(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월16일
(11) 등록번호 10-2156531
(24) 등록일자 2020년09월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/06 (2006.01) *C08G 73/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/065 (2013.01)
B01J 27/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0046158
(22) 출원일자 2019년04월19일
심사청구일자 2019년04월19일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020180069398 A*
J. MATER. CHEM., VOL.22, PP.13956-13964
CN105017529 A
JP2017155120 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
백종범
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
유수영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
김종선, 이형석

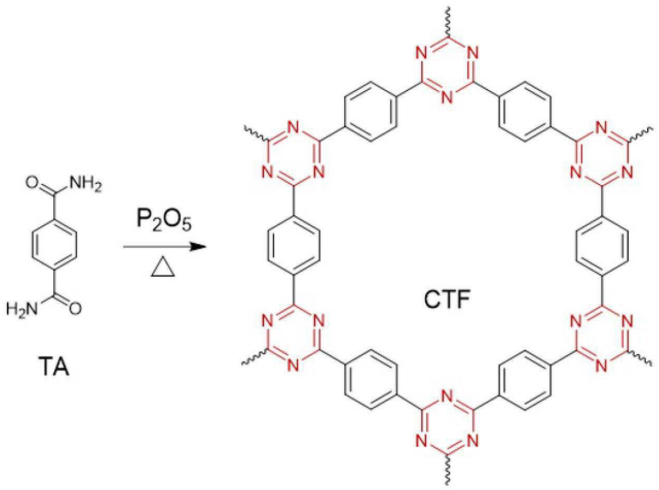
전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 **공유결합성 트리아진 구조체의 제조방법 및 그 방법에 따라 제조된 공유결합성 트리아진 구조체**

(57) 요 약

본 명세서는 CTF의 제조방법 및 그 방법에 따라 제조된 CTF를 개시한다. 상기 CTF의 제조방법은 전구체 및 오산화인(P_2O_5) 촉매를 포함하는 혼합물에서 대기 중 산소를 제거하는 제1단계 및 상기 제1단계에서 얻어진 혼합물을 가열하여 공유결합성 트리아진 구조체(Covalent Triazine Framework, CTF)를 합성하는 제2단계를 포함한다. 본 발명에 의하면, 기존 CTF 합성의 유일한 전구체인 니트릴 화합물뿐만 아니라 아미드 화합물까지 전구체로 사용할 수 있어 더욱 다양한 CTF 합성이 가능할 수 있다. 또한, 높은 열적 안정성, 높은 결정성 및 넓은 비표면적을 가지는 다공성의 CTF를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08G 73/0266 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711061110
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 창의적연구(리더연구자)
연구과제명 차원조절 유기구조체 연구단
기 여 율 1/1
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2017.12.01 ~ 2018.09.30
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

전구체 및 오산화인(P_2O_5) 촉매를 포함하는 혼합물에서 대기 중 산소를 제거하는 제1단계; 및

상기 제1단계에서 얻어진 혼합물을 가열하여 CTF(covalent triazine framework)를 합성하는 제2단계를 포함하는, CTF의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전구체는 아미드기를 가진 전구체인 것을 특징으로 하는, CTF의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

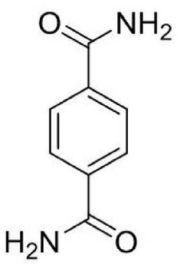
상기 아미드기를 가진 전구체는 한 분자 안에 2개 이상의 아미드기를 가진 화합물인 것을 특징으로 하는, CTF의 제조방법.

청구항 4

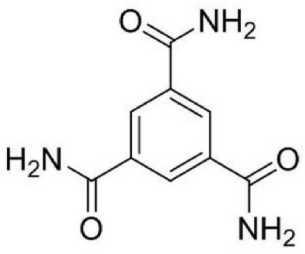
제2항에 있어서,

상기 아미드기를 가진 전구체는 하기 화학식 1 내지 화학식 5로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 전구체인 것을 특징으로 하는, CTF의 제조방법.

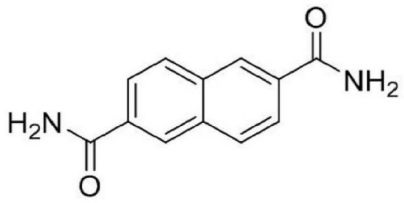
[화학식 1]



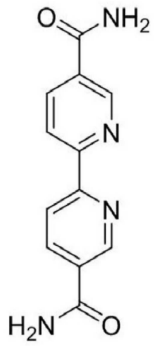
[화학식 2]



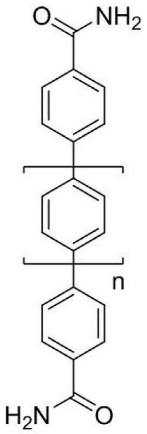
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



단, 상기 화학식 5에서 n은 0 이상의 정수를 의미한다.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전구체는 니트릴기를 가진 전구체인 것을 특징으로 하는, CTF의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

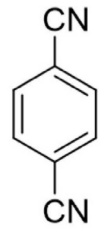
상기 니트릴기를 가진 전구체는 한 분자 안에 2개 이상의 니트릴기를 가진 화합물인 것을 특징으로 하는, CTF의 제조방법.

청구항 7

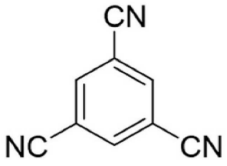
제5항에 있어서,

상기 니트릴기를 가진 전구체는 하기 화학식 6 내지 화학식 10으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 전구체인 것을 특징으로 하는, CTF의 제조방법.

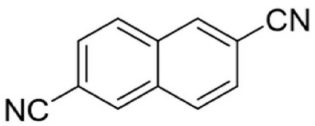
[화학식 6]



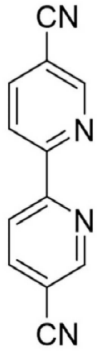
[화학식 7]



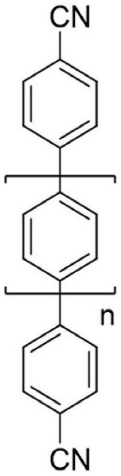
[화학식 8]



[화학식 9]



[화학식 10]



단, 화학식 10에서 n은 0 이상의 정수를 의미한다.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체와 오산화인(P_2O_5) 촉매의 무게비율은 1:3 내지 1:7인 것을 특징으로 하는, CTF의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2단계는 370℃ 내지 430℃의 범위 이내에서 가열되는 것을 특징으로 하는, CTF의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2단계는 승온 후 10시간 내지 15시간의 범위 이내에서 가열되는 것을 특징으로 하는, CTF의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

용매를 첨가하여 상기 합성된 CTF에서 반응하지 않은 전구체 및 오산화인(P_2O_5) 촉매를 제거하는 제3단계를 더 포함하는, CTF의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 제3단계에서 얻어진 생성물에서 용매를 제거하는 제4단계를 더 포함하는, CTF의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 제3단계의 용매는 전구체 및 오산화인(P_2O_5) 촉매의 용해도가 높은 휘발성 용매인 것을 특징으로 하는, CTF의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 휘발성 용매는 N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 이메틸 일산화황, 디메틸아세트아미드, 테트라하이드로퓨란, 아세톤, 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜, 물, 아세트산에틸, 디클로로메탄, 클로로포름, 디에틸 에터 및 헥산으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 휘발성 용매인 것을 특징으로 하는, CTF의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는, CTF.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 공유결합성 유기골격 구조체의 합성 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 아미드기(amide group) 또는 니트릴기를 가진 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용하여 기존의 합성방법에 의하여 제조된 공유결합성 트리아진 구조체(covalent triazine framework, 이하 'CTF'라 한다)보다 높은 결정성과 넓은 비표면적을 가지는 다공성의 공유결합성 유기골격 구조체인 CTF의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 기체의 저장 및 분리, 촉매 반응과 같은 분야에서 다공성 물질에 대한 연구개발 및 이에 대한 수요가 증가하고 있다. 2005년 캘리포니아 버클리 대학의 Yaghi 교수팀은 공유결합으로 연결된 세공성 유기 구조체를 위상학적인 설계를 통하여 합성하였는데, 이것이 2세대 세공물질이라 할 수 있는 공유결합성 유기골격 구조체(covalent organic frameworks)의 성공적인 최초 합성으로 알려지고 있다.

[0003] Yaghi 교수팀의 공유결합성 유기골격 구조체는 수소, 붕소, 탄소, 질소, 산소 등과 같은 원자들이 공유 결합으로 연결되어 형성된 다공성의 결정성 골격구조체로서, benzene diboronic acid(BDBA)의 축합반응에 의하여 합성되었으며, 단단한 다공성(micro-, and meso-porous) 구조를 형성하고 있고, 내열성이 우수하며, 밀도가 낮은 것이 특징이다(비특허문헌 0001). 또한, 종래 알려진 제올라이트, 다공성 실리케이트(porous silicates) 등의 물질보다 비표면적이 크다. 이와 같이 유기 다공성 물질은 수소, 붕소, 탄소, 질소, 산소 등과 같은 가벼운 원소로 이루어져 있어 무기 물질에 비해 가볍고 기능화가 용이하며 더 안정적이라는 장점이 있다.

[0004] 특히 공유결합 유기골격 구조체 중의 하나인 CTF는 다공성 유기 네트워크(porous organic network)의 하위분류로 기공의 크기를 나노미터(nm) 단위로 조절 가능하며 열적, 화학적으로 매우 안정하여 최근 많은 연구가 진행되고 있다. 무정형의 다공성 물질보다는 결정성을 가진 다공성 물질이 촉매 및 기체 흡착과 관련된 기능기를 더 많이 노출시킬 수 있다. 왜냐하면 무정형의 다공성 물질은 분자가 반응 또는 저장될 수 있는 기능기에 노출될 가능성을 줄일 수 있기 때문이다.

[0005] CTF를 합성하는 종래 기술은 하기와 같이 세 가지가 있으며, 모두 니트릴 작용기가 있는 전구체를 사용한다. 첫번째는 염화아연(zinc chloride, ZnCl2) 촉매를 이용한 이온열 합성법(ionothermal synthesis), 두번째는 강한 브뢴스테드(brondsted) 산을 촉매로 하는 합성법, 세번째는 염화 알루미늄(aluminium chloride, $AlCl_3$)을 촉매

로 반응하는 프리델-크래프츠(Friedel-Crafts) 합성법이다.

