

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0130840

(43) 공개일자 2019년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 7/00 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)

B01J 20/22 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07F 7/00 (2013.01)

B01D 53/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0055481

(22) 출원일자 2018년05월15일

심사청구일자 2018년05월15일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

최원영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이수찬

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 18 항

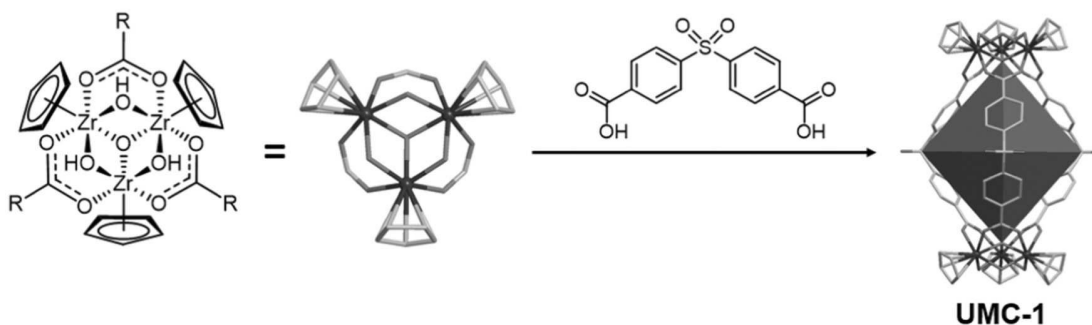
(54) 발명의 명칭 다공성 메탈로케이지 화합물 및 이의 제조방법

(57) 요약

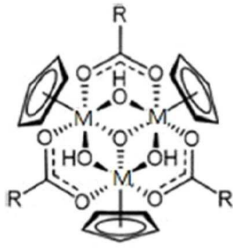
본 발명은 다공성 메탈로케이지(metallocage)화합물, 이의 제조방법, 이를 포함하는 흡착제에 관한 것으로, 상기 다공성 메탈로케이지 화합물은, 화학식 1로 표시되는 삼핵 금속 클러스터 구조 내부 케이지(inter cage), 바인딩 센터 및 상기 내부 케이지와 상기 바인딩 센터를 상호 연결하는 유기 링커를 포함한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



[화학식 1]



(상기 M은 삼핵 금속 클러스터를 형성하는 금속이고, 상기 R은 유기 리간드이다.)

(52) CPC특허분류

B01J 20/226 (2013.01)

B01J 20/28054 (2013.01)

B01D 2253/204 (2013.01)

B01D 2253/311 (2013.01)

B01D 2253/34 (2013.01)

B01D 2257/102 (2013.01)

B01D 2257/504 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345240017

부처명 교육부

연구관리전문기관 SECRET PROJECT

연구사업명 이공학개인지초연구지원

연구과제명 음성 푸아송 비를 갖는 극한 금속 유기 골격체

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31

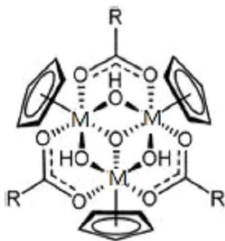
명세서

청구범위

청구항 1

화학식 1로 표시되는 삼핵 금속 클러스터 구조 내부 케이지(inter cage);
바인딩 센터; 및
상기 내부 케이지와 상기 바인딩 센터를 상호 연결하는 유기 링커;
를 포함하는,
다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물.

[화학식 1]



(상기 M은 삼핵 금속 클러스터를 형성하는 금속이고, 상기 R은 유기 리간드이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 화학식 1의 금속은,
알루미늄(Al), 크롬(Cr), 철(Fe), 하프늄(Hf), 망간(Mn), 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg)
및 지르코늄(Zr)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것인,
다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 바인딩 센터는,
상기 유기 링커에 의해서 상기 내부 케이지와 상호 연결되는 것인,
다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 바인딩 센터는,

하이드록시기(-OH)를 포함하는 것인,
다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 유기 링커는,
바나나 형태(banana-shaped) 형태인 것인,
다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 유기 링커는,
메틸렌기(-CH₂-), (술폰닐기(-SO₂) 또는 이 둘을 포함하는 것인,
다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 유기 링커는,
상기 내부 케이지와 상기 유기 리간드를 선형으로 연결(linear connection)하는 것인,
다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 유기 링커는,
상기 내부 케이지를 수소결합으로 가교 결합하는 것인,
다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물은,
0.1 nm 내지 1 nm 크기의 내부 기공을 갖는 것인,
다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물은,
크기가 1.5 nm 내지 10 nm 인 것인,
다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물은,
상기 유기 링커가 적도 방향으로 위치하는 2차원의 패킹 패턴(two-dimensional packing pattern)을 가지는 것인,
다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물.

청구항 12

제1항에 있어서,
상기 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물은,
천연가스를 선택적으로 흡착하는 것인,
다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물.

청구항 13

제12항에 있어서,
상기 천연가스는,
이산화탄소, 질소 또는 이 둘을 포함하는 것인,
다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물은,
유기 링커에 포함된 작용기를 이용하여, 상기 이산화탄소, 질소 또는 이 둘을 서로 다른 적도 방향으로 흡착하는 것인,
다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물.

청구항 15

제1항에 있어서,
다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물의 구조식은,
$$\{[\text{Cp}_3\text{Zr}_3\text{O}-(\mu_2\text{-OH})_3]_2(\text{SDB})_3\} \cdot \text{Cl}_2$$
 이고,

상기 H2SDB는, 4,4'-sulfonyldibenzoic acid이고, 상기 Cp는, 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl)인 것인,

다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물.

청구항 16

내부 케이지(inter cage)를 포함하는 화합물과 유기 링커를 용매 상에서 혼합하는 단계; 및

50 ° C 내지 100 ° C에서, 5 시간 내지 10 시간 동안 열처리 하는 단계;

를 포함하는,

다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 용매는,

극성 비양자성 용매인 것인,

다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물의 제조방법.

