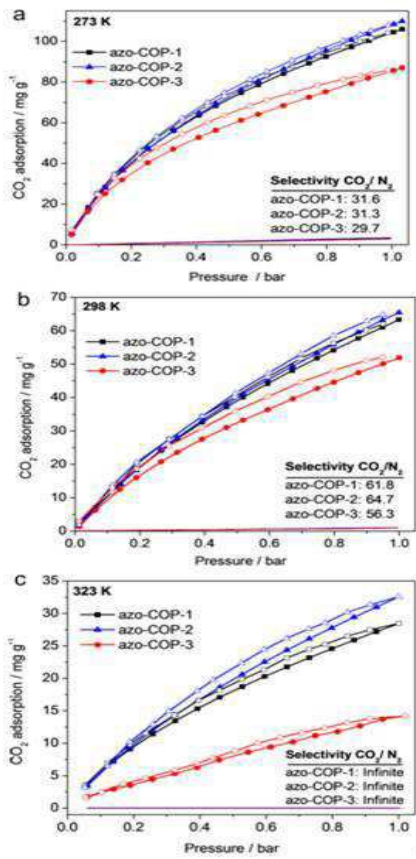
도면5



도면6



도면7



도면8