[0006] 염화아연 촉매를 이용한 이온열 합성법은 CTF 합성에 널리 사용되고 있지만 높은 반응 온도와 긴 반응 시간으로 인해 실질적인 응용이 어려운 상황이다. 촉매로 사용되는 염화 아연으로부터 나온 아연을 제거하기 힘든 것도 큰 문제로 지적된다. 금속 불순물은 아주 적은 양이라도 추후 적용될 응용 분야에 큰 영향을 끼칠 수 있기 때문에 완벽하게 제거하는 것이 좋지만 남아 있는 미량의 아연을 완전히 없애는 것은 쉽지 않다.

[0007] 또한, 강한 브뢴스테드 산을 촉매로 하는 합성법은 초강산인 트리플릭산(trifluoromethanoesulfonic acid, triflic acid, CF3SO3H)을 촉매로 사용하여 합성 과정에서의 위험성과 환경 문제를 야기시킨다. 한편, 프리델-크래프츠 합성법으로 만들어진 CTF는 대부분 매우 낮은 결정성을 가지는데, 이와 같이 낮은 결정성을 가지는 이유는 CTF의 연결고리로 사용되는 염화 사이아누르(cyanuric chloride)가 전구체들을 무작위의 방향으로 연결하기 때문이다.

[0008] 이러한 이유로 상기 종래 기술에 의하여 합성된 CTF는 비교적 작은 비표면적을 가지고, 높은 결정성을 가진 물질이 극히 적다는 문제점을 갖고 있다. 따라서 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 이상적인 CTF 합성방법의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) Cote, A. P. et al., Science 310, 1166-1170 (2005)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 CTF 내부에 금속 이물질이 남지 않고, 기존 CTF 합성의 유일한 전구체인 니트릴 화합물뿐만 아니라 아미드 화합물까지 전구체로 사용할 수 있는 다공성의 CTF를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은, 상기와 같은 CTF의 제조방법에 의하여, 높은 열적 안정성, 높은 결정성 및 넓은 비표면적을 가지는 다공성의 CTF를 제공하는 것을 두 번째 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

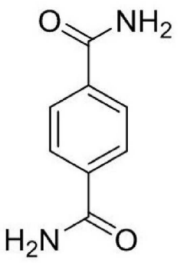
[0012] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 CTF의 제조방법은, 전구체 및 오산화인(P_2O_5) 촉매를 포함하는 혼합물에서 대기 중 산소를 제거하는 제1단계; 및 상기 제1단계에서 얻어진 혼합물을 가열하여 CTF(covalent triazine framework)를 합성하는 제2단계를 포함한다.

[0013] 여기서, 상기 전구체는 아미드기를 가진 전구체일 수 있다.

[0014] 여기서, 상기 아미드기를 가진 전구체는 한 분자 안에 2개 이상의 아미드기를 가진 화합물일 수 있다.

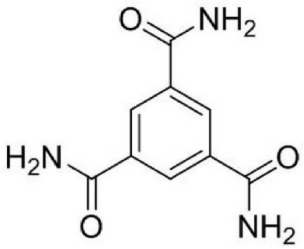
[0015] 여기서, 상기 아미드기를 가진 전구체는 하기 화학식 1 내지 화학식 5로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 전구체일 수 있다.

[0016] [화학식 1]



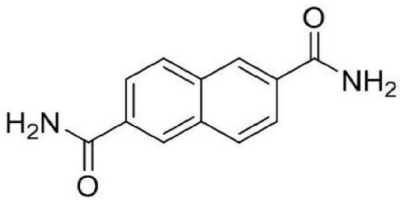
[0017]

[0018] [화학식 2]



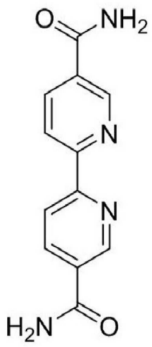
[0019]

[0020] [화학식 3]



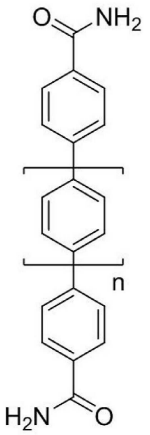
[0021]

[0022] [화학식 4]



[0023]

[0024] [화학식 5]

[0025] 

[0026] 단, 상기 화학식 5에서 n은 0 이상의 정수를 의미한다.

[0027] 여기서, 상기 전구체는 니트릴기를 가진 전구체일 수 있다.

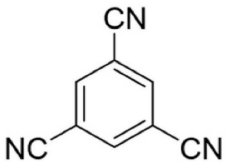
[0028] 여기서, 상기 니트릴기를 가진 전구체는 한 분자 안에 2개 이상의 니트릴기를 가진 화합물일 수 있다.

[0029] 여기서, 상기 니트릴기를 가진 전구체는 하기 화학식 6 내지 화학식 10으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 전구체일 수 있다.

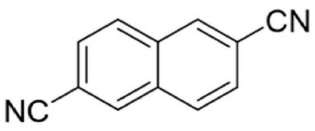
[0030] [화학식 6]

[0031] 

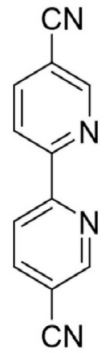
[0032] [화학식 7]

[0033] 

[0034] [화학식 8]

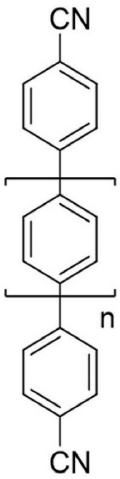
[0035] 

[0036] [화학식 9]



[0037]

[0038] [화학식 10]



[0039]

[0040] 단, 화학식 10에서 n은 0 이상의 정수를 의미한다.

[0041] 여기서, 전구체와 오산화인(P_2O_5) 촉매의 무게비율은 1:3 내지 1:7일 수 있고, 상기 전구체와 오산화인(P_2O_5) 촉매의 무게비율은 1:5인 것이 바람직하다.

[0042] 상기 제2단계는 370℃ 내지 430℃의 범위 이내에서 가열될 수 있고, 상기 제2단계는 400℃에서 가열되는 것이 바람직하다.

[0043] 상기 제2단계는 승온 후 10시간 내지 15시간의 범위 이내에서 가열될 수 있고, 상기 제2단계는 승온 후 12시간 동안 가열되는 것이 바람직하다.

[0044] 본 발명의 CTF의 제조 방법은, 용매를 첨가하여 상기 합성된 CTF에서 반응하지 않은 전구체 및 오산화인(P_2O_5) 촉매를 제거하는 제3단계를 더 포함할 수 있다.

[0045] 본 발명의 CTF의 제조 방법은, 상기 제3단계에서 얻어진 생성물에서 용매를 제거하는 제4단계를 더 포함할 수 있다.

[0046] 상기 제3단계의 용매는 전구체 및 오산화인(P_2O_5) 촉매의 용해도가 높은 휘발성 용매일 수 있다.

[0047] 상기 휘발성 용매는 N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 이메틸 일산화황, 디메틸아세트아미드, 테트라하이드로퓨란, 아세톤, 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜, 물, 아세트산에틸, 디클로로메탄, 클로로포름, 디에틸 에터 및 헥산으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 휘발성 용매일 수 있다.

[0048] 상기와 같은 두 번째 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상기와 같은 제조 방법에 의해서 제조되는 것을 특징으로 하는 CTF를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0049] 상술한 구성을 채용함으로써, 본 발명은 CTF 내부에 금속 이물질이 남지 않는 순수한 유기 다공성 물질을 만들 수 있으며, 기존의 금속이나 강산을 포함하는 촉매에 비해 친환경적인 다공성의 CTF 제조방법을 제공할 수 있다.

[0050] 또한, 본 발명의 CTF 제조방법에 의하여 기존 CTF 합성의 유일한 전구체인 니트릴 화합물뿐만 아니라 아미드 화합물까지 전구체로 사용할 수 있어 더욱 다양한 CTF 합성이 가능할 수 있다.

[0051] 또한, 본 발명의 CTF의 제조방법에 의하여 높은 열적 안정성, 높은 결정성 및 넓은 비표면적을 가지는 다공성의 CTF를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아미드기를 가진 전구체인 테레프탈아미드(Terephthalamide, 이하 'TA'라 한다)로부터 P_2O_5 촉매를 이용한 CTF 합성의 화학반응식을 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 니트릴기를 가진 전구체인 바이페닐-4,4'-디카보니트릴(Biphenyl-4,4'-dicarbonitrile)로부터 P_2O_5 촉매를 이용한 CTF 합성의 화학반응식을 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용한 CTF 제조를 위한 일련의 과정들을 순서도에 따라 도시한 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용하여 제조된 CTF를 각각 정면과 측면에서 바라본 구조를 확대하여 도시한 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 아미드기를 가진 전구체인 TA와 상기 아미드기를 가진 전구체인 TA로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 400℃에서 가열되어 제조된 CTF의 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR) 스펙트럼의 측정 결과를 도시한 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 아미드기를 가진 전구체인 TA로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 400℃에서 가열되어 제조된 CTF의 XRD(X-ray Diffraction) 패턴 분석 결과를 도시한 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 아미드기를 가진 전구체인 TA로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 400℃에서 가열되어 제조된 CTF의 질소 흡착 결과와 기공 크기의 분포도를 도시한 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 따른 니트릴기를 가진 전구체인 1,4-디시아노벤젠과 1,4-디시아노벤젠으로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 400℃에서 가열되어 제조된 CTF의 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR) 스펙트럼의 측정 결과를 도시한 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 니트릴기를 가진 전구체인 1,4-디시아노벤젠으로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 400℃에서 가열되어 제조된 CTF의 XRD(X-ray Diffraction) 패턴 분석 결과를 도시한 것이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 니트릴기를 가진 전구체인 1,4-디시아노벤젠으로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 400℃에서 가열되어 제조된 CTF의 질소 흡착 결과를 도시한 것이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체와 P_2O_5 촉매 간 무게비율에 따른 CTF의 수율을 측정한 결과를 도시한 것이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 아미드기를 가진 전구체인 TA와 아미드기를 가진 전구체인 TA로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 350℃, 400℃, 450℃ 및 550℃의 온도에서 가열되어 제조된 CTF의 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR) 스펙트럼의 측정 결과를 도시한 것이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 아미드기를 가진 전구체인 TA로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 350℃, 400℃, 450℃ 및 550℃의 온도에서 가열되어 제조된 CTF의 XRD(X-ray Diffraction) 패턴 분석 결과를 도시한 것이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 아미드기를 가진 전구체인 TA로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 350℃ 및 400℃의

온도에서 가열되어 제조된 CTF의 산소 분위기 하에서의 열중량 분석(thermorgravimetric analysis, TGA) 결과를 도시한 것이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 아미드기를 가진 전구체인 TA로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 350℃, 400℃ 및 450℃의 온도에서 가열되어 제조된 CTF의 질소 흡착 결과를 도시한 것이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용한 CTF 제조에 있어 가열시간에 따른 CTF의 수율을 측정한 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 본 출원에서 사용하는 용어는 단지 특정한 예시를 설명하기 위하여 사용되는 것이다. 때문에 가령 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수여야만 하는 것이 아닌 한, 복수의 표현을 포함한다. 덧붙여, 본 출원에서 사용되는 "포함하다" 또는 "구비하다"등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 명확히 지칭하기 위하여 사용되는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것의 존재를 예비적으로 배제하고자 사용되는 것이 아님에 유의해야 한다.

