

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2021-0006269
(43) 공개일자 2021년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 3/06 (2006.01) C07F 3/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 3/06 (2013.01)
C07F 3/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0112874
(22) 출원일자 2019년09월11일
심사청구일자 2019년09월11일
(30) 우선권주장
1020190081972 2019년07월08일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
홍창섭
서울특별시 강남구 압구정로 151, 122동 904호
김효진
서울특별시 성북구 고려대로13길 10-10, 404호
이화영
경기도 화성시 병점4로 16, 404호
(74) 대리인
정은열, 김태훈

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 이금속계 금속-유기 골격체 및 이를 포함하는 이산화탄소 흡착제

(57) 요약

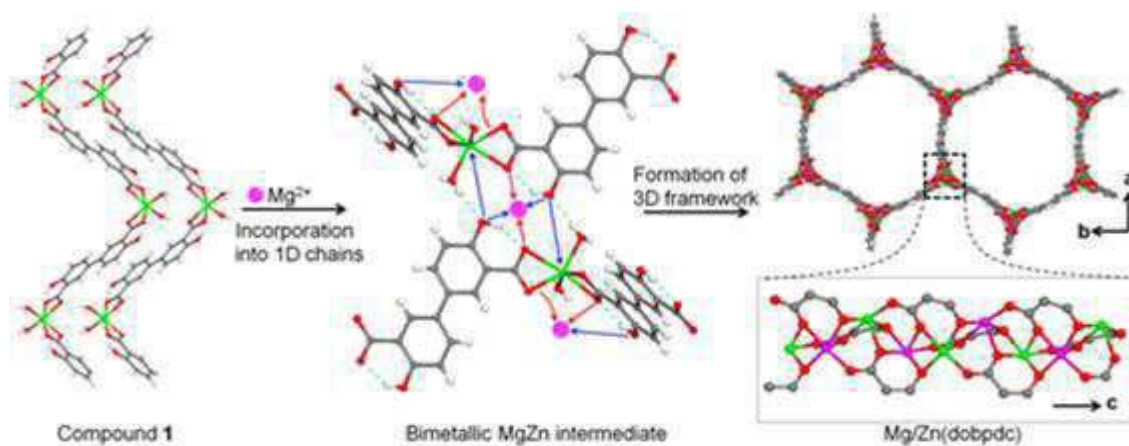
본 발명은 하기 [화학식 1]로 표현되는 금속-유기 골격체 및 이를 포함하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다:

[화학식 1]



(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



상기 화학식 1에서, 상기 M과 M'는 서로 상이하고, 각각 Mg, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 2가 금속이며, 상기 dobpdc는 4,4'-디하이드록시-[1,1'-바이페닐-3,3'-디카복실레이트]이고,

상기 SOL1과 SOL2는 서로 상이하고, 각각 메탄올, 에탄올, 다이메틸포름아마이드, 테트라하이드로퓨란 및 물 (H₂O) 중에서 선택되는 비 디아민(nondiamine) 계열 용매이거나, 또는 에틸렌디아민(en), 디메틸에틸렌디아민 (mmen), 피페라진(ppz), N,N-디메틸에틸렌디아민, N-에틸에틸렌디아민 및 N-아이소프로필에틸렌디아민 중에서 선택되는 디아민 계열 용매이며,

상기 A는 에탄올, 메탄올, 다이메틸포름아마이드(DMF), 디에틸포름아마이드, 물 및 아세토니트릴 중에서 선택되는 1종 이상의 유기 용매이고,

상기 x는 0 보다 크고 2 보다 작은 실수이고, 상기 y는 0 보다 크고 2 보다 작거나 같은 실수이다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2012-0008901
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	거대과학연구개발사업
연구과제명	혁신적인 CO2포집용 금속-유기 골격체 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.02.01 ~ 2020.01.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018R1A2A1A05079297
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업
연구과제명	혁신적인 유해물질 탐지/제거를 위한 다공성 플랫폼 개발
기 여 율	40/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	CRC-14-1-KRICT
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	국가과학기술연구회 미래선도형 융합연구단사업
연구과제명	분자적 수준의 인력 조절을 통한 에탄/에틸렌 고선택성 MOF-74 개발
기 여 율	10/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1]로 표현되는 금속-유기 골격체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 M과 M'는 서로 상이하고, 각각 Mg, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 2가 금속이며, 상기 dobpdc는 4,4'-디하이드록시-[1,1'-바이페닐-3,3'-디카복실레이트]이고,

상기 SOL1과 SOL2는 서로 상이하고, 각각 메탄올, 에탄올, 다이메틸포름아마이드, 테트라하이드로퓨란 및 물(H₂O) 중에서 선택되는 비 디아민(nondiamine) 계열 용매이거나, 또는 에틸렌디아민(en), 디메틸에틸렌디아민(mmen), 피페라진(ppz), N,N-디메틸에틸렌디아민, N-에틸에틸렌디아민 및 N-아이소프로필에틸렌디아민 중에서 선택되는 디아민 계열 용매이며,

상기 A는 에탄올, 메탄올, 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이에틸포름아마이드, 물 및 아세토니트릴 중에서 선택되는 1종 이상의 유기 용매이고,

상기 x는 0 보다 크고 2 보다 작은 실수이고, 상기 y는 0 보다 크고 2 보다 작거나 같은 실수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 M은 Mg, Mn, Co 또는 Ni이고,

상기 M'는 Zn이며,

상기 x는 0보다 크고 2 보다 작은 실수인 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 SOL1은 DMF이고, 상기 y는 2인 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 SOL1은 DMF, 에틸렌디아민(en) 또는 디메틸에틸렌디아민(mmen)이고,

상기 SOL2는 물(H₂O)이며,

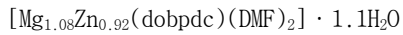
상기 y는 0 내지 2 사이의 실수인 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체.

청구항 5

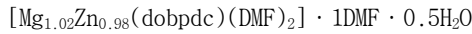
제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체는 하기 [화학식 2] 내지 [화학식 8] 중 어느 하나로 표현되는 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체:

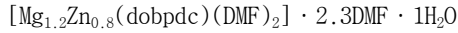
[화학식 2]



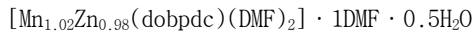
[화학식 3]



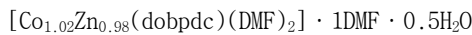
[화학식 4]



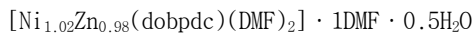
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



청구항 6

제1항에 따른 금속-유기 골격체를 포함하는 흡착제.