청구항 18

제1항에 따른 다공성 메탈로케이지(metallocage)화합물을 포함하는,

선택적 이산화탄소 흡착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 다공성 메탈로케이지 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 선택적 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구온난화 현상은 이상기후 발생, 해수면 상승 등 인류의 생존과 번영을 위협하는 자연 재해로 나타나고 있다. 기후 변화에 관한 정부간 협의체 IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)에서는 탄소가스 배출이 점점 증가하여 지구 온도를 상승시키고 있으며, 온도 상승이 5도 이상 올라갈 경우, 지구의 생명체 종수가 40% 이상 감소한다는 연구 결과를 제시하였다. 이러한 지구온난화 현상은 온실 가스 발생이 주된 원인으로, 특히, 온실 가스 발생량 중 80% 가량을 차지하는 이산화탄소를 저감하기 위한 연구와 노력이 전 세계적으로 이루어지고 있다.

[0003] 이러한 연구와 노력을 반영하여, CCS 기술(Carbon dioxide capture and storage technology) 중, 이산화탄소 포집기술은 전체비용의 70 ~ 80 %를 차지하는 핵심기술로서 급부상하고 있으며, 이는, 이산화탄소를 흡·탈착하여 이산화탄소를 분리해 내는 방법이다.

[0004] 최근에는 공정의 경제성, 흡착제의 제조원가, 투자규모 등의 지표를 기준으로 하여 이산화탄소 흡착량의 향상 및 안정화를 위해 고체 흡착제를 중심으로 한 흡착법이 고비표면적의 금속-유기골격 구조체(Metal-organic framework; MOF), 다공성 실리카, 제올라이트, 할로우 섬유, 알루미늄 및 다양한 탄소재료를 통해 활발하게 연구되고 있다[A.R. Mohamed et al., Renew. Sustain. Energy Rev. 16 (2012) 2599-2609; R. Gupta, et

al., Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 1438-1463]. 특히, 다공성 금속-유기 골격체(MOFs)는 기체 저장, 분리 공정, 이온 교환, 촉매 작용(catalysis), 센서 기술, 및 금속 나노입자의 제조에서 활용 가능한 용도로 인해서 많은 관심을 끌어들였다.

[0005] 고효율 이산화탄소 포집용 고체 흡착제에 있어서, 이산화탄소와 친화성이 높은 관능기를 표면에 도입하여 이산화탄소를 소재 내부로 유도하고 흡착 소재의 넓은 비표면적과 기공구조를 통해 이산화탄소를 선택적으로 고정화하는 기술이 중요하다. 이러한 기술은 그 반응이 가역적이며 소재의 구조제어를 통해 높은 포집 효율을 유도할 수 있어 많은 관심을 받고 있다.

[0006] 관련 선행기술로는 대한민국 공개특허 10-2012-0066118호(친환경적인 이산화탄소 흡착제 및 그 제조방법), 대한민국 등록특허 10-0725266호(이산화탄소 흡착종이, 그를 이용한 이산화탄소 흡착소자 및 그의 제조방법), 대한민국 등록특허 10-0898500호(아민 작용기를 갖는 흡착제 제조방법) 등이 있으나, 흡착법에서 대표적으로 사용되고 있는 탄소 소재는 아직 원천기술의 미확보 및 구조제어 기술의 미진에 따라 현재 상용화는 물론 기초물성 연구도 제대로 이루어지지 않고 있는 실정이다.

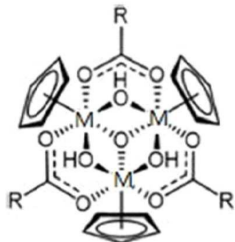
[0007] 상기와 같이, 획기적인 흡착제의 성능향상과 공정개발 등에 초점을 맞추어 연구가 활발하게 진행 중에 있으나, 대용량의 배기가스 이산화탄소를 회수·분리하는데 있어서 그 비용과 에너지 소모가 커서 경제성을 수반하는 혁신적인 기술의 개발이 절실히 필요하며, 선택적 기체 흡착 거동을 보이는 MOFs는 흔하지 않은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 화학식 1로 표시되는 삼핵 금속 클러스터 구조 내부 케이지(inter cage), 바인딩 센터 및 상기 내부 케이지와 상기 바인딩 센터를 상호 연결하는 유기 링커를 포함하는 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물을 제공하는 것이다.

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] (상기 M은 삼핵 금속 클러스터를 형성하는 금속이고, 상기 R은 유기 리간드이다.)

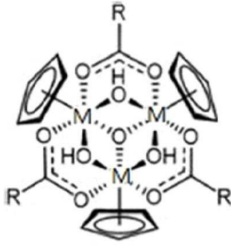
[0012] 보다 구체적으로, 상기 다공성 메탈로케이지 화합물은, 선택적 이산화탄소의 포집을 위해 특정 작용기 및 특정 구조를 링커로 갖는 다공성 케이지 구조의 화합물을 제공할 수 있다.

[0013] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 메탈로케이지(metallocage)화합물은, 화학식 1로 표시되는 삼핵 금속 클러스터 구조 내부 케이지(inter cage), 바인딩 센터 및 상기 내부 케이지와 상기 바인딩 센터를 상호 연결하는 유기 링커를 포함한다.

[0015] [화학식 1]



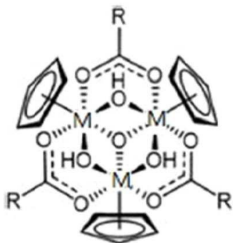
- [0016]
- [0017] (상기 M은 삼핵 금속 클러스터를 형성하는 금속이고, 상기 R은 유기 리간드이다.)
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화학식 1의 금속은, 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 철(Fe), 하프늄(Hf), 망간(Mn), 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 및 지르코늄(Zr)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 바인딩 센터는, 상기 유기 링커에 의해서 상기 내부 케이지와 상호 연결되는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 바인딩 센터는, 하이드록시기(-OH)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기 링커는, 바나나 형태(banana-shaped) 형태인 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기 링커는, 메틸렌기(-CH₂-), 술폰닐기(-SO₂) 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기 링커는, 상기 내부 케이지와 상기 유기 리간드를 선형으로 연결(linear connection)하는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기 링커는, 상기 내부 케이지를 수소결합으로 가교 결합하는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물은, 0.1nm 내지 1 nm 크기의 내부 기공을 갖는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물은, 크기가 1.5 nm 내지 10 nm 인 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물은, 상기 유기 링커가 적도 방향으로 위치하는 2차원의 패킹 패턴(two-dimensional packing pattern)을 가지는 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물은, 천연가스를 선택적으로 흡착하는 것일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 천연가스는, 이산화탄소, 질소 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물은, 상기 유기 링커에 포함된 작용기를 이용하여, 상기 이산화탄소, 질소 또는 이 둘을 서로 다른 적도 방향으로 흡착하는 것일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따라, 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물의 구조식은, {[Cp₃Zr₃O-(μ₂-OH)₃]₂(SDB)₃}·Cl₂ 이고, 상기 H₂SDB는, 4,4'-술폰닐디벤조산(sulfonyldibenzoic acid)이고, 상기 Cp는, 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl)인 것일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 측면의 일 실시예에 따른, 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물의 제조방법은, 내부 케이지(inter cage)를 포함하는 화합물과 유기 링커를 용매 상에서 혼합하는 단계 및 50 ° C 내지 100 ° C에서, 5 시간 내지 10 시간 동안 열처리 하는 단계를 포함한다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매는, 극성 비양자성 용매인 것일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 또 다른 측면의 일 실시예에 따른, 선택적 이산화탄소 흡착제는, 상기 일 실시예에 따른 다공성 메탈

로케이지(metallocage)화합물을 포함한다.