[0054] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진 것으로 보아야 한다. 따라서, 본 명세서에서 명확하게 정의하지 않는 한, 특정 용어가 과도하게 이상적이거나 형식적인 의미로 해석되어서는 안 된다.

[0055] 본 발명자들은 상술한 과제를 해결하기 위하여 연구한 결과, 하기와 같은 발명을 안출하기에 이르렀다. 본 명세서는 전구체 및 오산화인(P_2O_5) 촉매를 포함하는 혼합물에서 대기 중 산소를 제거하는 제1단계; 및 상기 제1단계에서 얻어진 혼합물을 가열하여 CTF(covalent triazine framework)를 합성하는 제2단계를 포함하는, CTF의 제조방법을 개시한다.

[0056] 또한, 본 발명의 CTF의 제조방법에 있어서, 용매를 첨가하여 상기 합성된 CTF에서 반응하지 않은 전구체 및 오산화인(P_2O_5) 촉매를 제거하는 제3단계를 더 포함하는, CTF의 제조방법을 추가로 개시한다.

[0057] 또한, 본 발명의 CTF의 제조방법에 있어서, 상기 제3단계에서 얻어진 생성물에서 용매를 제거하는 제4단계를 더 포함하는, CTF의 제조방법을 추가로 개시한다. 이하에서는 본 발명의 CTF의 제조방법과 관련하여, 각 단계별로 세분화하여 서술하고자 한다.

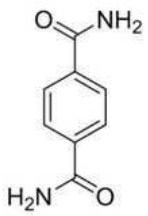
[0058] 본 발명의 CTF의 제조방법에 있어서, 전구체 및 오산화인(P_2O_5) 촉매를 포함하는 혼합물에서 대기 중 산소를 제거하는 제1단계를 포함한다. 여기서, 상기 전구체는 아미드기를 가진 전구체일 수 있다. 구체적으로, 상기 아미드기를 가진 전구체는 한 분자 안에 2개 이상의 아미드기를 가진 화합물인 것이 바람직하다.

[0059] 또한, 상기 아미드기를 가진 전구체는 기간(基幹)에 벤젠 고리 이외의 구조가 포함될 수 있고, 탄소 외 다른 원소(질소, 황 등)가 포함될 수 있으며 기간 길이의 제한이 없다.

[0060] 구체적으로 상기 아미드기를 가진 전구체는 하기 화학식 1 내지 화학식 5로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 전구체일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0061] 하기 화학식 1 내지 화학식 4는 순서대로 테레프탈아미드, 벤젠-1,3,5-트리카복사미드, 나프탈렌-2,6-디카복사미드, [2,2'-바이피리딘]-5,5'-디카복사미드이다. 한편, 화학식 5에서 n은 0 이상의 정수를 의미하고 예를 들어, 상기 화학식 5에서 n이 0인 경우 바이페닐-4,4'-디카복사미드, n이 1인 경우 터페닐-4,4"-디카복사미드, n이 2인 경우 쿼터페닐-4,4"'-디카복사미드이며, 이에 한정되는 것은 아니다.

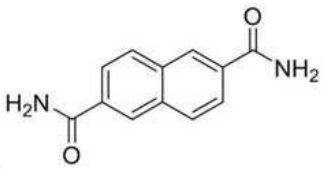
화학식 1

[0062] 

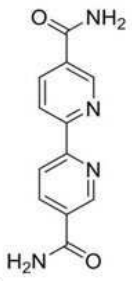
화학식 2

[0063] 

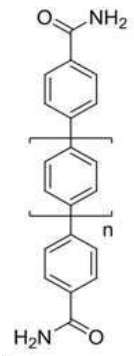
화학식 3

[0064] 

화학식 4

[0065] 

화학식 5

[0066] 

[0067] 단, 화학식 5에서 n은 0 이상의 정수를 의미한다.

[0068] 또한, 상기 전구체는 니트릴기를 가진 전구체일 수 있다. 구체적으로, 상기 니트릴기를 가진 전구체는 한 분자 안에 2개 이상의 니트릴기를 가진 화합물인 것이 바람직하다.

[0069] 또한, 상기 니트릴기를 가진 전구체는 기간(基幹)에 벤젠 고리 이외의 구조가 포함될 수 있고, 탄소 외 다른 원소(질소, 황 등)가 포함될 수 있으며 기간 길이의 제한이 없다.

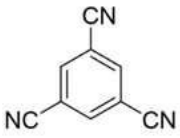
[0070] 구체적으로 상기 니트릴기를 가진 전구체는 하기 화학식 6 내지 화학식 10으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 전구체일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0071] 하기 화학식 6 내지 화학식 9는 순서대로 1,4-디시아노벤젠, 벤젠-1,3,5-트리카보니트릴, 나프탈렌-2,6-디카보니트릴, [2,2'바이피리딘]-5,5'-디카보니트릴이다. 한편, 화학식 10에서 n은 0 이상의 정수를 의미하고 예를 들어, 상기 화학식 10에서 n이 0인 경우 바이페닐-4,4'-디카보니트릴, n이 1인 경우 터페닐-4,4"-디카보니트릴, n이 2인 경우 쿼터페닐-4,4"'-디카보니트릴이며, 이에 한정되는 것은 아니다.

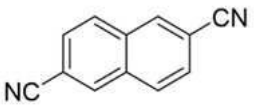
화학식 6

[0072] 

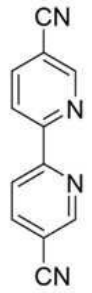
화학식 7

[0073] 

화학식 8

[0074] 

화학식 9

[0075] 

화학식 10

[0076] 

[0077] 단, 화학식 10에서 n은 0 이상의 정수를 의미한다.

[0078] 또한, 본 발명의 CTF의 제조방법에 있어서, 상기 전구체와 오산화인(P_2O_5) 촉매의 무게비율은 1:3 내지 1:7일 수 있고, 구체적으로 1:5인 것이 바람직하다.

[0079] 가령, 상기 전구체와 오산화인(P_2O_5) 촉매의 무게비율이 1:3미만인 경우 오산화인(P_2O_5) 촉매의 비율이 상대적으로 낮아 반응이 잘 일어나지 않아 CTF의 수율이 감소하는 문제점이 발생한다.

[0080] 반대로, 상기 전구체와 오산화인(P_2O_5) 촉매의 무게비율이 1:7을 초과하는 경우, 오산화인(P_2O_5) 촉매의 비율이 상대적으로 높아 CTF의 합성 후 오산화인(P_2O_5) 촉매를 완전히 제거하기 어려워 추가적인 후처리가 필요하며, 그로 인해 CTF의 수율이 현저히 감소하는 문제점이 발생한다. 이와 관련하여 구체적인 내용은 하기 <실시예 및 평가>에서 상세하게 설명한다.

[0081] 본 발명의 CTF의 제조방법에 있어서, 전구체 및 오산화인(P_2O_5) 촉매를 포함하는 혼합물을 넣는 용기는 입구를 폐쇄할 수 있고, 500℃ 내외에서도 사용할 수 있는 유리 앰플이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0082] 본 발명의 CTF의 제조방법에 있어서, 상기 대기 중 산소를 제거하는 방법은 전구체와 반응성이 높은 대기 중 산

소를 최대한 제거하고, 반응성이 거의 없는 비활성 산소, 아르곤 가스를 포함하는 비활성 기체를 대신하여 채워 줄 수 있다. 구체적으로, 상기 혼합물을 포함하는 용기에 질소 가스를 통상 3회 주입 및 배출하여 충분히 대기 중 산소를 제거할 수 있다.

[0083] 가령, 상기 대기 중 산소가 제거되지 않은 채로 고온에서 열을 가하면 상기 혼합물에서 CTF의 합성 반응이 일어나기 전에 상기 전구체가 연소되어 소모되므로, 충분한 CTF의 합성이 일어날 수 없다는 문제점이 발생할 수 있다.

[0084] 본 발명의 CTF의 제조방법에 있어서, 상기 대기 중 산소를 제거하고 용기의 입구를 폐쇄하는 방법은 토치 등으로 용기 입구에 열을 가하여 용기의 입구를 폐쇄할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이는 상기 용기 내부에 대기 중 산소를 제거하고 비활성 기체를 채운 환경을 유지하기 위함이다.

[0085] 또한, 본 발명의 CTF의 제조방법에 있어서, 상기 제1단계에서 얻어진 혼합물을 가열하여 CTF를 합성하는 제2단계를 포함한다.

[0086] 또한, 상기 제2단계는 370℃ 내지 430℃의 범위 이내에서 가열될 수 있고, 구체적으로 400℃에서 가열되는 것이 바람직하다.

[0087] 가령, 상기 제2단계의 가열 온도가 370℃ 미만인 경우 CTF의 합성 과정에서 아미드기 또는 니트릴기로부터 트리아진기로 치환되는 반응이 충분히 일어나지 않아 CTF의 결정성이 낮고, 열적 안정성이 떨어지는 문제점이 발생할 수 있다.

[0088] 반대로, 상기 제2단계의 가열 온도가 430℃을 초과하는 경우 가열 과정에서 탄화(carbonization)가 일어나 CTF의 합성 과정에서 치환되는 트리아진기가 제거되고, CTF의 결정성이 낮아지는 문제점이 발생할 수 있다. 이와 관련하여 구체적인 내용은 하기 <실시예 및 평가>에서 상세하게 설명한다.

[0089] 또한, 본 발명의 CTF의 제조방법에 있어서, 상기 제2단계는 승온 후 10시간 내지 15시간의 범위 이내에서 가열되는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0090] 가령, 상기 제2단계의 승온 후 가열 시간이 10시간 미만인 경우 CTF의 합성이 충분히 일어나지 않을 수 있고, 반대로 상기 제2단계의 승온 후 가열 시간이 15시간을 초과하는 경우 이미 CTF의 합성이 충분히 진행되어 가열 시간에 따른 CTF의 수율이 수렴하기 때문에 비효율적이라는 문제점이 발생할 수 있다.