청구항 7

제1항에 따른 금속-유기 골격체를 포함하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 8

제1항에 따른 금속-유기 골격체를 포함하는 흡착제를 이산화탄소를 포함하는 기체와 접촉시키는 단계를 포함하는 이산화탄소 제거방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이금속계 금속-유기 골격체 및 이를 포함하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구 온난화의 주범인 CO₂ 배출량의 30~40%는 화력발전소에서 발생하며, 배가스에서의 CO₂ 농도는 150 mbar이다. 가스와 고체 흡착제의 사이에서의 효과적인 흡착을 위한 유동층에서는 층의 바닥에서부터 흡착과정이 진행되고, 층의 윗부분에 도달하면 약 30 mbar까지 CO₂의 농도가 감소하게 된다. 따라서 유동층에서 사용되는 고체 흡착제는 넓은 범위의 CO₂ 농도에서 흡착이 가능해야 한다. 또한, 흡착 과정 후, 흡착제는 재생기로 옮겨져 재활성화 되는데 기존의 흡착제들은 고농도 CO₂ 및 저온 환경에서 탈착과정이 잘 이뤄지지 않아 재사용에 문제가 있었다. 따라서, 저농도에서의 높은 흡착능 뿐만 아니라 고농도에서 탈착이 잘 이루어지는 흡착제에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0003] 고체 흡착제 중 널리 사용되고 있는 물질로는 금속-유기 골격체(metal-organic framework, 이하 'MOF'라 함)가 있다. MOF는 금속염과 유기 리간드로 구성된 일종의 배위 중합체 화합물로서, 선형인 1차, 판상구조인 2차, 그리고 복잡한 3차원적 구조에 이르기까지 다양한 배위구조를 형성하며, 결정성 고체로서 큰 표면적을 가지며 기공을 조절할 수 있다는 이점이 있어, CO₂ 포집을 위한 효과적인 흡착제로 사용하기 위한 연구가 진행 중에 있으

며, MOF에 아민기를 도입함으로써 아민기와 이산화탄소의 탄소 원자간 화학적 결합을 통해 흡착능을 획기적으로 향상된 결과가 보고된 바 있다.

[0004] 그러나 종래 개발된 MOF를 실제 이산화탄소 포집 공정에 적용하기 위해서는 다음과 같은 조건이 만족되어야만 한다.

[0005] 첫 번째로, 포집에너지를 감축하는 것이다. 이는 실 공정 적용을 위해서 반드시 고려해야할 사항으로, 흡착과 탈착시 발생하는 열을 교환하여 이산화탄소 포집 에너지를 감축할 필요성이 있다. 즉, 이산화탄소 흡착 온도와 탈착 온도의 차가 작으면, 이산화탄소를 흡수하고 탈착하는 과정에서 생기는 재생에너지를 효과적으로 감축할 수 있게 된다. 흡착과 탈착 온도차(ΔT)를 30 °C 이하의 수준으로 만들 수 있다면 현열교환을 할 필요가 없으므로 이산화탄소 포집 에너지를 급격하게 줄일 수 있게 된다.

[0006] 두 번째로, 수분 조건에서 안정성을 유지해야 한다. 지구 온난화의 주범인 이산화탄소는 주로 화력발전소를 통해 배출되고 있으며, 발전소에서 배출되고 있는 배가스의 조성은 이산화탄소가 약 15%, 질소가 약 75% 정도로 이산화탄소와 질소가 배가스의 90 부피%를 가지고 있으나 나머지 약 10%의 연소기체 또한 존재한다. 그 중 물은 5~7% 정도를 차지하고 있는데, MOF가 이산화탄소를 흡착하는 과정에서 수증기가 존재하면, 흡착된 이산화탄소와 물의 치환 반응이 일어날 수 있고, 금속-리간드간 결합이 깨지게 되어 MOF 구조가 무너지게 될 수 있다. 또한, 미량으로 존재하는 이산화황(SO_2), 이산화질소(NO_2) 등의 산성가스는 물과 만나면 강산으로 변하기 때문에 MOF 구조에 영향을 줄 수 있다. 결과적으로, 이러한 성분들이 MOF 구조체에 영향을 주어 결론적으로 이산화탄소 흡착능에 직접적인 영향을 줄 수 있다. 따라서 발전소 배가스에 포함되어 있는 수분과 산성가스로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있는 이산화탄소 흡착제의 개발이 요구되는 실정이다.

[0007] 또한, 종래 MOF 관련 연구들은 모두 단일 금속 기반의 MOF를 이용한 이산화탄소 흡착 기술 개발에 집중되어 온 반면, 이금속계 기반의 MOF 제조 및 이를 활용한 이산화탄소 흡착 기술에 대한 개발은 거의 이루어지고 있지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 이금속계 기반의 신규 금속-유기 골격체 및 이를 이용한 이산화탄소 흡착제를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,

[0010] 하기 [화학식 1]로 표현되는 금속-유기 골격체를 제공한다:

[0011] [화학식 1]

[0012] $[M_xM'_{2-x}(dobpdc)(SOL1)_y(SOL2)_{2-y}] \cdot A$

[0013] 상기 화학식 1에서,

[0014] 상기 M과 M'는 서로 상이하고, 각각 Mg, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 2가 금속이며,

[0015] 상기 dobpdc는 4,4'-디하이드록시-[1,1'-바이페닐-3,3'-디카복실레이트]이고,

[0016] 상기 SOL1과 SOL2는 서로 상이하고, 각각 메탄올, 에탄올, 다이메틸포름아마이드, 테트라하이드로퓨란 및 물(H_2O) 중에서 선택되는 비 디아민(nondiamine) 계열 용매이거나, 또는 에틸렌디아민(en), 디메틸에틸렌디아민(mmen), 피페라진(ppz), N,N-디메틸에틸렌디아민, N-에틸에틸렌디아민 및 N-아이소프로필에틸렌디아민 중에서 선택되는 디아민 계열 용매이며,

[0017] 상기 A는 에탄올, 메탄올, 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이에틸포름아마이드, 물 및 아세토니트릴 중에서 선택되는 1종 이상의 유기 용매이고,

[0018] 상기 x는 0 보다 크고 2 보다 작은 실수이고, 상기 y는 0 보다 크고 2 보다 작거나 같은 실수이다.