발명의 효과

[0035] 본 발명은, 화학식 1로 표시되는 삼핵 금속 클러스터 구조 내부 케이지(inter cage), 바인딩 센터 및 상기 내부 케이지와 상기 바인딩 센터를 상호 연결하는 유기 링커를 포함하는 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물을 제공할 수 있다.

[0036] [화학식 1]



[0037]

[0038] (상기 M은 삼핵 금속 클러스터를 형성하는 금속이고, 상기 R은 유기 리간드이다.)

[0039] 보다 구체적으로는, 특정 금속을 포함하는 금속핵과 리간드의 결합에 의하여, Zr6L3 타입의 메탈로케이지 화합물을 합성하고, 질소기체보다 우수하게 흡착되는 선택적 이산화탄소 흡착제를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 메탈로케이지 화합물의 합성 과정이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 메탈로케이지 화합물의 일 구성요소인 유기 링커의 구조를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 메탈로케이지 화합물의 정사면체 구조 패킹 패턴을 나타낸 그림이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 링커의 ^1H NMR스펙트럼을 나타낸 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 링커의 ESI-MS 피크값 및 주요 2가 이온의 피크값을 확대한 결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른, 유기 링커의 파우더 XRD의 결과이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른, 유기 링커의 공극 크기 분포를 보여주는 비대칭 밀도함수 이론(NLDFT)모델 값이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른, 유기 링커의 273 K and 298 K에서 이산화탄소 및 질소 기체의 흡착량 결과이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른, 유기 링커의 298 K, CO_2/N_2 선택비 값이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른, 유기 링커와 이산화탄소의 흡착 사이트를 시뮬레이션 한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[0042] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는

이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0043] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 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 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

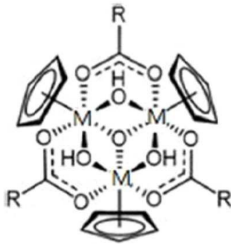
[0044] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0045] 구성 요소(element) 또는 층이 다른 요소 또는 층 "상에(on)", "에 연결된(connected to)", 또는 "에 결합된(coupled to)" 것으로서 나타낼 때, 이것이 직접적으로 다른 구성 요소 또는 층에 있을 수 있거나, 연결될 수 있거나 결합될 수 있거나 또는 간접 구성 요소 또는 층(intervening elements and layer)이 존재할 수 있는 것으로 이해될 수 있다.

[0046] 이하, 본 발명의 다공성 메탈로케이지(metallocage)화합물 및 이의 제조방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 메탈로케이지(metallocage)화합물은, 화학식 1로 표시되는 삼핵 금속 클러스터 구조 내부 케이지(inter cage), 바인딩 센터 및 상기 내부 케이지와 상기 바인딩 센터를 상호 연결하는 유기 링커를 포함한다.

[0049] [화학식 1]



[0050]

[0051] (상기 M은 삼핵 금속 클러스터를 형성하는 금속이고, 상기 R은 유기 리간드이다.)

[0052] 일 측에 따를 때, 상기 다공성 메탈로케이지(metallocage)화합물은, 금속 양이온(이하, 중심 금속)을 중심으로, 리간드가 복수개 감싸고 있는 주머니 구조의 착화합물을 의미하며, 중심 금속과 리간드의 결합으로 안정된 구조이고, 상기 중심 금속과 상기 리간드의 엇갈린 형태 또는 포개진 형태의 구조일 수 있다.

[0053] 일 측에 따를 때, 상기 다공성 메탈로케이지 화합물은, 상기 중심 금속이 유기 리간드와 결합하여 형성된 다공성 케이지 구조의 고분자 화합물로 정의될 수 있으며, 골격 구조 내에 유기물 또는 무기물을 포함할 수 있고, 분자 크기 또는 나노 크기의 세공 구조를 포함하는 결정성 화합물을 의미할 수 있다.

[0054] 일 측에 따를 때, 상기 다공성 메탈로케이지 화합물은, 상기와 같은 케이지 구조를 포함하는 화합물로서, 내부에 기공 또는 세공을 포함하고, 이를 감싸는 유기링커로 연결된 내부 케이지 골격을 갖는 구조일 수 있으며, 상기 내부 케이지에 금속 및 이를 연결하는 유기 리간드를 포함하는 바, 유기 금속 캡슐로 정의될 수 있다.

[0055] 일 측에 따를 때, 상기 다공성 메탈로케이지 화합물은, 광범위한 의미의 용어로서 다공성 배위 고분자 (Porous Coordination Polymers)에 포함될 수 있으며, 금속 유기 골격체(Metal-Organic Framework, MOFs)로 불릴 수 있다.

[0056] 일 측에 따를 때, 상기 다공성 메탈로케이지 화합물은, 고표면적을 가지며 분자 크기 또는 나노 크기의 세공 또는 기공을 갖기 때문에 흡착제, 기체 저장, 센서, 멤브레인, 기능성 박막, 촉매 및 촉매 담체 등에 사용될 수 있으며, 바람직하게는, 세공을 이용하여 분자 크기에 따라 특정 분자들을 분리하는데 사용될 수 있다.