[0091] 다만, 상기 제2단계의 가열시간이 12시간이 되는 시점부터 CTF의 수득율이 일정한 값으로 수렴하는 것이므로, 상기 제2단계의 가열시간 범위의 상한 값인 15시간을 초과하여 가열하더라도 본 발명이 목적하는 효과를 달성할 수 있다. 이와 관련하여 구체적인 내용은 하기 <실시예 및 평가>에서 상세하게 설명한다.

[0092] 한편, 본 발명의 CTF의 제조방법에 있어서, 용매를 첨가하여 상기 합성된 CTF에서 반응하지 않은 전구체 및 오산화인(P_2O_5) 촉매를 제거하는 제3단계를 더 포함하는, CTF의 제조방법을 추가로 개시한다.

[0093] 또한, 상기 제3단계의 용매는 전구체 및 오산화인(P_2O_5) 촉매의 용해도가 높은 휘발성 용매인 것이 바람직하다.

상기 휘발성 용매의 구체적인 예시로서, N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), 이메틸 일산화황(dimethyl sulfoxide), 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 아세톤(acetone), 아세토니트릴(acetonitrile), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 이소프로필알콜(isopropyl alcohol), 물(water), 아세트산에틸(ethyl acetate), 디클로로메탄(dichloromethane), 클로로포름(chloroform), 디에틸 에터(diethyl ether) 및 헥산(hexane)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 용매일 수 있으나, 전구체의 종류 따라 달리질 수 있으며 이에 한정되는 것은 아니다.

[0094] 본 발명의 CTF의 제조방법에 있어서, 상기 제2단계에서 만들어진 생성물로부터 남아있는 소량의 전구체를 제거하기 위하여, 상기 제2단계에서 만들어진 생성물을 상기 휘발성 용매에 교반 후 감압여과 하는 방법 또는 필터를 통하여 상기 휘발성 용매를 통과시키는 방법 등을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0095] 또한, 본 발명의 CTF의 제조방법에 있어서, 상기 제2단계에서 만들어진 생성물로부터 남아있는 소량의 촉매를 제거하기 위하여, 속슬렛 추출기(soxhlet extractor)를 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0096] 한편, 속슬렛 추출기는 휘발성 용매를 사용하여 고체 속의 비휘발성 성분을 추출할 때 사용되는 유리기구로서, 용매 플라스크, 추출관, 환류 냉각기로 구성되어 있다. 용매 플라스크를 가열하면 용매의 증기가 추출관을 통하

여 상승하고 환류 냉각기에 이르러 응축되어 추출관의 시료에 액체상태로 떨어지게 된다. 액체상태로 응축된 용매는 추출관에 있는 시료에서 가용성분을 녹여 시료로부터 분리된다. 가용성분과 함께 용매는 추출기의 관을 통하여 다시 용매 플라스크로 내려가게 된다. 상기의 과정의 반복하여 가용성분을 추출하게 되고 가용성분이 제거된 시료를 얻을 수 있다. 본 발명의 CTF의 제조방법에 있어서, 상기 시료는 제2단계에서 만들어진 생성물을 의미하고, 상기 가용성분은 촉매를 의미한다.

[0097] 한편, 본 발명의 CTF의 제조방법에 있어서, 상기 제3단계에서 얻어진 생성물에서 용매를 제거하는 제4단계를 더 포함하는, CTF의 제조방법을 추가로 개시한다. 상기 제3단계에서 사용된 용매를 제거하기 위해 감압 조건 하에 건조시키거나 상기 용매의 끓는점까지 가열하여 용매를 증발시키는 방법을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0098] 한편, 본 명세서는 본 발명의 CTF의 제조방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 CTF를 추가로 개시한다. 본 발명의 CTF의 제조방법에 관한 사항은 상술한 CTF의 제조방법에 따른다.

[0099] 본 발명의 CTF의 제조방법에 의하여 제조되는 CTF는 높은 열적 안정성 및 높은 결정성을 갖고, 넓은 비표면적 특성을 지닐 수 있다.

[0101] <실시예 및 평가>

[0102] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에게 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 명세서의 기재사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.

[0104] 실시예 1-1. 아미드기를 가진 전구체로부터 본 발명의 CTF의 제조방법에 의하여 제조되는 CTF

[0105] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아미드기를 가진 전구체인 테레프탈아미드(Terephthalamide, 이하 'TA'라 한다)로부터 P_2O_5 촉매를 이용한 CTF 합성의 화학반응식을 도시한 것이다.

[0106] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 아미드기를 가진 전구체로서 TA가 이용되고 P_2O_5 촉매 조건 하에 가열하여, CTF를 합성하는 반응을 확인할 수 있다. 또한, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용한 CTF 제조를 위한 일련의 과정들을 순서도에 따라 도시한 것이다. 상기 아미드기를 가진 전구체를 이용한 본 발명의 CTF 제조방법은 하기 상술하는 바와 같다.

[0107] 아미드기를 가진 전구체로서 TA 0.2g과 P_2O_5 1.0g을 유리 앰플에 넣고, 이를 혼합하였다. 이후 상기 유리 앰플에 질소 가스를 통상 3회 주입 및 배출하여 대기 중 산소를 제거한 후, 토치 등으로 상기 유리 앰플의 입구에 열을 가하여 입구를 폐쇄하였다. 상기 혼합물을 폐쇄 조건 하에서, 400℃까지 승온 후 10시간 내지 15시간의 범위 이내에서 가열하였다. 이후 반응하지 않은 전구체를 제거하기 위해, 생성물을 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP)에 8시간 교반한 후 감압여과를 통하여 CTF를 회수하였다. CTF에 남아있는 촉매는 속슬렛 추출기를 이용하여 제거하였고, 상기 추출 과정에서 사용한 증류수를 제거하기 위하여 5mmHg 내지 10mmHg의 범위 이내에서 감압하에 70℃의 온도에서 12시간 건조함으써, 본 발명의 CTF의 제조방법에 의하여 제조되는 CTF(이하 '실시예 1-1'이라 한다)를 얻을 수 있었다.

[0109] 실시예 1-2. 니트릴기를 가진 전구체로부터 본 발명의 CTF의 제조방법에 의하여 제조되는 CTF

[0110] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 니트릴기를 가진 전구체인 바이페닐-4,4'-디카보니트릴(Biphenyl-4,4'-dicarbonitrile)로부터 P_2O_5 촉매를 이용한 CTF 합성의 화학반응식을 도시한 것이다.

[0111] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 니트릴기를 가진 전구체로서 바이페닐-4,4'-디카보니트릴이 이용되고, P_2O_5 촉매 조건 하에 가열하여, CTF를 합성하는 반응을 확인할 수 있다.

[0112] 상기 전구체가 니트릴기를 가진 전구체라는 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 제조하여 CTF(이하 '실시예1-2'이라 한다)를 얻을 수 있었다.

[0114] 실시예 2. 제2단계의 가열과정에서 25시간동안 가열하여 제조되는 CTF

[0115] 제2단계의 400℃까지 승온 후 가열시간이 25시간인 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 제조하여 CTF(이하 '실시예 2'이라 한다)를 얻을 수 있었다.

[0117] 비교예 1-1. 전구체와 촉매 간 무게비율이 1:1인 경우 CTF의 합성

[0118] TA 0.2g, P_2O_5 0.2g인 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 제조하여 CTF(이하 '비교예 1-1'이라 한다)를 얻을 수 있었다.

[0120] 비교예 1-2. 전구체와 촉매 간 무게비율이 1:9인 경우 CTF의 합성

[0121] TA 0.2g, P_2O_5 1.8g인 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 제조하여 CTF(이하 '비교예 1-2'이라 한다)를 얻을 수 있었다.

[0123] 비교예 2-1. 제2단계의 가열온도가 350℃인 경우 CTF의 합성

[0124] 제2단계의 가열온도가 350℃인 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 제조하여 CTF(이하 '비교예 2-1'이라 한다)를 얻을 수 있었다.

[0126] 비교예 2-2. 제2단계의 가열온도가 450℃인 경우 CTF의 합성

[0127] 제2단계의 가열온도가 450℃인 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 제조하여 CTF(이하 '비교예 2-2'이라 한다)를 얻을 수 있었다.

[0129] 비교예 2-3. 제2단계의 가열온도가 550℃인 경우 CTF의 합성

[0130] 제2단계의 가열온도가 550℃인 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 제조하여 CTF(이하 '비교예 2-3'이라 한다)를 얻을 수 있었다.

[0132] 평가 1-1. 푸리에 적외선 분광기 스펙트럼을 통한 CTF의 확인

[0133] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용하여 제조된 CTF를 각각 정면과 측면에서 바라본 구조를 확대하여 도시한 것이다.

[0134] 도 4를 참조하면, 실시예 1-1 및 실시예 1-2에 따른 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용하여 제조된 CTF가 육각형의 결정성을 가진 다공성 물질이라는 것을 확인할 수 있다.

[0135] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 아미드기를 가진 전구체인 TA와 상기 아미드기를 가진 전구체인 TA로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 400℃에서 가열되어 제조된 CTF의 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR) 스펙트럼의 측정 결과를 도시한 것이다.

[0136] 도 5를 참조하면, CTF 스펙트럼에서 아미드기를 가진 전구체인 TA의 아미드기 관련 피크인 3370cm^{-1}, 3175cm^{-1}, 1660cm^{-1} 및 1625cm^{-1}가 사라지고 트리아진기 관련 피크인 1520cm^{-1} 및 1370cm^{-1}가 새롭게 나타나는 것으로부터, 본 발명의 일 실시예에 따른 아미드기를 가진 전구체인 TA로부터 P_2O_5 촉매를 이용하여 트리아진기를 포함하는 CTF가 합성된 것을 확인할 수 있다.

[0137] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 따른 니트릴기를 가진 전구체인 1,4-디시아노벤젠과 1,4-디시아노벤젠으로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 400℃에서 가열되어 제조된 CTF의 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR) 스펙트럼의 측정 결과를 도시한 것이다.

[0138] 도 8을 참조하면, CTF 스펙트럼에서 니트릴기를 가진 전구체인 1,4-디시아노벤젠의 니트릴기 관련 피크인 2250cm^{-1}가 사라지고 트리아진기 관련 피크인 1520cm^{-1} 및 1370cm^{-1}가 새롭게 나타나는 것으로부터, 본 발명의 일 실시예에 따른 니트릴기를 가진 전구체인 1,4-디시아노벤젠으로부터 P_2O_5 촉매를 이용하여 트리아진기를 포함하는 CTF가 합성된 것을 확인할 수 있다.