- [0019] 본 발명에 따르면, 상기 M은 Mg, Mn, Co 또는 Ni이고, 상기 M'는 Zn이며, 상기 x는 0보다 크고 2보다 작은 실수일 수 있다.
- [0020] 본 발명에 따르면, 상기 SOL1은 DMF이고, 상기 y는 2일 수 있다.
- [0021] 본 발명에 따르면, 상기 SOL1은 DMF, 에틸렌디아민(en) 또는 디메틸에틸렌디아민(mmen)이고, 상기 SOL2는 물(H₂O)이며, 상기 y는 0 내지 2 사이의 실수일 수 있다.
- [0022] 본 발명에 따르면, 상기 금속-유기 골격체는 하기 [화학식 2] 내지 [화학식 8] 중 어느 하나로 표현되는 것일 수 있다:
- [0023] [화학식 2]
- [0024] $[Mg_{1.08}Zn_{0.92}(dobpdc)(DMF)_2] \cdot 1.1H_2O$
- [0025] [화학식 3]
- [0026] $[Mg_{1.02}Zn_{0.98}(dobpdc)(DMF)_2] \cdot 1DMF \cdot 0.5H_2O$
- [0027] [화학식 4]
- [0028] $[Mg_{1.2}Zn_{0.8}(dobpdc)(DMF)_2] \cdot 2.3DMF \cdot 1H_2O$
- [0029] [화학식 5]
- [0030] $[Mn_{1.02}Zn_{0.98}(dobpdc)(DMF)_2] \cdot 1DMF \cdot 0.5H_2O$
- [0031] [화학식 6]
- [0032] $[Co_{1.02}Zn_{0.98}(dobpdc)(DMF)_2] \cdot 1DMF \cdot 0.5H_2O$
- [0033] [화학식 7]
- [0034] $[Ni_{1.02}Zn_{0.98}(dobpdc)(DMF)_2] \cdot 1DMF \cdot 0.5H_2O$
- [0035] [화학식 8]
- [0036] $[Mg_{1.02}Zn_{0.98}(dobpdc)(mmen)_{1.7}(H_2O)_{0.3}] \cdot 1.2H_2O$.
- [0037] 본 발명은 또한, 상기 금속-유기 골격체를 포함하는 흡착제를 제공한다.
- [0038] 본 발명은 또한, 상기 금속-유기 골격체를 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.
- [0039] 본 발명은 또한, 상기 금속-유기 골격체를 포함하는 흡착제를 이산화탄소를 포함하는 기체와 접촉시키는 단계를 포함하는 이산화탄소 제거방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0040] 본 발명에 따르면 유사한 금속 비율을 가지고, 높은 결정성을 가지며, 자유로운 기공 크기 조절을 통해 질소에 대한 이산화탄소 흡착 선택성이 우수하여 효과적으로 배가스 및 공기중 이산화탄소를 포집할 수 있는, 이종금속 기반의 금속-유기 골격체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 도 1은 본 발명에 따른 이금속계 Mg/Zn(dobpdc) 합성 시에, (a)는 3.5 당량의 Mg²⁺를 130 °C에서 화합물 1과 반응시켰을 때, 반응 시간에 따른 Mg/Zn 비율을 나타내고, (b)는 합성에 사용된 Mg²⁺와 화합물 1의 몰 비율에 따른 Mg/Zn 비율을 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명에 따라 1차원 구조의 Zn(H₂dobpdc)(화합물 1)로부터 3차원 구조의 이금속계 Mg/Zn(dobpdc)이 합성되는 메커니즘을 나타낸 도면이다.
- 도 3은 화합물 1을 이용하여 Mg/Zn(dobpdc) 합성시에 반응시간별 (a) PXRD 데이터와 (b) IR 스펙트럼을 나타낸

것이다.

도 4는 화합물 1을 이용하여 Mg/Zn(dobpdc) 합성시에 시간에 따른 상변화를 나타낸 SEM 이미지이다.

도 5는 화합물 1로부터 합성된 Mg/Zn(dobpdc)의 (a-c) 세 개의 다른 지점에서 분석한 TEM-EDS 및 (d) SEM-EDS elemental mapping을 나타낸 것이다.

도 6은 열 용매 합성법을 이용하여 합성된 Mg/Zn(dobpdc)의 반응시간별 (a) PXRD 데이터 (b) IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7은 열 용매 합성법을 이용하여 합성된 Mg/Zn(dobpdc)의 SEM 이미지이다.

도 8은 열 용매 합성법을 이용하여 합성된 Mg/Zn(dobpdc)의 세 개의 다른 지점에서 분석한 TEM-EDS를 나타낸 것이다.

도 9는 화합물 1로부터 합성된 Mn/Zn(dobpdc), Ni/Zn(dobpdc), Co/Zn(dobpdc)의 PXRD 데이터를 나타낸 것이다.

도 10은 화합물 1로부터 합성된 (a) Mn/Zn(dobpdc), (b) Ni/Zn(dobpdc), (c) Co/Zn(dobpdc)의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 11은 화합물 1로부터 합성된 (a) Mn/Zn(dobpdc), (b) Ni/Zn(dobpdc), (c) Co/Zn(dobpdc)의 XPS 데이터를 나타낸 것이다.

도 12는 화합물 1로부터 합성된 Mg/Zn(dobpdc)와 이를 다이아민으로 기능화시킨 mmen-Mg/Zn(dobpdc)의 PXRD 데이터를 나타낸 것이다.

도 13은 (a) Mg/Zn(dobpdc), mmen-Mg/Zn(dobpdc)의 질소 흡착 등온선 (b) Mg/Zn(dobpdc)의 기공 크기 분석 및 (c) mmen-Mg/Zn(dobpdc)의 기공 크기 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 14는 mmen-Mg/Zn(dobpdc)의 298 K, 323 K, 348 K에서의 이산화탄소 흡착 등온선으로, (a) linear 흡착 등온선, (b) log scale 흡착 등온선을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 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.

[0044] 본 발명에서는 하기 [화학식 1]로 표현되는 금속-유기 골격체를 제공한다:

[0045] [화학식 1]

[0046] $[M_xM'_{2-x}(dobpdc)(SOL1)_y(SOL2)_{2-y}] \cdot A$

[0047] 상기 화학식 1에서,

[0048] 상기 M과 M'는 서로 상이하고, 각각 Mg, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 2가 금속이며,

[0049] 상기 dobpdc는 4,4'-디하이드록시-[1,1'-바이페닐-3,3'-디카복실레이트]이고,

[0050] 상기 SOL1과 SOL2는 서로 상이하고, 각각 메탄올, 에탄올, 다이메틸포름아마이드, 테트라하이드로퓨란 및 물 (H₂O) 중에서 선택되는 비 디아민(nondiamine) 계열 용매이거나, 또는 에틸렌디아민(en), 디메틸에틸렌디아민(mmen), 피페라진(ppz), N,N-디메틸에틸렌디아민, N-에틸에틸렌디아민 및 N-아이소프로필에틸렌디아민 중에서 선택되는 디아민 계열 용매이며,

[0051] 상기 A는 에탄올, 메탄올, 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이에틸포름아마이드, 물 및 아세토니트릴 중에서 선택되는 1종 이상의 유기 용매이고,