- [0057] 일 측에 따를 때, 상기 다공성 메탈로케이지 화합물은, 종래의 MOF와 달리, 메탄올 DMSO 등의 유기용매에 녹는 성질이 있으며, 이를 이용하여 효과적인 멤브레인 기능성 박막 생성능력을 나타낼 수 있다.
- [0058] 일 측에 따를 때, 상기 다공성 메탈로케이지 화합물은, 금속 이온 또는 금속 이온을 포함하는 클러스터가 유기 리간드와의 배위 결합에 의하여 형성된 다공성 소재일 수 있다.
- [0059] 일 측에 따를 때, 상기 금속 이온을 포함하는 클러스터는 내부 케이지일 수 있다. 상기 내부 케이지는, 내부 케이지 그 자체, 내부 케이지 화합물일 수 있으며, 상기 내부 케이지 화합물은, 내부 케이지를 포함 또는 구성하는 화합물일 수 있다.
- [0060] 일 측에 따를 때, 상기 다공성 메탈로케이지 화합물은, Zr(IV)-based M_6L_3 구조일 수 있다.
- [0061] 일 측에 따를 때, 상기 내부 케이지는, 삼핵 클러스터 구조인 것을 의미하며, 상기 삼핵 클러스터 구조는, 금속 양이온이 케이지 구조 화합물의 내부 중심을 형성하는 것일 수 있다.
- [0062] 일 측에 따를 때, 상기 바인딩 센터는, 분리 흡착하는 기체, 바람직하게는 이산화탄소가 결합되는 자리를 의미하며, 다공성 메탈로케이지 화합물의 케이지 내부에 포함될 수 있으며, 종래의 유기-금속 다면체(Metal Organic Polyhedra, MOP)의 세공이 흡착된 기체를 분리하는 과정에서 연약해지는 것을 개선시킨 오픈형 센터일 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화학식 1의 금속은, 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 철(Fe), 하프늄(Hf), 망간(Mn), 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 및 지르코늄(Zr)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것일 수 있다. 이 때, 선택되는 금속에 따라 구현되는 효과는 상이하게 구현될 수 있다.
- [0065] 일 측에 따를 때, 상기 화학식 1의 금속은, 바람직하게는 4족 금속 원소인 지르코늄, 하프늄 또는 타이타늄일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 지르코늄일 수 있다.
- [0066] 일 측에 따를 때, 상기 화학식1의 금속 이온과 유기 리간드(화학식1의 R)의 배위 결합은, 기존의 3족 금속 이온과 유기 리간드간의 배위결합에 비하여 화학적 결합력이 강할 수 있다.
- [0067] 일 측에 따를 때, 상기 유기 리간드로 작용할 수 있는 유기화합물은, 벤젠디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 비페닐디카르복실산, 아조벤젠디카르복실산, 아조벤젠 테트라카르복실산, 1,3,5-트리스(4-카르복시페닐)벤젠, 벤젠트리카르복실산, 벤젠테트라카르복실산, 나프탈렌트리카르복실산, 푸마르산, 뮌콘산, 헥산디오산, 헵탄디오산, 및 시클로헥실디카르복실산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0068] 일 측에 따를 때, 상기 유기 리간드로 작용할 수 있는 유기화합물은, 카르복실산 치환기 이외에, 아민기(NH_2), 니트로기(NO_3), 히드록시기(OH), 할로젠기(X), 술폰산기(SO_3H)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 바인딩 센터는, 상기 유기 링커에 의해서 상기 내부 케이지와 상호 연결되는 것일 수 있다.
- [0071] 일 측에 따를 때, 상기 바인딩 센터는, 포집하고자 하는 기체를 선택적으로 흡착하기 위한 결합 site일 수 있으며, 내부 케이지를 구성하는 화합물과 유기 링커의 합성에 의해서 각각 다른 특정 방향으로 위치하여, 흡착하고자 하는 기체와 결합하는 작용기(이하, 시너지 작용기)가 돌출된 형태일 수 있다.
- [0072] 일 측에 따를 때, 상기 바인딩 센터는, 특정 형태의 유기 링커에 의하여, 내부 케이지를 구성하는 화합물과 강하게 결합하여, 내부에 기공을 포함하는 다공성 구조의 모서리에 위치할 수 있다.
- [0073] 일 측에 따를 때, 상기 다공성 구조의 모서리는, 서로 다른 적도 방향일 수 있다.
- [0075] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 바인딩 센터는, 하이드록시기(-OH)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0076] 일 측에 따를 때, 상기 바인딩 센터는 상기 화학식 1의 삼핵 금속 클러스터를 형성하는 금속인 M과 또 다른 위치의 M의 사이에 위치하는 것일 수 있다.
- [0077] 일 측에 따를 때, 상기 하이드록시기는 내부 케이지를 구성하는 화합물과 유기 링커의 합성에 의해서 포집하고

자 하는 기체를 선택적으로 흡착하기 위해 형성된 것일 수 있다.