[0140] 평가 1-2. XRD(X-ray Diffraction) 패턴 분석을 통한 CTF의 확인

[0141] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 아미드기를 가진 전구체인 TA로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 400℃에서 가열되어 제조된 CTF의 XRD(X-ray Diffraction) 패턴 분석 결과를 도시한 것이다.

[0142] 도 6을 참조하면, 실시예 1-1에 따른 아미드기를 가진 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용하여 제조된 CTF가 순서대로 (100), (110), (200) 및 (001)면에서 해당 피크 값을 나타내는 것으로 비추어, 높은 결정성을 가지며 CTF의 XRD 패턴의 이론값과 일치하는 것을 확인할 수 있다.

[0143] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 니트릴기를 가진 전구체인 1,4-디시아노벤젠으로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 400℃에서 가열되어 제조된 CTF의 XRD(X-ray Diffraction) 패턴 분석 결과를 도시한 것이다.

[0144] 도 9를 참조하면, 실시예 1-2에 따른 니트릴기를 가진 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용하여 제조된 CTF가 순서대로 (100), (200), (210) 및 (001)면에서 해당 피크 값을 나타내는 것으로 비추어, 높은 결정성을 가지며 CTF의 XRD 패턴의 이론값과 일치하는 것을 확인할 수 있다

[0146] 평가 1-3. BET(Brunauer-Emmett-Teller)법을 통한 CTF의 확인

[0147] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 아미드기를 가진 전구체인 TA로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 400℃에서 가열되어 제조된 CTF의 질소 흡착 결과와 기공 크기의 분포도를 도시한 것이다.

[0148] 도 7을 참조하면, CTF의 질소 흡착 결과는 77K의 조건에서 수행되었으며, 실시예 1-1에 따른 아미드기를 가진 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용하여 제조된 CTF는 2034.1m^2g^{-1}의 넓은 비표면적을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0149] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 니트릴기를 가진 전구체인 1,4-디시아노벤젠으로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 400℃에서 가열되어 제조된 CTF의 질소 흡착 결과를 도시한 것이다.

[0150] 도10을 참조하면, CTF의 질소 흡착 결과는 77K의 조건에서 수행되었으며, 실시예 1-2에 따른 니트릴기를 가진 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용하여 제조된 CTF는 905.9m^2g^{-1}의 비표면적을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0152] 평가 2. 전구체와 촉매 간 무게비율에 따른 CTF 수율의 비교

[0153] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체와 P_2O_5 촉매 간 무게비율에 따른 CTF의 수율을 측정한 결과를 도시한 것이다.

[0154] 도 11의 결과를 통하여 상기 전구체와 P_2O_5 촉매 간 무게비율에 따른 CTF의 수득율을 표 1에 정리하였다. 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용하여 제조된 CTF의 전구체와 촉매 간 무게비율에 따른 CTF의 수득율은 표 1과 같다.

표 1

[0155]

전구체와 촉매 간 무게비율	수율(%)
1:1 (비교예 1-1)	39.8
1:5 (실시예 1-1)	84.0
1:9 (비교예 1-2)	53.1

[0156] 표 1을 참조하는 경우, 전구체와 촉매 간 무게비율이 1:1인 경우 CTF의 수율이 39.8%, 전구체와 촉매 간 무게비율이 1:5인 경우 CTF의 수율이 84.0%, 전구체와 촉매 간 무게비율이 1:9인 경우 CTF의 수율이 53.1%로 나타났다.

[0157] 표 1의 결과를 통하여, 상기 아미드기를 가진 전구체와 촉매의 무게비율이 1:3 미만인 경우, 즉 상기 아미드기를 가진 전구체와 촉매의 무게비율이 1:1인 경우 촉매의 비율이 상대적으로 낮아 반응이 잘 일어나지 않아 CTF의 수율이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0158] 또한, 상기 아미드기를 가진 전구체와 촉매의 무게비율이 1:7을 초과하는 경우, 즉 상기 아미드기를 가진 전구체와 촉매의 무게비율이 1:9인 경우 촉매의 비율이 상대적으로 높아 CTF의 합성 후 촉매를 완전히 제거하기 어려워 추가적인 후처리가 필요하며, 그로 인해 CTF의 수율이 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 한편, 상기 아미드기를 가진 전구체와 촉매의 무게비율이 1:5인 경우 CTF의 수율이 가장 높은 것을 확인할 수 있다.

[0159] 한편, 본 발명의 CTF가 니트릴기를 가진 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용하여 제조된 CTF인 경우에도 상기 평가

2. 전구체와 촉매 간 무게비율에 따른 CTF 수율의 비교의 값과 동일한 경향을 보인다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해될 수 있다.

[0161] 평가 3-1. 푸리에 적외선 분광기 스펙트럼을 통한 가열온도별 CTF의 확인

[0162] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 아미드기를 가진 전구체인 TA와 아미드기를 가진 전구체인 TA로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 350℃, 400℃, 450℃ 및 550℃의 온도에서 가열되어 제조된 CTF의 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR) 스펙트럼의 측정 결과를 도시한 것이다.

[0163] 도 12를 참조하면, CTF 스펙트럼에서 실시예 1-1의 경우 트리아진기 관련 피크로서 1520cm^{-1} 및 1370cm^{-1}가 새롭게 나타나는 것이 확인되나, 비교예 2-1의 경우 트리아진 관련 피크 값이 실시예 1-1과 비교하여 상대적으로 낮은 것으로 보아 CTF 합성 반응이 일부분만 진행된 것을 확인할 수 있다. 따라서 상기 제2단계의 가열 온도가 370℃ 미만인 경우, 즉 상기 제2단계의 가열 온도가 350℃인 경우 CTF의 합성 과정에서 아미드기로부터 트리아진기로 치환되는 반응이 충분히 일어나지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0164] 또한, 비교예 2-2의 경우 트리아진기 관련 피크가 사라지고, 나아가 비교예 2-3의 경우 트리아진기 관련 피크를 육안으로 관찰하기 힘든 것으로 보아, 상기 제2단계의 가열 온도가 430℃를 초과하는 경우, 즉 상기 제2단계의 가열 온도가 450℃ 및 550℃인 경우 가열 과정에서 탄화가 일어나 CTF의 합성 과정에서 치환되는 트리아진기가 제거되고, CTF의 합성이 충분히 일어나지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0165] 한편, 본 발명의 CTF가 니트릴기를 가진 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용하여 제조된 CTF인 경우에도 상기 평가 3-1. 푸리에 적외선 분광기 스펙트럼을 통한 가열온도별 CTF의 확인의 값과 동일한 경향을 보인다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해될 수 있다.

[0167] 평가 3-2. XRD(X-ray Diffraction) 패턴 분석을 통한 가열온도별 CTF의 확인

[0168] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 아미드기를 가진 전구체인 TA로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 350℃, 400℃, 450℃ 및 550℃의 온도에서 가열되어 제조된 CTF의 XRD(X-ray Diffraction) 패턴 분석 결과를 도시한 것이다. 한편, 도 13의 표시된 점선은 (100)면을 나타낸다.

[0169] 도 13을 참조하면, 실시예 1-1의 경우 (100)면에서 CTF의 이론적인 값과 일치하는 피크 값을 나타내었으나, 비교예 2-1 및 비교예 2-2의 경우 상대적으로 해당 피크가 사라지는 것을 확인할 수 있다. 나아가 비교예 2-3의 경우 상기 해당 피크를 육안으로 관찰하기 힘들다는 것을 확인할 수 있다.

[0170] 따라서 상기 제2단계의 가열 온도가 370℃ 미만인 경우, 즉 상기 제2단계의 가열 온도가 350℃인 경우 CTF의 합성 과정에서 아미드기로부터 트리아진기로 치환되는 반응이 충분히 일어나지 않아 CTF의 결정성이 낮아지는 것을 확인할 수 있고, 상기 제2단계의 가열 온도가 430℃를 초과하는 경우, 즉 상기 제2단계의 가열 온도가 450℃ 및 550℃인 경우 결정 구조를 알려주는 피크가 사라지는 점에 비추어, 합성된 CTF가 결정성을 잃는 것을 확인할 수 있다.

[0171] 한편, 본 발명의 CTF가 니트릴기를 가진 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용하여 제조된 CTF인 경우에도 상기 평가 3-2. XRD 패턴 분석을 통한 가열온도별 CTF의 확인의 값과 동일한 경향을 보인다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해될 수 있다.

[0173] 평가 3-3. 산소 분위기하 열중량 분석을 통한 가열온도별 CTF의 확인

[0174] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 아미드기를 가진 전구체인 TA로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 350℃ 및 400℃의 온도에서 가열되어 제조된 CTF의 산소 분위기 하에서의 열중량 분석(thermorgravimetric analysis, TGA) 결과를 도시한 것이다. 한편, 도 14의 X축은 온도, Y축은 무게를 나타낸다.

[0175] 도 14를 참조하면, 실시예 1-1의 경우 500℃까지 가열하더라도 무게 변화가 일어나지 않는 것으로 보아, 열에 의한 물질의 산화, 분해 등과 같은 손실이 일어나지 않는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 실시예 1-1의 경우 네트워크 구조가 충분히 형성되었다는 것을 확인할 수 있다. 반면에, 비교예 2-1의 경우 200℃부터 물질의 산화, 분해 등으로 무게가 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0176] 따라서 상기 제2단계의 가열 온도가 370℃ 미만인 경우, 즉 상기 제2단계의 가열 온도가 350℃인 경우 CTF의 합성 과정에서 아미드기로부터 트리아진기로 치환되는 반응이 충분히 일어나지 않아, CTF의 열적 안정성이 떨어지

는 것을 확인할 수 있다. 반면에, 상기 제2단계의 가열 온도가 370℃ 내지 430℃의 범위 이내인 경우, 즉 상기 제2단계의 가열 온도가 400℃인 경우 CTF의 합성과정에서 아미드기로부터 트리아진기로 치환되는 반응이 충분히 일어나, CTF의 열적 안정성이 높은 것을 확인할 수 있다.

[0177] 한편, 본 발명의 CTF가 니트릴기를 가진 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용하여 제조된 CTF인 경우에도 상기 평가 3-3. 산소 분위기하 열중량 분석을 통한 가열온도별 CTF의 확인의 값과 동일한 경향을 보인다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해될 수 있다.