- [0052] 상기 x는 0 보다 크고 2 보다 작은 실수이고, 상기 y는 0 보다 크고 2 보다 작거나 같은 실수이다.
- [0054] 본 발명에 따르면, 상기 M은 Mg, Mn, Co 또는 Ni이고, 상기 M'는 Zn이며, 상기 x는 0 보다 크고 2 보다 작은 실수인 것이 바람직하고, 0.9 내지 1.1의 사이의 실수인 것이 더욱 바람직할 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따르면, 상기 SOL1은 DMF이고, 상기 y는 2인 것이 바람직하다.
- [0056] 본 발명에 따르면, 상기 SOL1은 DMF, 에틸렌디아민(en) 또는 디메틸에틸렌디아민(mmen)이고, 상기 SOL2는 물(H₂O)이며, 상기 y는 0 내지 2 사이의 실수인 것이 바람직하고, 1.3 내지 1.8 사이의 실수인 것이 더욱 바람직할 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따르면, 상기 금속-유기 골격체는 하기 [화학식 2] 내지 [화학식 8] 중 어느 하나로 표현되는 것을 특징으로 할 수 있다:
- [0058] [화학식 2]
- [0059] $[Mg_{1.08}Zn_{0.92}(dobpdc)(DMF)_2] \cdot 1.1H_2O$
- [0060] [화학식 3]
- [0061] $[Mg_{1.02}Zn_{0.98}(dobpdc)(DMF)_2] \cdot 1DMF \cdot 0.5H_2O$
- [0062] [화학식 4]
- [0063] $[Mg_{1.2}Zn_{0.8}(dobpdc)(DMF)_2] \cdot 2.3DMF \cdot 1H_2O$
- [0064] [화학식 5]
- [0065] $[Mn_{1.02}Zn_{0.98}(dobpdc)(DMF)_2] \cdot 1DMF \cdot 0.5H_2O$
- [0066] [화학식 6]
- [0067] $[Co_{1.02}Zn_{0.98}(dobpdc)(DMF)_2] \cdot 1DMF \cdot 0.5H_2O$
- [0068] [화학식 7]
- [0069] $[Ni_{1.02}Zn_{0.98}(dobpdc)(DMF)_2] \cdot 1DMF \cdot 0.5H_2O$
- [0070] [화학식 8]
- [0071] $[Mg_{1.02}Zn_{0.98}(dobpdc)(mmen)_{1.7}(H_2O)_{0.3}] \cdot 1.2H_2O$.
- [0072] 본 발명에서는 또한, 상기 금속-유기 골격체를 포함하는 흡착제를 제공한다.
- [0073] 본 발명에서는 또한, 상기 금속-유기 골격체를 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.
- [0074] 본 발명에서는 또한, 상기 금속-유기 골격체를 포함하는 흡착제를 이산화탄소를 포함하는 기체와 접촉시키는 단계를 포함하는 이산화탄소 제거방법을 제공한다.
- [0076] [실시예]
- [0077] 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. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.
- [0079] **실험 방법**

[0080] **재료**

[0081] 실험에 사용된 모든 화학 물질 및 용매는 시약 등급이며, 추가 정제없이 사용하였다. 종래 문헌 절차에 따라, 4,4'-Dihydroxy-(1,1'-biphenyl)-3,3'-dicarboxylic acid ($H_4dobpdc$)를 합성하여 사용하였다(T. M. McDonald, W. R. Lee, J. A. Mason, B. M. Wiers, C. S. Hong and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 7056-7065.).

[0083] **$[Zn(H_2dobpdc)(H_2O)_2] \cdot 0.2H_2O$ (화합물 1, 1D $Zn(H_2dobpdc)$ 로 표시)의 합성**

[0084] $H_4dobpdc$ (0.55g, 2mmol)를 1M NaOH (4mL)로 처리했다. 실온에서 혼합물을 초음파 처리하여 투명한 용액을 수득하고 용액의 pH를 8~9로 유지하였다. 생성된 용액에 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 의 수용액 (3 mL) (0.60 g, 2.1 mmol)을 첨가하여 결정을 생성 및 침전시켰다. 조생성물을 아세트산 및 물로 세척하고, 고진공 조건 하에서 실온에서 건조시켜 1차원의 Zn 중합체(1D $Zn(H_2dobpdc)$)를 생성하였다. 초기 침전 후 용액의 여과액을 천천히 증발시켜 단결정을 수득하였다. Yield: 0.45g (64%). Anal. calcd for $C_{14}H_{12.4}O_{8.2}Zn$: C, 44.58; H, 3.31. Found: C, 44.38; H, 3.35.

[0086] **$M_2(dobpdc)$ 의 합성**

[0087] **$[Mg_2(dobpdc)(DMF)_2] \cdot 1.6DMF \cdot 1.3H_2O$ [$Mg_2(dobpdc)$ 로 표시]의 합성**

[0088] $H_4dobpdc$ (86mg, 0.36mmol), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (185mg, 0.73mmol) 및 12mL의 용매 (DMF:EtOH = 1:1, v/v)를 24mL Pyrex 셀에 넣고 PTFE 캡으로 밀봉하였다. 이어서, 생성된 혼합물을 130 °C로 예열된 대류 오븐에 넣고 이 온도에서 4시간 동안 유지시켜 무색 분말을 형성하였다. 분말을 여과를 통해 수집하고, DMF 및 MeOH로 세척하였다. Yield: 130mg (78%). Anal. calcd for $C_{24.8}H_{33.86}Mg_2N_{3.6}O_{10.9}$: C, 49.21; H, 5.63; N, 8.33. Found: C, 48.86; H, 5.64; N, 8.59.

[0090] **$[Zn_2(dobpdc)(DMF)_2] \cdot 1.6DMF \cdot 1.3H_2O$ [$Zn_2(dobpdc)$ 로 표시]의 합성**

[0091] $H_4dobpdc$ (86mg, 0.36mmol), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (214mg, 0.72mmol) 및 12mL의 용매 (DMF:EtOH = 1:1, v/v)를 24mL Pyrex 셀에 넣고 PTFE 캡으로 밀봉하였다. 이어서, 생성된 혼합물을 130 °C로 예열된 대류 오븐에 넣고 이 온도에서 4시간 동안 유지시켜 무색 분말을 형성하였다. 분말을 여과를 통해 수집하고, DMF 및 MeOH로 세척하였다. Yield: 90mg (93%). Anal. calcd for $C_{24.8}H_{33.8}N_{3.6}O_{10.9}Zn_2$: C, 43.33; H, 4.96; N, 7.33. Found: C, 43.71; H, 4.64; N, 7.03.

[0093] **열 용매 합성법을 이용한 $M_xM'_{2-x}(dobpdc)$ 의 합성**

[0094] **이금속계 $[Mg_{1.08}Zn_{0.92}(dobpdc)(DMF)_2] \cdot 1.1H_2O$ 의 합성**

[0095] $H_4dobpdc$ (43 mg, 0.16 mmol), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (140 mg, 0.56 mmol), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (46 mg, 0.16 mmol) 및 12 mL의 용매 (DMF:EtOH = 1:1, v/v)를 24mL 파이렉스 셀에 로딩하고 PTFE 캡으로 밀봉하였다. 이어서, 생성된 혼합물을 대류 오븐에 넣고 130 °C로 예열하고 이 온도에서 4시간 동안 유지시켜 분말을 형성하였다. 분말을 여과를 통해 수집하고, DMF 및 MeOH로 세척하였다. Yield: 80 mg (83%). Anal. calcd for $C_{20}H_{22.2}Mg_{1.08}N_{2.09}Zn_{0.92}$: C, 45.97; H, 4.28; N, 5.36. Found: C, 45.88; H, 4.14; N, 5.22.