- [0078] 일 측에 따를 때, 상기 히드록시기는, 클러스터 구조의 내부 금속, 바람직하게는 지르코늄을 브뤼스테드 산으로 작용하게 하여 이산화탄소와 강하게 결합시키게 할 수 있다.
- [0080] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기 링커는, 마나나 형태(banana-shaped) 형태인 것일 수 있다.
- [0081] 일 측에 따를 때, 상기 유기 링커는, 3핵 금속 클러스터 구조의 내부 케이지 화합물을 마주보는 방향에 위치하게 하고, 상기 양 극에 위치한 3핵 금속 클러스터 구조의 내부 케이지 구조의 가운데에 유기 링커를 위치하게 하여, 2 개 이상의 내부 케이지 화합물을 1개의 유기 링커를 통해 2 다리 이상에 걸쳐 연결시킨 것일 수 있다.
- [0082] 일 측에 따를 때, 상기 유기 링커는, 하기의 도2를 참조할 때, 1개의 유기 링커가 서로 마주 보는 양 극의 2개 이상의 내부 케이지 화합물을 연결하여, 상기 내부 케이지 화합물 내부에 기공을 형성하되, 유기 링커를 브릿지로 연결한 마나나 송이와 같은 형태일 수 있다.
- [0084] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기 링커는, 메틸렌기($-CH_2-$), 술폰닐기($-SO_2$) 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0085] 일 측에 따를 때, 상기 유기 링커는, 상기 내부 케이지 화합물을 연결하여, 바인딩 센터를 형성하는 것으로, 메틸렌기($-CH_2-$), 술폰닐기($-SO_2$) 또는 이 둘을 포함하여, 상기 바인딩 센터에 메틸렌기($-CH_2-$), 술폰닐기($-SO_2$) 또는 이 둘을 노출시킬 수 있다.
- [0086] 일 측에 따를 때, 상기 술폰닐기는, 이산화탄소와 선택적으로 결합시킬 수 있는 강력한 바인딩 센터를 형성할 수 있고, 내부 케이지 화합물의 내부 결합력을 강화시킬 수 있다.
- [0087] 일 측에 따를 때, 상기 유기 링커의 메틸렌기($-CH_2-$), 술폰닐기($-SO_2$) 또는 이 둘을 포함하는 작용기는 질소 기체를 상회하는 이산화탄소를 흡착량에 최적화된 시너지 작용기일 수 있다.
- [0088] 일 측에 따를 때, 상기 유기 링커는 가장 바람직하게 술폰닐기를 시너지 작용기로 포함하는 것일 수 있으며, 상기 술폰닐기는 이산화탄소의 산소를 내부 케이지 화합물의 유기 리간드 구조의 탄소 및 수소와 가깝게 연결할 수 있다.
- [0089] 일 측에 따를 때, 상기 술폰닐기에 의한 연결은, $C \cdots O=S$ 또는 $C-H \cdots O=S$ 결합일 수 있다.
- [0091] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기 링커는, 상기 내부 케이지와 상기 유기 리간드를 선형으로 연결(linear connection)하는 것일 수 있다.
- [0092] 일 측에 따를 때, 상기 유기 링커가, 상기 3핵 금속 클러스터 구조의 내부 케이지 화합물과 내부의 유기 리간드를 선형으로 연결하여 최상의 조립을 나타낼 수 있다.
- [0093] 일 측에 따를 때, 상기 선형 연결은, 유기 링커에 의해서, 바람직하게는 상기 내부 케이지 화합물의 금속과 유기 리간드간의 연결일 수 있다.
- [0095] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기 링커는, 상기 내부 케이지를 수소결합으로 가교 결합하는 것일 수 있다.
- [0096] 일 측에 따를 때, 상기 수소 결합은, 바람직하게는, 상기 유기 링커의 히드록시기(μ_2-OH)와 상기 3핵 금속 클러스터 구조의 내부 케이지($Cl(OH \cdots Cl \cdots HO)$)의 결합일 수 있다.
- [0097] 일 측에 따를 때, 상기 수소 결합에 의해서, 내부 케이지 화합물의 케이지를 유지하고, 상기 내부 케이지 화합물의 프레임 워크 전하의 균형을 유지할 수 있다.
- [0099] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물은, 0.1nm 내지 1 nm 크기의 내부

기공을 갖는 것일 수 있다.

- [0100] 일 측에 따를 때, 상기 유기 링커에 의해 조립된 다공성 메탈로케이지 화합물은 바람직하게는, 0.4 nm 내지 0.8 nm의 내부 기공을 가질 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.6 nm 내지 0.7nm 일 수 있다.
- [0101] 일 측에 따를 때, 상기 수치 범위의 내부 기공은, 다공성 메탈로케이지 화합물의 기공의 표면적을 넓혀서 다양한 분야에서 흡착 용도로 이용할 수 있다.
- [0103] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물은, 크기가 1.5 nm 내지 10 nm 인 것일 수 있다.
- [0104] 일 측에 따를 때, 상기 유기 링커에 의해 조립된 다공성 메탈로케이지 화합물의 크기는, 바람직하게는, 1.5 nm 내지 3nm일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 1.6 nm 내지 2nm 일 수 있다.
- [0105] 일 측에 따를 때, 상기 수치 범위의 다공성 메탈로케이지 화합물은, 상기 다공성 메탈로케이지 화합물의 크기 대비 큰 표면적의 내부 기공을 포함할 수 있어서, 다공성 메탈로케이지 화합물 소량으로도 흡착효과를 최대로 개선시킬 수 있다.
- [0107] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물은, 상기 유기 링커가 적도 방향으로 위치하는 2차원의 패킹 패턴(two-dimensional packing pattern)을 가지는 것일 수 있다.
- [0108] 일 측에 따를 때, 상기 다공성 메탈로케이지 화합물은, 내부 케이지 화합물을 서로 마주보는 방향으로 배치하되, 양 극의 내부 케이지 화합물을 연결하는 유기 링커를, 서로 다른 2차원 방향의 적도 방향으로 배치한 것일 수 있다. 하기의 도3을 참조할 때, 3핵 금속 클러스터 구조의 내부 케이지 화합물을 구성하는 요소 가운데 클로라이드 이온과 수소는 표기하지 않았다.
- [0110] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물은, 천연가스를 선택적으로 흡착하는 것일 수 있다. 본 명세서에서, 상기 천연가스는 석유를 추출하는 과정에서 발생하는 천연가스를 의미하는 것이 아닌, 기체 상태의 유기화합물을 의미하는 것으로서, 작용기에 의해서 흡착될 수 있는 유해한 기체이면 특별히 제한되지 않는다.
- [0112] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 천연가스는, 이산화탄소, 질소 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0113] 일 측에 따를 때, 상기 천연가스는 바람직하게는 이산화탄소, 질소 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 이산화탄소일 수 있다.
- [0115] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물은, 상기 유기 링커에 포함된 작용기를 이용하여, 상기 이산화탄소, 질소 또는 이 둘을 서로 다른 적도 방향으로 흡착하는 것일 수 있다.
- [0116] 일 측에 따를 때, 상기 이산화탄소, 질소 또는 이 둘의 기체는, 상기 유기 링커의 술폰닐기, 히드록시기 또는 이 둘 모두에 의해 상기 바인딩 센터에 결합될 수 있으며, 상기 바인딩 센터는 전술한 바와 같이, 서로 다른 적도 방향일 수 있으며, 이에 따라 포집된 이산화탄소, 질소 또는 이 둘은 서로 다른 적도 방향에 흡착될 수 있다.
- [0118] 본 발명의 일 실시예에 따라, 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물의 구조식은, $\{[\text{Cp}_3\text{Zr}_3\text{O}-(\mu_2\text{-OH})_3]_2(\text{SDB})_3\} \cdot \text{Cl}_2$ 이고, 상기 H_2SDB 는, 4,4'-술폰닐디벤조산(sulfonyldibenzoic acid)이고, 상기 Cp는, 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl)인 것일 수 있다.
- [0119] 일 측에 따를 때, 상기 다공성 메탈로케이지 화합물은 다공성 MOF로서, $\{[\text{Cp}_3\text{Zr}_3\text{O}-(\mu_2\text{-OH})_3]_2(\text{SDB})_3\} \cdot \text{Cl}_2$ 구조를