[0179] 평가 3-4. BET(Brunauer-Emmett-Teller)법을 통한 가열온도별 CTF의 확인

[0180] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 아미드기를 가진 전구체인 TA로부터 P_2O_5 촉매를 이용해 350℃, 400℃ 및 450℃의 온도에서 가열되어 제조된 CTF의 질소 흡착 결과를 도시한 것이다.

[0181] 도 15를 참조하면, 실시예 1-1의 경우 비교예 2-1 및 비교예 2-2와 비교하여 상대적으로 높은 질소 흡착율을 나타냈다. 따라서 상기 제2단계의 가열 온도가 370℃ 미만인 경우, 즉 상기 제2단계의 가열 온도가 350℃인 경우 CTF의 합성 과정에서 아미드기로부터 트리아진기로 치환되는 반응이 충분히 일어나지 않아 CTF의 결정성이 낮고 불규칙적인 배열을 갖게 되므로 작은 비표면적을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0182] 반대로, 상기 제2단계의 가열 온도가 430℃를 초과하는 경우, 즉 상기 제2단계의 가열 온도가 450℃인 경우 가열 과정에서 탄화가 일어나 CTF의 합성 과정에서 치환되는 트리아진기가 제거되고, CTF의 결정성이 낮고 불규칙적인 배열을 갖게 되므로 작은 비표면적을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0183] 한편, 상기 제2단계의 가열 온도가 370℃ 내지 430℃의 범위 이내인 경우, 즉 상기 제2단계의 가열 온도가 400℃인 경우 CTF의 합성 과정에서 아미드기로부터 트리아진기로 치환되는 반응이 충분히 일어나, CTF의 결정성이 높고 규칙적인 배열을 갖게 되므로 넓은 비표면적을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0184] 한편, 본 발명의 CTF가 니트릴기를 가진 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용하여 제조된 CTF인 경우에도 상기 평가 3-4. BET법을 통한 가열온도별 CTF의 확인의 값과 동일한 경향을 보인다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해될 수 있다.

[0186] 평가 4. 제2단계의 가열시간에 따른 CTF의 수득율 확인

[0187] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용한 CTF 제조에 있어 가열시간에 따른 CTF의 수율을 측정한 결과를 도시한 것이다.

[0188] 도 16을 참조하면, 실시예 2에 따라 상기 제2단계의 400℃까지 승온 후 가열과정을 25시간동안 진행하면서 가열시간에 따른 합성된 CTF의 수득율을 측정한 결과 상기 제2단계의 가열시간이 지날수록 CTF의 수율이 증가하다가 12시간이 되는 시점에서 CTF의 수율이 일정한 값으로 수렴하는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0189] 최소한의 시간으로 최대의 수율을 얻을 수 있는 구간을 선택하는 것이 효율적인 점에 비추어, 본 발명의 CTF의 제조방법에 있어서 제2단계의 가열시간은 10시간 내지 15시간 이내인 것이 바람직하다는 것을 확인할 수 있다. 다만, 상기 제2단계의 가열시간이 12시간이 되는 시점부터 CTF의 수득율이 일정한 값으로 수렴하는 것이므로, 상기 제2단계의 가열시간 범위의 상한 값인 15시간을 초과하여 가열하더라도 본 발명이 목적하는 효과를 달성할 수 있다.

[0190] 한편, 본 발명의 CTF가 니트릴기를 가진 전구체로부터 P_2O_5 촉매를 이용하여 제조된 CTF인 경우에도 상기 평가 4. 제2단계의 가열시간에 따른 CTF의 수득율 확인의 값과 동일한 경향을 보인다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해될 수 있다.

[0192] 상술한 구성을 채용함으로써, 본 발명은 CTF 내부에 금속 이물질이 남지 않는 순수한 유기 다공성 물질을 만들 수 있으며, 기존의 금속이나 강산을 포함하는 촉매에 비해 친환경적인 다공성의 CTF 제조방법을 제공할 수 있다.

[0193] 또한, 상기 본 발명의 CTF 제조방법에 의하여 기존 CTF 합성의 유일한 전구체인 니트릴 화합물뿐만 아니라 아미드 화합물까지 전구체로 사용할 수 있어 더욱 다양한 CTF 합성이 가능할 수 있다.

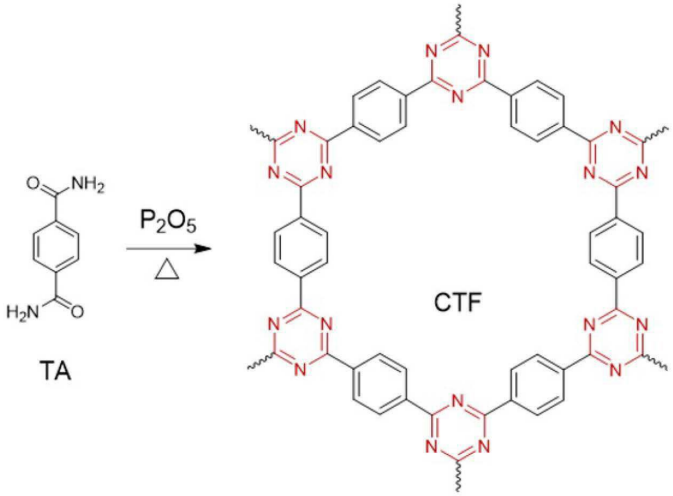
[0194] 또한, 상기 본 발명의 CTF의 제조방법에 의하여 높은 열적 안정성, 높은 결정성 및 넓은 비표면적을 가지는 다공성의 CTF를 제공할 수 있다.

[0195] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.

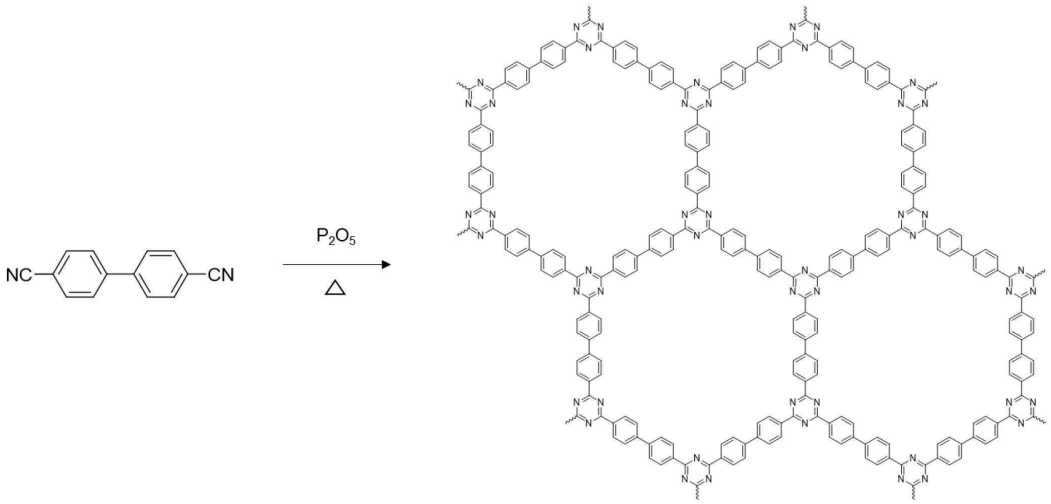
[0196] 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

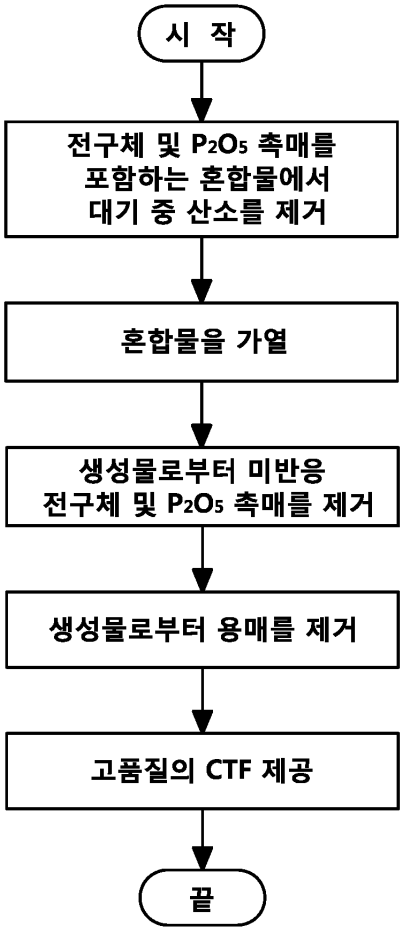
도면1



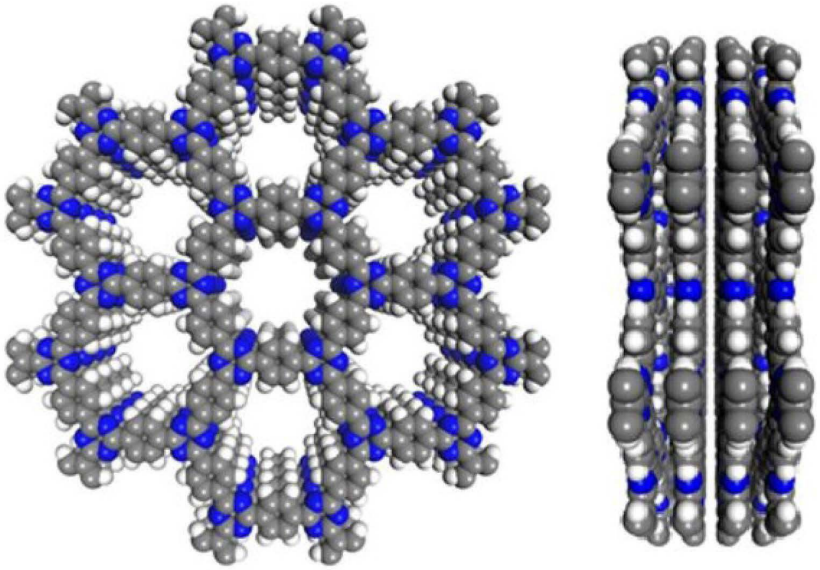
도면2



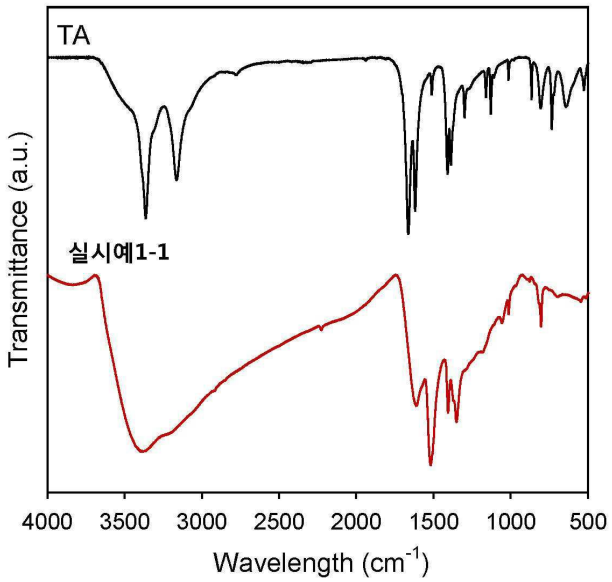
도면3


시 작
전구체 및 P2O5 촉매를 포함하는 혼합물에서 대기 중 산소를 제거
혼합물을 가열
생성물로부터 미반응 전구체 및 P2O5 촉매를 제거
생성물로부터 용매를 제거
고품질의 CTF 제공
끝