[0097] **1차원 구조의 화합물 1로부터 3차원 구조의 $M_xM'_{2-x}(dobpdc)$ 의 합성**

- [0098] 이금속계 $[\text{Mg}_{1.02}\text{Zn}_{0.98}(\text{dobpdc})(\text{DMF})_2] \cdot 1\text{DMF} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [Mg/Zn(dobpdc)로 표시]의 합성
- [0099] 화합물 1 (66.5 mg, 0.178 mmol), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (185 mg, 0.73 mmol) 및 12 mL의 용매 (DMF:EtOH = 1:1, v/v)를 24mL 파이렉스 셀에 로딩하고, PTFE 캡으로 밀봉하였다. 이어서, 생성된 혼합물을 130 °C로 예열된 대류 오븐에 넣고 이 온도에서 4시간 동안 유지하여 무색 분말을 형성하였다. 분말을 여과를 통해 수집하고, DMF 및 MeOH로 세척하였다. Yield: 82mg (91%). Anal. calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{Mg}_{1.02}\text{Zn}_{0.98}\text{N}_3\text{O}_{9.5}$: C, 47.03; H, 4.81; N, 7.15. Found: C, 46.96; H, 4.89; N, 7.42.
- [0101] 이금속계 $[\text{Mg}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}(\text{dobpdc})(\text{DMF})_2] \cdot 2.3\text{DMF} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ 의 합성
- [0102] 반응 시간을 12시간으로 조절한 것을 제외하고는, 상기 Mg/Zn (dobpdc)와 동일한 방법에 따라 합성을 진행하였다. Anal. calcd for $\text{C}_{26.9}\text{H}_{38.1}\text{Mg}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}\text{N}_{4.3}\text{O}_{11.3}$: C, 47.24; H, 5.61; N, 8.81. Found: C, 47.00; H, 5.62; N, 9.00.
- [0104] 이금속계 [Mn/Zn(dobpdc)]의 합성
- [0105] $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 대신에 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 사용한 것을 제외하고는, 상기 Mg/Zn (dobpdc)와 동일한 방법에 따라 합성을 진행하였다.
- [0107] 이금속계 [Co/Zn(dobpdc)]의 합성
- [0108] $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 대신에 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용한 것을 제외하고는, 상기 Mg/Zn (dobpdc)와 동일한 방법에 따라 합성을 진행하였다.
- [0110] 이금속계 [Ni/Zn(dobpdc)]의 합성
- [0111] $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 대신에 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용한 것을 제외하고는, 상기 Mg/Zn (dobpdc)와 동일한 방법에 따라 합성을 진행하였다.
- [0113] mmen- $\text{M}_2(\text{dobpdc})$ 의 합성
- [0114] $[\text{Mg}_2(\text{dobpdc})(\text{mmen})_{1.58}(\text{H}_2\text{O})_{0.42}] \cdot 2.98\text{H}_2\text{O}$ [mmen- $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$ 로 표시]의 합성
- [0115] 고체 $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$ 를 MeOH에 1일 동안 담구어 놓았다. MeOH-exchanged 샘플 (100mg, 0.36mmol)을 70 °C에서 예열된 오븐에서 1시간 동안 건조시키고 250mL 1구 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. N, N'-디메틸 에틸렌디아민 (mmen) (1.89 mL, 18 mmol) 및 톨루엔 (100 mL)을 플라스크에 옮기고 혼합물을 50 °C에서 6시간 동안 초음파 처리하였다. 원심 분리를 통해 고체를 분리하고, 톨루엔 및 헥산으로 수차례 차례로 세정한 후, Ar 하에서 30 분간 건조시켰다. Yield: 170mg (98.2%). Anal. calcd for $\text{C}_{20.32}\text{H}_{31.76}\text{Mg}_2\text{N}_{3.16}\text{O}_{9.4}$: C, 46.99; H, 6.16; N, 8.52. Found: C, 47.31; H, 6.14; N, 8.13. 고형물을 110 °C에서 3시간 동안 배기시켜 활성화된 샘플을 수득하였다.
- [0117] $\text{Zn}_2(\text{dobpdc})(\text{mmen})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}] \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ [mmen- $\text{Zn}_2(\text{dobpdc})$ 로 표시]의 합성
- [0118] $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$ 대신에 $\text{Zn}_2(\text{dobpdc})$ 를 사용한 것을 제외하고는 mmen- $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$ 와 동일한 방법에 따라 합성을 진행하였다. Yield: 183mg (98.3%). Anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{26.4}\text{N}_3\text{O}_{7.2}\text{Zn}_2$: C, 43.30; H, 4.80; N, 7.57. Found: C, 43.09; H, 5.03; N, 7.79. 고형물을 110 °C에서 3시간 동안 배기시켜 활성화된 샘플을 수득하였다.