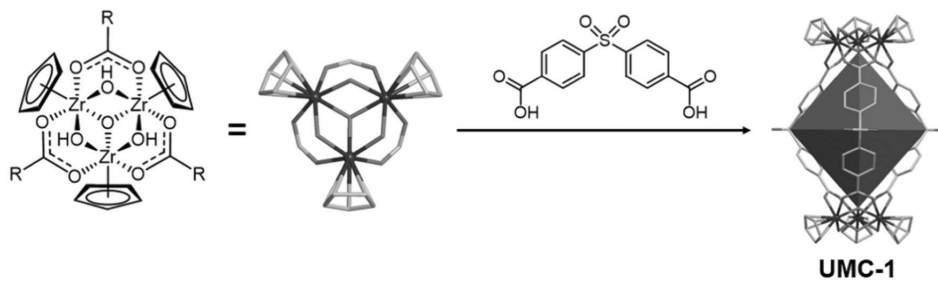
의미하며, 상기 MOF는 코콘 유사(cocoon-like) 구조를 보이는데, 이는MOFs에서는 드문 경우일 수 있다.

- [0120] 일 측에 따를 때, 상기 코콘 유사 구조는, 내부의 기공을 포함하는 고치 형태를 의미할 수 있다.
- [0121] 일 측에 따를 때, 상기 다공성 메탈로 케이지의 분리된 기체는 질소 기체와 대비하여 이산화탄소, 산소 및 탄소 기체를 선택적으로 흡착할 수 있으며, 특히 이산화탄소 기체의 밀도는 극히 현저하게 높을 수 있다.
- [0123] 본 발명의 또 다른 측면의 일 실시예에 따른, 다공성 메탈로케이지(metallocage) 화합물의 제조방법은, 내부 케이지(inter cage)를 포함하는 화합물과 유기 링커를 용매 상에서 혼합하는 단계 및 50 ° C 내지 100 ° C에서, 5 시간 내지 10 시간 동안 열처리 하는 단계를 포함한다.
- [0124] 일 측에 따를 때, 상기 내부 케이지를 포함하는 화합물은 바람직하게는 지르코늄을 중심 금속으로 하는 3핵 금속 클러스터 구조일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 $ZrCp_2Cl_2$ 를 포함할 수 있다.
- [0125] 일 측에 따를 때, 상기 온도 및 시간내의 열처리 단계는, 상기 내부 케이지를 포함하는 화합물의 배위 결합이 끊어지지 않는 범위 내에서 유기 링커와 강력한 바인딩 센터를 형성할 수 있는 범위의 조건일 수 있다.
- [0126] 일 측에 따를 때, 상기 다공성 메탈로케이지 화합물은 극성 용매에서 용해성을 가지는 것일 수 있다.
- [0128] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매는, 극성 비양자성 용매인 것일 수 있다.
- [0129] 일 측에 따를 때, 상기 비양자성 용매는 바람직하게는, N,N-디메틸포름아마이드(DMF), DMSO, 증류수 및 메탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 디메틸포름아마이드(DMF, 증류수 및 메탄올의 혼합물일 수 있다.
- [0131] 본 발명의 또 다른 측면의 일 실시예에 따른, 선택적 이산화탄소 흡착제는, 상기 일 실시예에 따른 다공성 메탈로케이지(metallocage)화합물을 포함한다.
- [0133] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0134] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0136] 실시예 . 다공성 메탈로케이지 화합물(UMC-1)
- [0138] Bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride ($ZrCp_2Cl_2$, Alfa Aesar社) 17.5 mg, 0.06 mmol와 H_2SDB (Sigma-Aldrich 社) 9.2 mg, 0.03 mmol를 N,N-dimethylformamide(DMF, DAEJUNG社) 1 mL, 증류수 4방울 및 메탄올 2방울에 혼합하였다.
- [0139] 그 후, 3분정도 소니케이션한 후, 깨끗이 여과한 용액을, 60 ° C에서 8시간동안 반응시켜 코콘-유사 구조의 투명한 결정성 메탈로케이지화합물(UMC-1)을 수득하였다.
- [0140] 수득한 결정은, Pohang Accelerator Laboratory의 P2₁ Space 에서 단결정화 한 것이다.
- [0142] 비교예 . UMC-2의 제조
- [0143] 상기 실시예와 동일한 조건에서 실험하되, 유기 링커의 술폰닐기의 작용 효과를 비교하기 위하여, 메틸렌 작용기를 갖는 링커로서, H_2MDB (Matrix Scientific社) 7.7 mg, 0.03 mmol를 사용하였다.