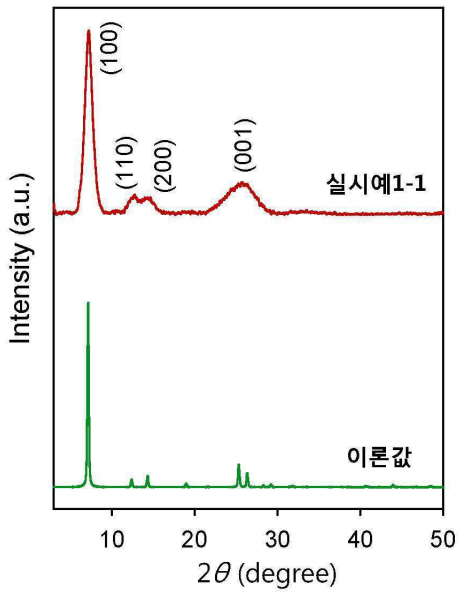
도면4



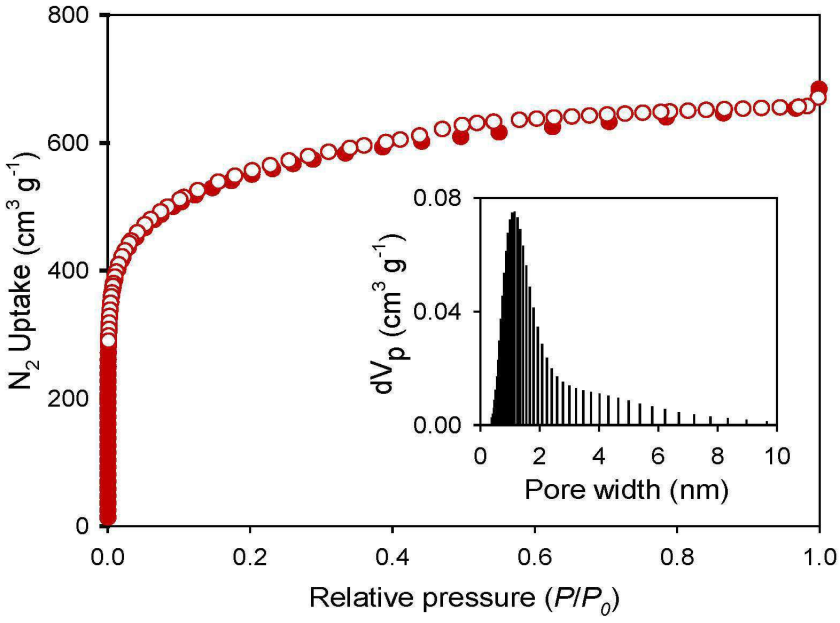
도면5


TA
실시예1-1
Transmittance (a.u.)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavelength (cm-1)

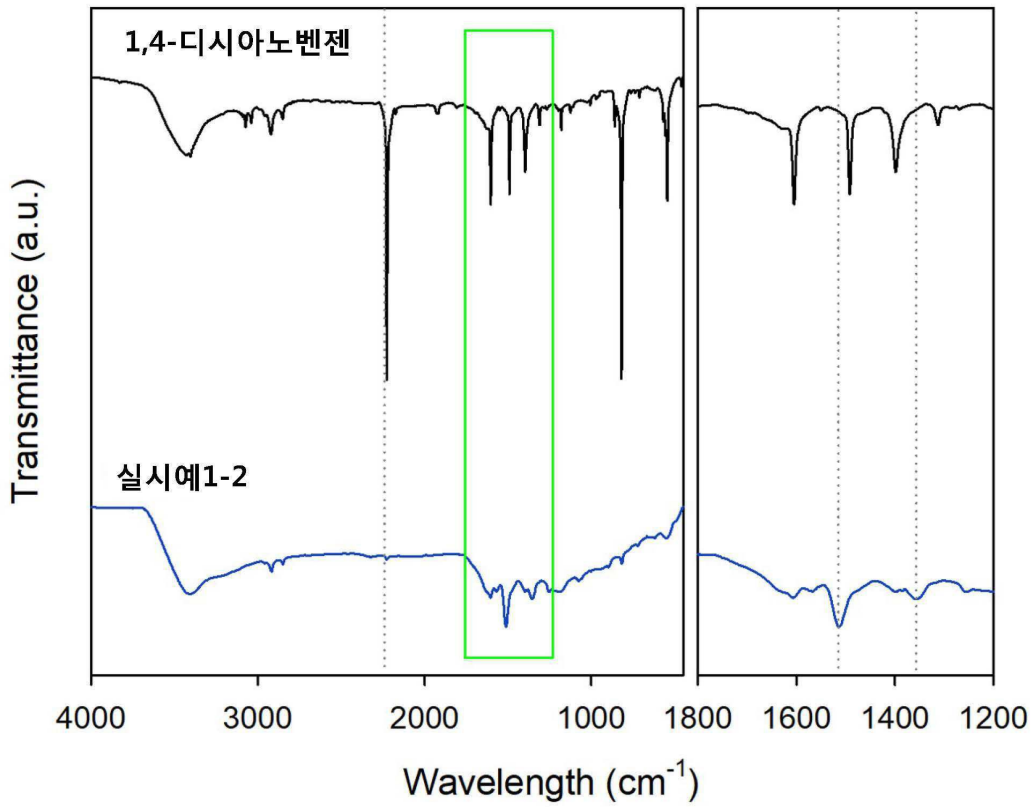
도면6


(100)
(110)
(200)
(001)
실시예1-1
이론값
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
2θ (degree)

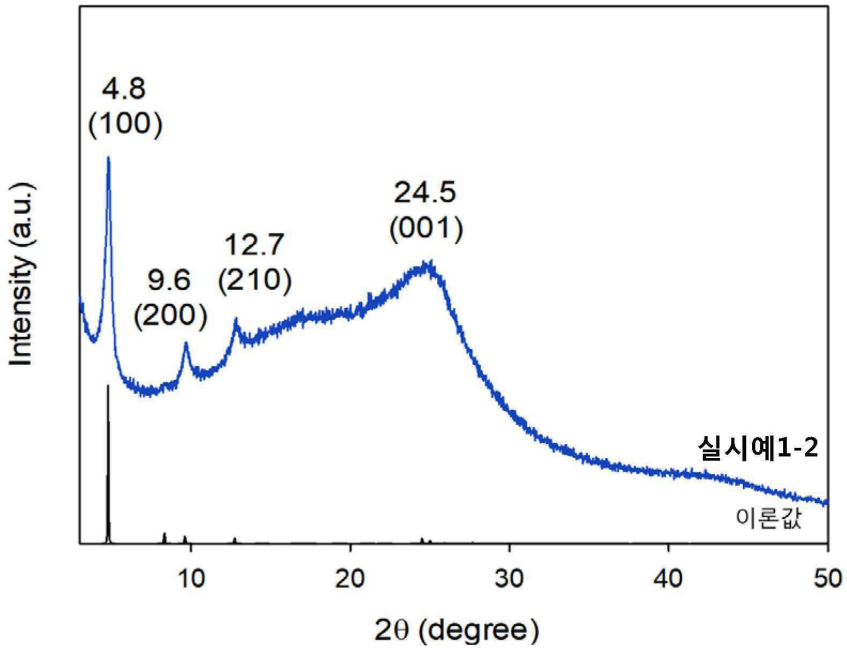
도면7


800
600
400
200
0
N_2 Uptake (cm^3 g^{-1})
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative pressure (P/P_0)
0.08
0.04
0.00
dV_p (cm^3 g^{-1})
0
2
4
6
8
10
Pore width (nm)

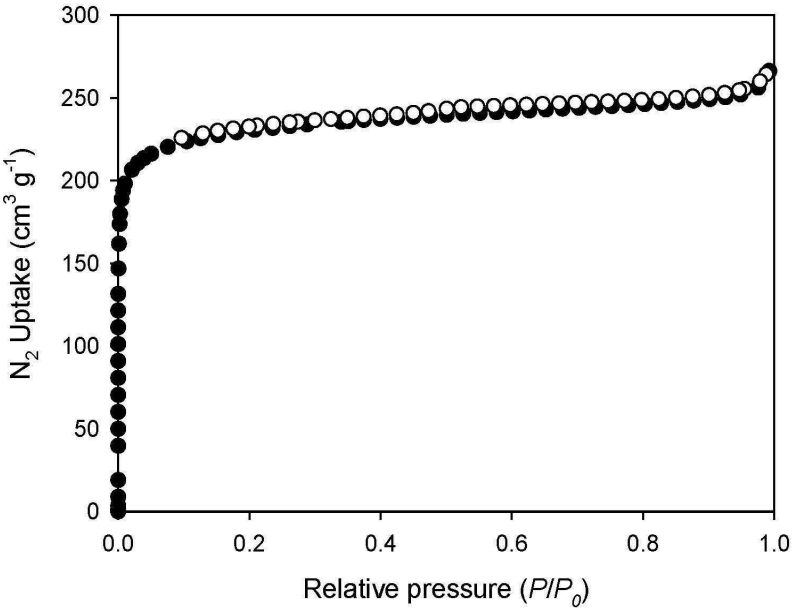
도면8


1,4-디시아노벤젠
실시예1-2
Transmittance (a.u.)
4000
3000
2000
1000
1800
1600
1400
1200
Wavelength (cm^{-1})