- [0120] **mmen-Mg/Zn(dobpdc)의 합성**
- [0121] **[Mg_{1.02}Zn_{0.98}(dobpdc)(mmen)_{1.7}(H₂O)_{0.3}] · 1.2H₂O [mmen-Mg/Zn(dobpdc)로 표시]의 합성**
- [0122] Mg₂(dobpdc) 대신에 화합물 1로부터 합성된 Mg/Zn(dobpdc)를 사용한 것을 제외하고는 mmen-Mg₂(dobpdc)와 동일한 방법에 따라 합성을 진행하였다. Yield: 173mg (98.1%). Anal. calcd for C_{20.8}H_{29.4}Mg_{1.02}N_{3.4}O_{7.5}Zn_{0.98}: C, 46.61; H, 5.53; N, 8.89. Found: C, 46.42; H, 5.24; N, 8.92. 고형물을 110 °C에서 3시간 동안 배기시켜 활성화된 샘플을 수득하였다.
- [0124] **물리적 측정(Physical Measurements)**
- [0125] IR 스펙트럼은 Nicolet iS10 FT-IR 분광기를 사용하여 ATR 모듈로 수득하였다. 분말 XRD 패턴은 2° min⁻¹의 스캔 속도 및 0.02°의 스텝 크기를 갖는 Rigaku Ultima III 회절 계에서 Cu Kα 방사선 (λ = 1.5406 Å)을 사용하여 기록하였으며, JSM-7001F 주사 전자 현미경을 사용하여 SEM 이미지를 수득하였다. C, H, N 및 S에 대한 원소 분석은 서강대 학교의 원소 분석 서비스 센터에서 수행하였다. XPS 데이터는 고려 대학교 반도체 및 디스플레이 녹색 제조 연구 센터에서 X-tool을 사용하여 수집하였다. SU-70을 이용하여 한국 기초 과학원에서 EDS-SEM 분석을 수행하였다. 한국 기초 과학 연구소에서 TECNAI G2 F30 S-Twin을 이용하여 EDS-TEM 분석을 수행하였다. NMR 데이터는 500 MHz 마그넷 시스템 500'54 Ascend Bruker NMR로부터 수득하였다.
- [0127] **가스 흡착 측정(Gas Sorption Measurements)**
- [0128] 순수한 N₂ (99.999%)와 CO₂ (99.999%)를 사용하여 흡착 실험을 진행하였다. 샘플의 N₂ 및 CO₂ 등온선은 Micromeritics 3-FLEX 기기를 사용하여 측정하였다.
- [0130] **결정학적 구조 결정(Crystallographic Structure Determination)**
- [0131] 화합물 1의 단결정을 이질소의 냉각 스트립하에서 냉동 루프상에 장착하였다. 포항 가속기 연구소에서 N₂의 냉각 스트립하에 Pt-코팅된 Si 이중 결정을 갖는 2D-SMC ADSC Quantum-210 검출기를 사용하여 회절 데이터를 싱크로트론 방사선으로 수집하였다. ADSC Quantum-210 ADX 프로그램은 데이터 수집에 사용하였고, HKL3000은 셀 정제, 데이터 감소 및 흡수 보정에 사용하였다. 구조는 직접적인 방법으로 해결되었고 SHELXTL 프로그램으로 비 수소 원자에 대한 이방성 열 매개 변수를 사용하는 완전 행렬 최소 제곱 분석으로 정제하였다(G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version 6.12, Bruker Analytical X-ray Systems, Inc., Madison, 2000.). 물 산소에 결합된 수소를 제외한 모든 수소 원자는 이상적인 위치에서 계산되고 승차 모델로 정제되었다. Crystal data for 1: empirical formula = C₁₄H₁₂O₈Zn, M_r = 373.61, T = 100(2) K, space group = P2/c, a = 8.4040(17) Å, b = 5.2320(10) Å, c = 15.513(3) Å, β = 103.76(3)°, V = 662.5(2) Å³, Z = 2, D_{calc} = 1.873 g cm⁻³, m = 1.898 mm⁻¹, 3067 reflections collected, 1790 unique (R_{int} = 0.0218), R1 = 0.0426, wR2 = 0.1187 [I > 2σ(I)].
- [0133] **결과 및 고찰**
- [0134] **1차원 구조의 화합물 1 템플레이트를 이용한 3차원 구조의 이금속계 M_xM'_{2-x}(dobpdc)의 합성 및 특성 분석**
- [0135] 본 발명에서는 1차원 구조의 M(H₂dobpdc) template를 이용하여 이금속계 M_xM'_{2-x}(dobpdc)를 합성하였다. 일 예로, 1차원 구조의 M(H₂dobpdc)로는 화합물 1(Zn(H₂dobpdc))을 이용하여 Mg/Zn(dobpdc)을 합성하였다. 구체적으로는, 상기 실험방법에서 설명한 바와 같이, 반응물질로 1 당량의 화합물 1과 3.5 당량의 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O를 사용하였고, 반응용매로 N,N-Dimethylformamide(이하 DMF)와 Ethanol(이하 EtOH)을 사용하여 130 °C에서 3시간 이상 용매열 합성법으로 반응시켰다. 반응이 완료된 흰색의 고체를 DMF와 Methanol을 이용하여 여과한 후 질소

조건 하에서 건조시켜 이금속계 $Mg/Zn(dobpdc)$ 를 합성하였다.

- [0136] 반응 조건을 결정하기 위하여 반응시간과 사용된 금속의 당량 수 조절을 시도하였다. 반응시간과 금속의 당량 수를 조절한 후 XPS 분석을 통하여 이금속간의 비율을 확인하였다. 이금속간의 유사한 비율을 나타내는 반응시간은 3시간 이후로 나타났으며 사용되는 금속의 당량 수는 3.5 당량 이상의 조건으로 확인되었다(도 1).
- [0137] 일차원 구조인 화합물 1에서 삼차원 구조(이하 3D)의 $Mg/Zn(dobpdc)$ 로의 상변화 메커니즘은 하기 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 화합물 1의 사슬구조가 DMF 분자로 인하여 확장되고, 이후 Zn에 배위되고 있던 물분자가 제거 됨에 따라 생긴 배위자리에 Mg^{2+} 이온이 배위되어 3D $Mg/Zn(dobpdc)$ 골격체가 형성된다(도 2).
- [0138] 다음으로, PXRD 분석을 통해, 합성된 $Mg/Zn(dobpdc)$ 가 $Zn_2(dobpdc)$ 와 동일한 구조적인 특성을 나타내는 것을 확인하였고 높은 결정성을 지닌다는 것을 확인하였다(도 3의 (a)). 또한, IR 스펙트럼을 통해, 일차원 구조인 화합물 1에서 삼차원 구조(의 $Mg/Zn(dobpdc)$ 로의 상변화가 일어났음을 확인하였고(도 3의 (b)), 반응시간별 SEM 이미지에 나타난 형태 변화를 통해 상변화 과정을 시각적으로 확인할 수 있었다(도 4).
- [0139] 다음으로, 합성된 $Mg/Zn(dobpdc)$ 에서 두 금속의 조성 분포를 관찰하기 위하여 TEM-EDS와 SEM-EDS 분석을 수행하였으며, 그 결과를 하기 도 5에 나타내었다. 도 5에 나타낸 TEM-EDS 결과를 통해, 세 개의 다른 지점에서의 Mg과 Zn의 비율이 약 1.0인 것을 확인하였으며 균일한 조성 비율로 두 금속이 분포되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 도 5에 나타낸 SEM-EDS 측정 간 elemental mapping 분석을 통해 두 금속이 균일하게 분포된 것을 확인하였다.
- [0140] 전술한 다양한 분석을 통해, 일차원 구조인 화합물 1로부터 합성된 삼차원 구조의 이금속계 $Mg/Zn(dobpdc)$ 에 대한 구조적인 변화를 확인할 수 있었고 최적화된 반응시간과 금속이온의 당량수 조절을 통해 이금속간의 유사한 비율을 가지는 $Mg/Zn(dobpdc)$ 합성이 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다.