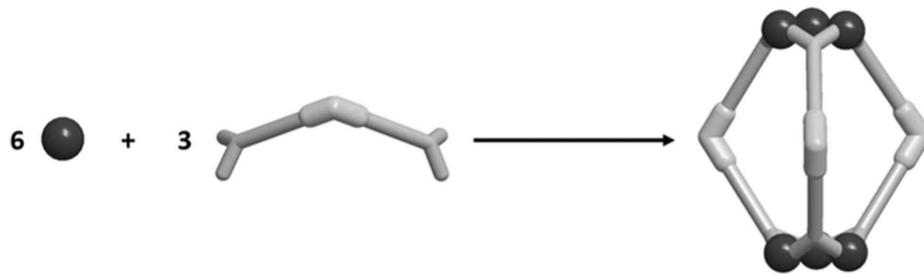
- [0144] 그 결과, $\{[\text{Cp}_3\text{Zr}_3\mu_3\text{-O}(\mu_2\text{-OH})_3]_2(\text{MDB})_3\} \cdot \text{Cl}_2$ (UMC-2) 구조의 다공성 메탈로케이지 화합물을 수득하였다.
- [0146] 도4는, 상기 실시예에 따라 수득한 실시예 및 비교예 화합물의 ^1H NMR 및 ESI-MS Spectra를 측정된 것으로, 400 MHz Agilent Fourier transform NMR 조건 및 Synapt G2의 MS 기계를 이용하여 측정하였다.
- [0148] 도 5는, 상기 실시예에 따라 수득한 UMC-1의 파우더 XRD에 관한 값으로, 상기 그래프에 따를 때 UMC-1의 결정화도가 유지되는 것을 확인하였으며, 비국소 밀도 함수 이론(NLDFT)이론 모델을 사용하여 계산된 내부 기공의 크기 분포 및 이에 따라 흡착된 질소 기체의 흡착도를 보여주는 것이다.
- [0150] 도 6는, 상기 실시예에 따라 수득한 화합물의 기체 흡수도를 측정된 것으로, Micromeritics ASAP 2020를 이용하여, 아세톤에서 2일간 4시간씩 1사이클로 측정하였다. 교환된 샘플은 12시간동안 90 ° C에서 활성화되었으며, 각각 77, 273 및 298K 에서 질소기체와 이산화탄소 기체의 흡수도를 측정하였다.
- [0152] 도 7은, GCMC 시뮬레이션에 따른 바인딩 센터를 나타낸 것으로, GCMC 시뮬레이션 및 DFT 최적화를 통해 상기 실시예에 따라 제조된 UMC-1의 이산화탄소 흡착센터로서 SITE I이 가장 높은 결합에너지를 가지는 것을 확인하였다. 또한 SITE III은 가장 낮은 결합 에너지를 갖는 것을 확인하였으며, 이와 같은 차이는 저압에서 고압으로 진행됨에 따라 서로 다른 결합 위치를 갖는 흡착 부위를 확인한 것으로, 근접 접촉 거리는 흰색 점선으로 표시하였다.
- [0153] 이 때, 상기 GCMC는 컴퓨터 시뮬레이션으로서, 수득한 단결정 XRD 인 UMC-1을 Grand Canonical Monte Carlo와 밀도를 이용한 DFT를 이용하여 케이지 구조 내부에서 이산화탄소의 결합위치를 시뮬레이팅한 것이다.
- [0155] 실시예에 따라 제조된 다공성 메탈로케이지 화합물 UMC-1은, 영구적인 다공성과 질소 대비 이산화탄소에 대한 높은 흡착 선택성을 보여주며, 기존의 메탈로케이지 화합물(UMC-2) 및 MOPs보다 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0156] 상기 실시예에 따라 제조된 다공성 메탈로케이지 화합물의 높은 흡착 선택성에 기반해 탄소 베이스 흡착제의 모델 물질이 될 것을 기대할 수 있으며, 결정성 및 다공성은 유기 링커의 연결 (bridging) 기능의 작용기 선택에 따라 상이하게 바뀔 수 있음을 확인하였다.
- [0157] 특히, 상기 실시예에 따라 제조된 다공성 메탈로케이지 화합물은 고체 상태에서도 히드록시기 및 술포닐기의 작용기가 바인딩 센터와 견고하게 결합하는 것을 확인하였다.
- [0159] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0160] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