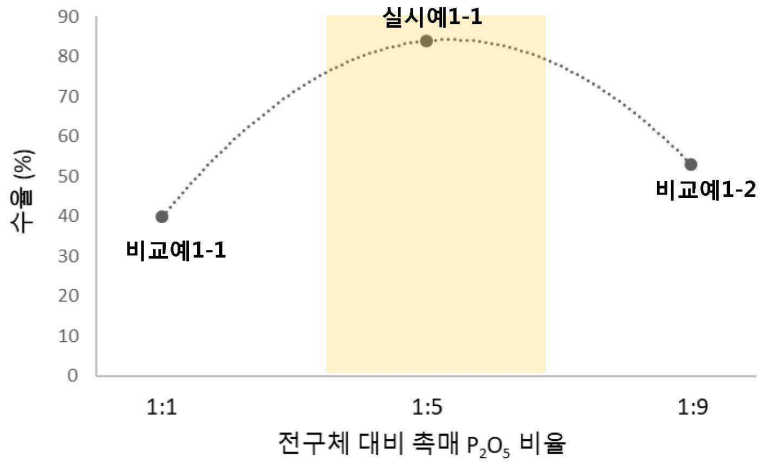
도면9


4.8
(100)
9.6
(200)
12.7
(210)
24.5
(001)
Intensity (a.u.)
실시예1-2
이론값
10
20
30
40
50
2θ (degree)

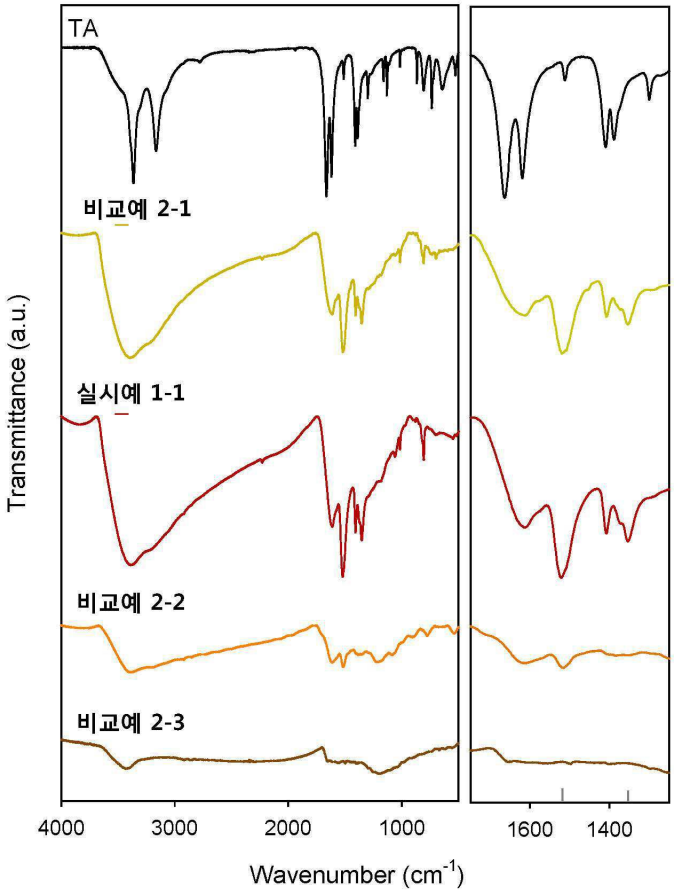
도면10


300
250
200
150
100
50
0
N2 Uptake (cm3 g-1)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative pressure (P/P0)

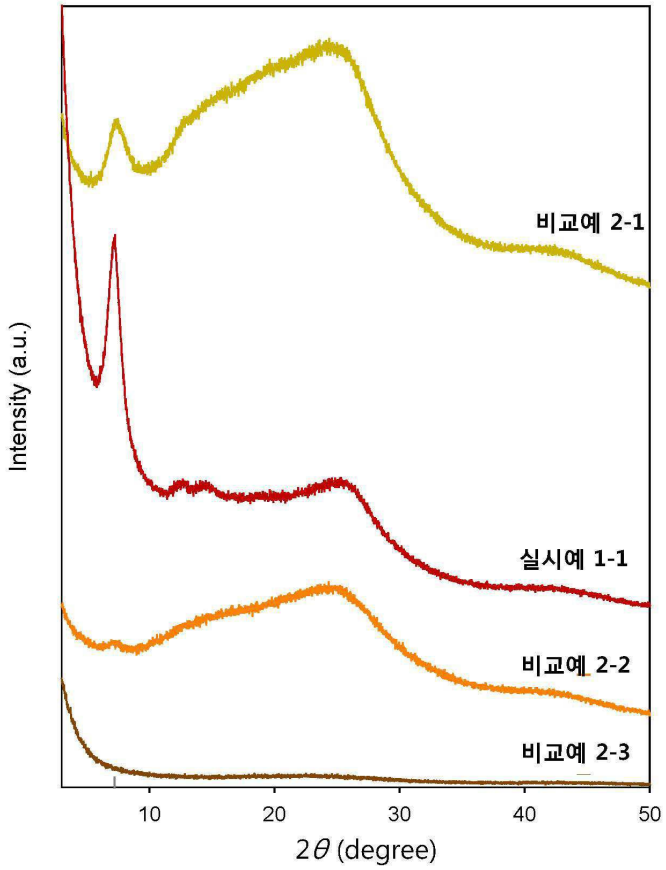
도면11


실시예1-1
비교예1-1
비교예1-2
수율 (%)
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1:1
1:5
1:9
전구체 대비 촉매 P_2O_5 비율

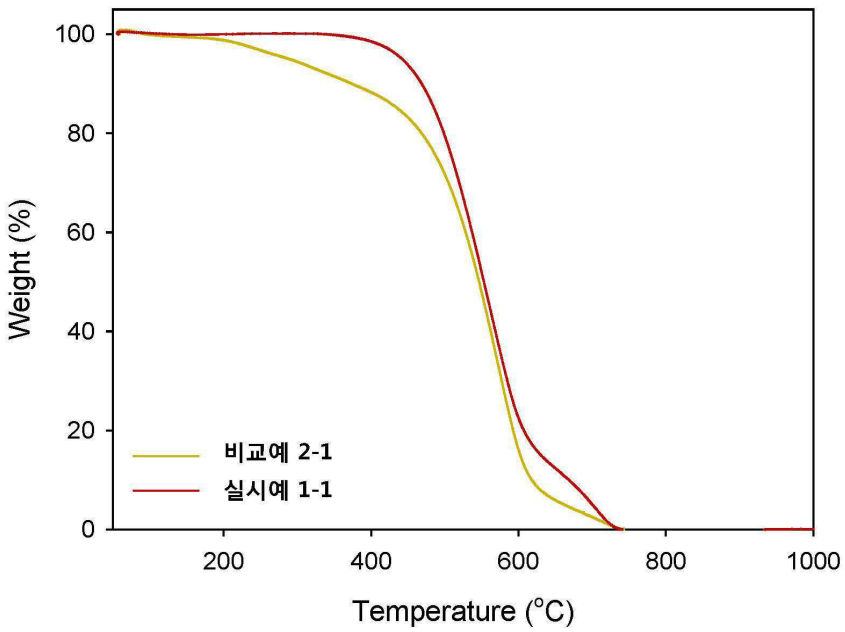
도면12


TA
비교예 2-1
실시예 1-1
비교예 2-2
비교예 2-3
Transmittance (a.u.)
4000
3000
2000
1000
1600
1400
Wavenumber (cm^{-1})

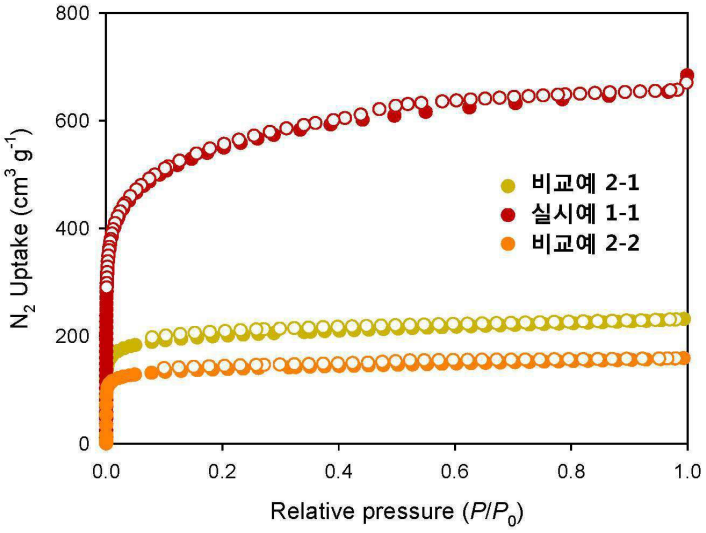
도면13


Intensity (a.u.)
비교예 2-1
실시예 1-1
비교예 2-2
비교예 2-3
10
20
30
40
50
2θ (degree)

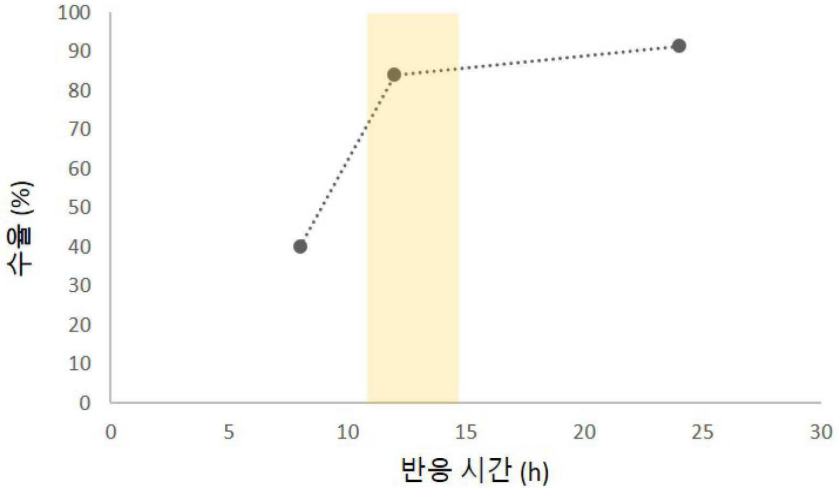
도면14


Weight (%)
100
80
60
40
20
0
비교예 2-1
실시예 1-1
200
400
600
800
1000
Temperature (°C)

도면15


800
600
400
200
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
N2 Uptake (cm3 g-1)
Relative pressure (P/P0)
비교예 2-1
실시예 1-1
비교예 2-2

도면16


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
5
10
15
20
25
30
수율 (%)
반응 시간 (h)