[0142] 열 용매 합성법을 이용한 이금속계 $M_xM'_{2-x}(dobpdc)$ 의 합성 및 특성 분석

- [0143] 단일금속 $M_2(dobpdc)$ 와 동일한 합성방법 즉, 열 용매 합성법을 이용하여 이금속계 $M_xM'_{2-x}(dobpdc)$ 를 합성하였다. 구체적으로는 상기 실험방법에서 설명한 바와 같이, $H_4(dobpdc)$ 와, 1 당량의 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 및 3.5 당량의 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 을 정량하여 DMF와 EtOH에 완전히 녹인 후 130 °C에서 4시간 이상 반응시킨 후, 반응이 완료된 흰색 고체를 DMF와 Methanol을 이용하여 여과한 후 질소 조건하에서 건조시켜 면 이금속계 $Mg/Zn(dobpdc)$ 를 합성하였다.
- [0144] 다음으로, PXRD 분석을 통하여 이금속계 $Mg/Zn(dobpdc)$ 가 합성 4시간 이후부터 $M_2(dobpdc)$ ($M=Mg^{2+}, Zn^{2+}$)와 동일한 구조적인 특성을 지니는 것을 확인하였다. 또한 IR 스펙트럼을 통해, 리간드에서부터 이금속계 $Mg/Zn(dobpdc)$ 로의 상변화가 일어났음을 확인하였고, 4시간 이후부터는 $Mg_2(dobpdc)$ 와 유사한 스펙트럼을 나타낸다는 것을 확인하였다(도 6). 또한, SEM 이미지를 통해, 열 용매 합성법으로 합성된 $Mg/Zn(dobpdc)$ 가 상기 화합물 1을 이용하여 합성된 $Mg/Zn(dobpdc)$ 와 동일한 형태를 나타낸다는 점을 확인하였다(도 7).
- [0145] 다음으로, 합성된 $Mg/Zn(dobpdc)$ 에서 두 금속의 조성 분포를 관찰하기 위하여 TEM-EDS 분석을 수행하였으며, 그 결과를 하기 도 8에 나타내었다. 도 8에 나타낸 바와 같이, 세 개의 다른 지점에서의 Mg과 Zn의 비율이 각각 1.07, 1.58, 0.79로 측정되어, 두 금속의 조성 비율이 화합물 1로부터 합성된 $Mg/Zn(dobpdc)$ 보다는 다소 불균일하나(도 8), 열 용매 합성법에 의해서도 이금속계 $M_xM'_{2-x}(dobpdc)$ 이 성공적으로 합성됨을 확인하였다.

[0147] 다양한 금속이 도입된 이금속계 $M_xM'_{2-x}(dobpdc)$ 의 합성 및 특성 분석

- [0148] 상기 화합물 1을 이용한 $Mg/Zn(dobpdc)$ 의 합성방법과 동일한 방법을 통해, 다양한 금속이 도입된, $Mn/Zn(dobpdc)$, $Ni/Zn(dobpdc)$ 및 $Co/Zn(dobpdc)$ 를 합성하였다.
- [0149] 다음으로, 이들의 구조적 특성 분석을 위해 PXRD 분석 및 SEM 이미지 분석을 수행하였으며, 그 결과, 상기 합성된 $Mn/Zn(dobpdc)$, $Ni/Zn(dobpdc)$ 및 $Co/Zn(dobpdc)$ 모두 $Mg/Zn(dobpdc)$ 와 동일한 구조 및 유사한 형태를 가지

는 것을 확인하였다(도 9-10).

[0150] 다음으로, Mn/Zn(dobpdc), Ni/Zn(dobpdc), Co/Zn(dobpdc) 표면의 조성 분포를 관찰하기 위하여 금속 이온의 당량 수를 조절하여 XPS를 측정하였으며, 그 결과를 하기 도 11에 나타내었다. 도 11에 나타난 바와 같이, 반응되는 금속 이온의 당량 수에 따라 표면의 금속 이온 조성 분포가 달라짐을 확인하였고(도 11), 이러한 분석 결과를 토대로, 반응하는 금속 이온의 당량 수를 조절할 경우, 다양한 조성을 가지는 이금속계 $M_xM'_{2-x}(\text{dobpdc})$ 를 합성할 수 있음을 확인하였다.

[0152] 다이아민 기능화된 이금속계 $M_xM'_{2-x}(\text{dobpdc})$ 의 특성 분석 및 응용

[0153] 본 발명에 따라 합성된 이금속계 $M_xM'_{2-x}(\text{dobpdc})$ 또한, 단일 금속 $M_2(\text{dobpdc})$ 와 같이 열린 금속 자리를 가지며, 이러한 열린 금속 자리에 다이아민을 기능화시 표면 특성 및 기공의 크기를 조절할 수 있다. 따라서, 다이아민 기능화에 의한 표면 특성 및 기공 크기 조절을 통해 이산화탄소 흡착제로 응용 가능성이 있는지를 확인하기 위한 실험을 진행하였다.

[0154] 상기 합성된 다양한 이금속계 $M_xM'_{2-x}(\text{dobpdc})$ 중 가장 높은 결정성을 가지는 Mg/Zn(dobpdc)를 사용하여 다이아민을 기능화하였다. 구체적으로는 상기 실험방법에서 설명한 바와 같이, 합성된 이금속계 Mg/Zn(dobpdc)의 열린금속자리에 *N,N'*-dimethylethylenediamine(이하 mmen)을 도입하여 mmen 아민이 기능화된 이금속계 Mg/Zn(dobpdc)을 합성하였다.

[0155] 다음으로, 합성된 mmen-Mg/Zn(dobpdc)의 결정성 유지 여부를 확인하기 위하여 PXRD 분석을 수행하였으며, 그 결과, 아민이 기능화된 이후에도 결정성이 유지되는 것을 확인하였다(도 12).

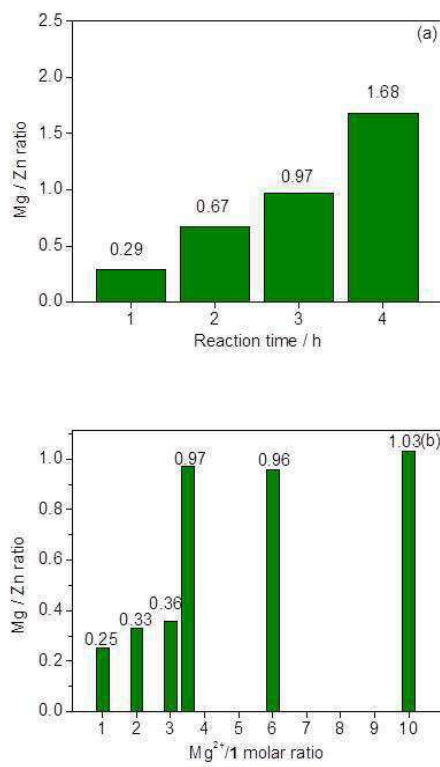
[0156] 다음으로, Mg/Zn(dobpdc)와 mmen-Mg/Zn(dobpdc)의 표면적 변화와 기공 크기 변화를 알아보기 위하여 77K 질소 흡착 등온선을 측정하였다. Brunauer-Emmett-Teller (BET) 계산을 통해서 얻어진 Mg/Zn(dobpdc)의 표면적은 $2822 \text{ m}^2/\text{g}$, mmen-Mg/Zn(dobpdc)의 표면적은 $378 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 확인되었다. 기공 크기 분석결과, Mg/Zn(dobpdc)의 기공은 $18.5 \text{ \AA}$ 로 측정되었으며, 아민이 기능화된 mmen-Mg/Zn(dobpdc)의 기공은 $14 \text{ \AA}$ 로 기공 크기가 변화하는 것을 확인하였다(도 13).