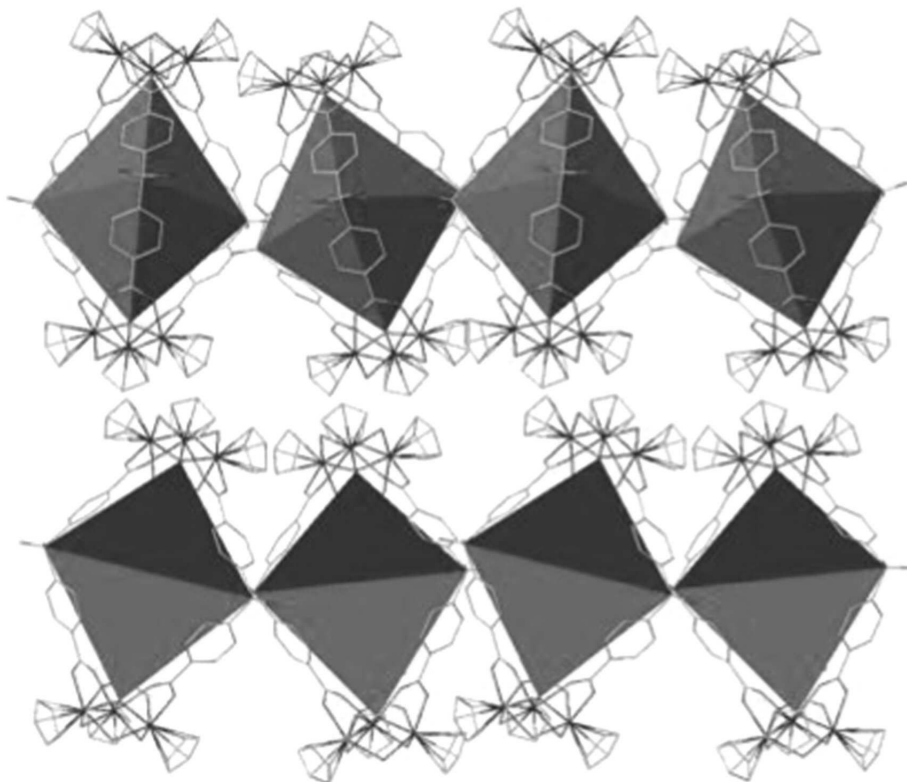
도면1



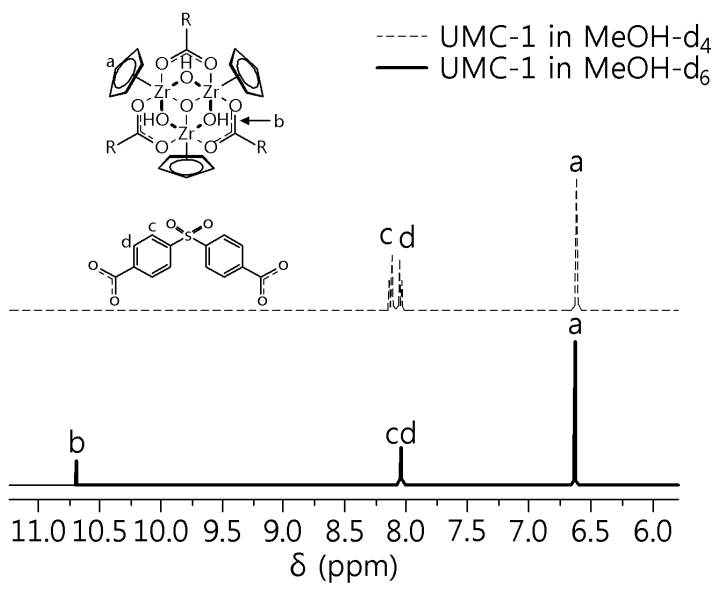
도면2



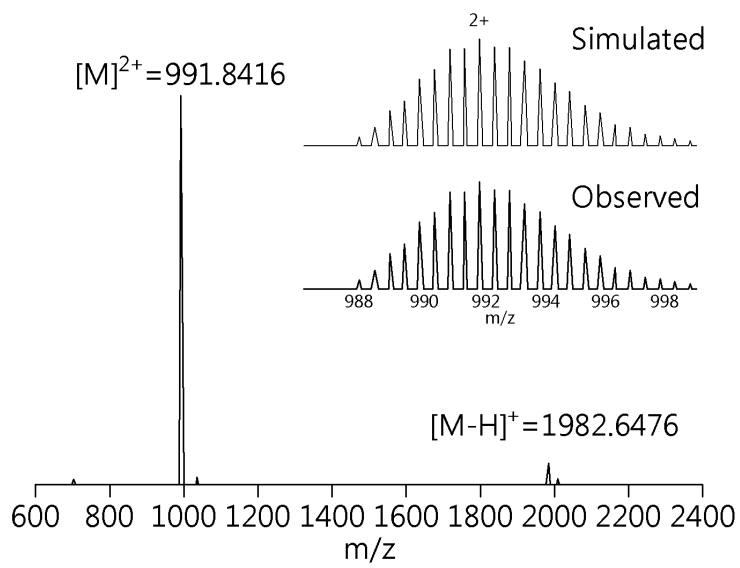
도면3



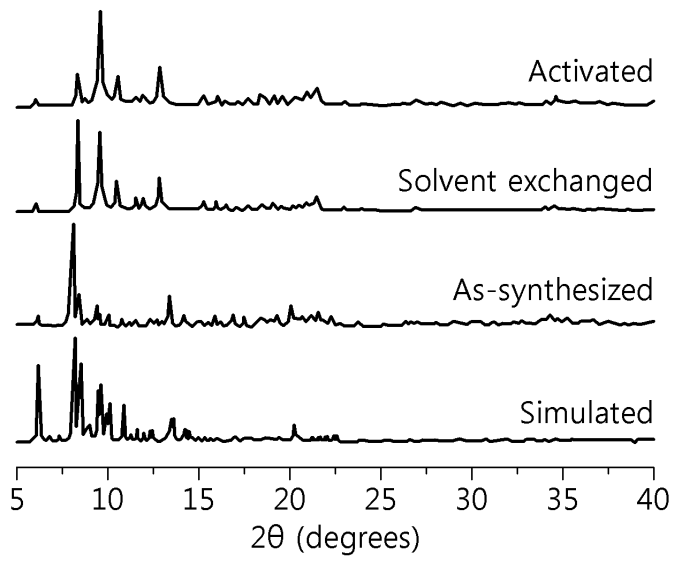
도면4



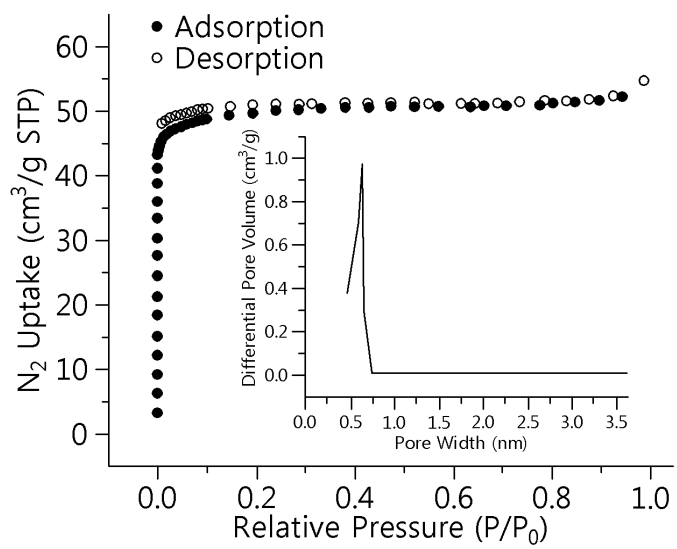
도면5



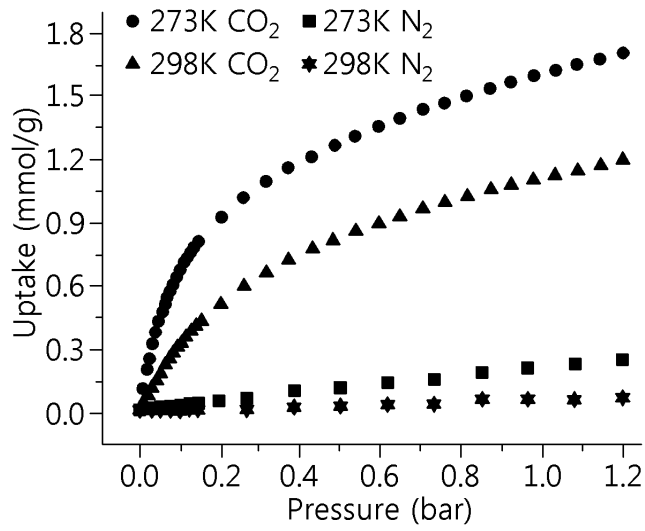
도면6



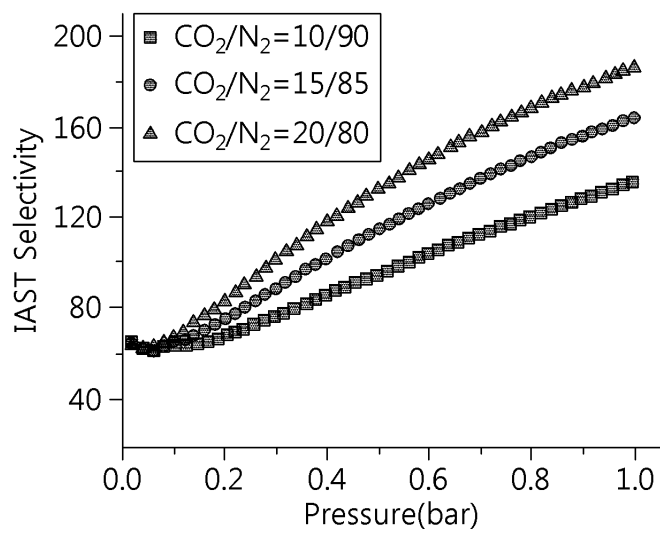
도면7



도면8



도면9



도면10