[0157] 다음으로, mmen-Mg/Zn(dobpdc)의 이산화탄소 흡착을 확인하기 위하여 298 K, 323 K, 348 K 세 가지 온도에서 이산화탄소 흡착 등온선을 측정하였다. 1200 mbar 에서의 이산화탄소 흡착량은 298 K에서 2.8 mmol/g , 323 K에서 2.5 mmol/g , 348 K에서 2.0 mmol/g 으로, 이산화탄소 흡착 성능이 매우 우수함을 확인하였다(도 14).

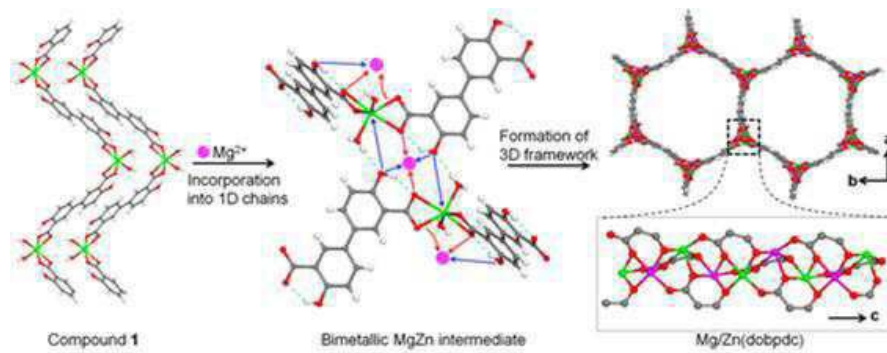
[0159] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

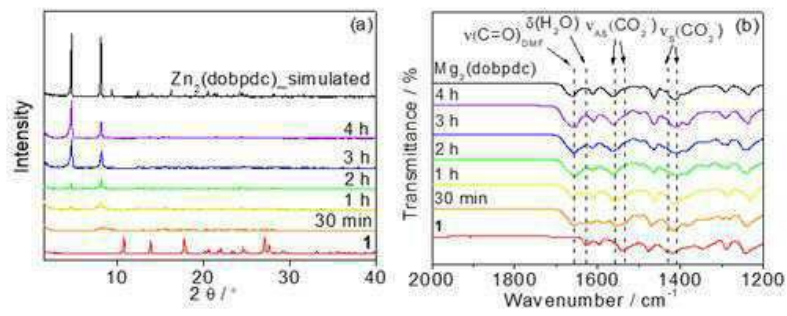
도면1



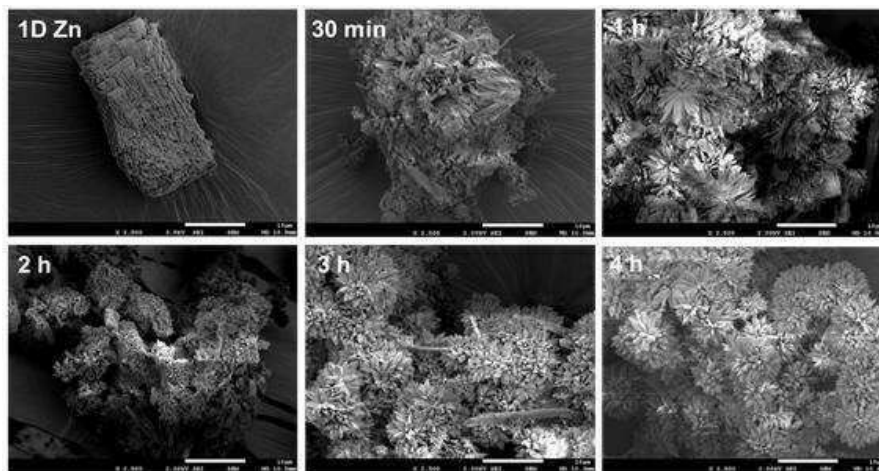
도면2



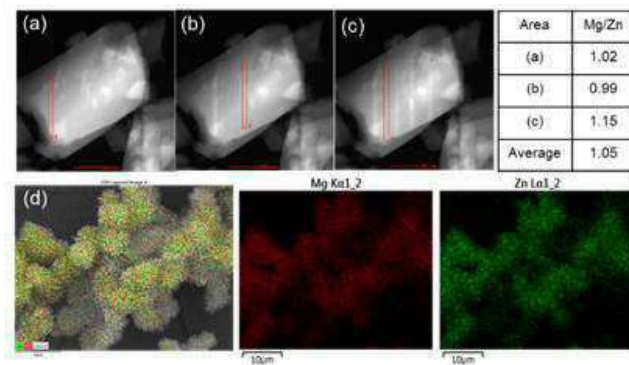
도면3



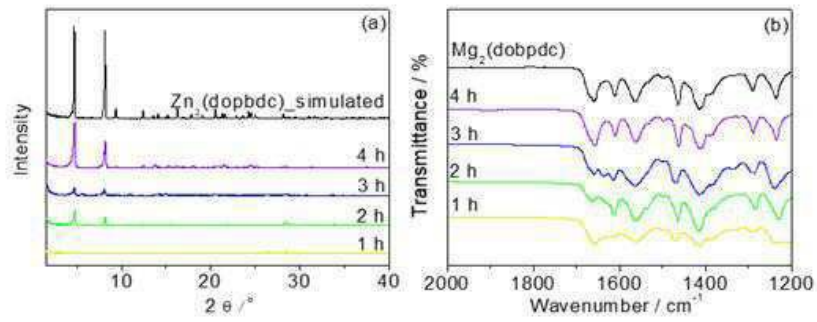
도면4



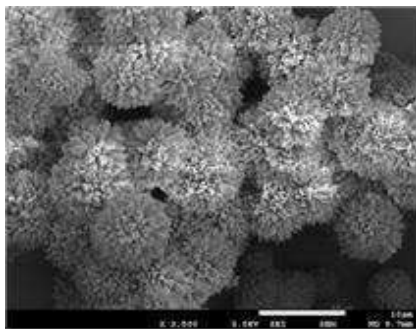
도면5



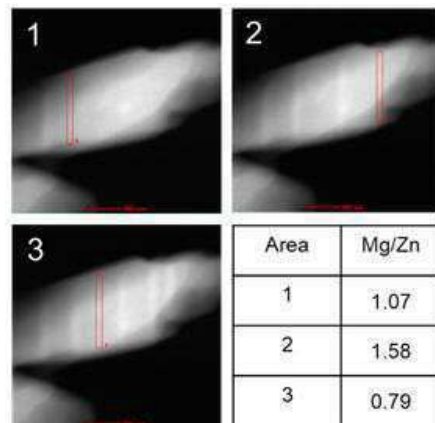
도면6



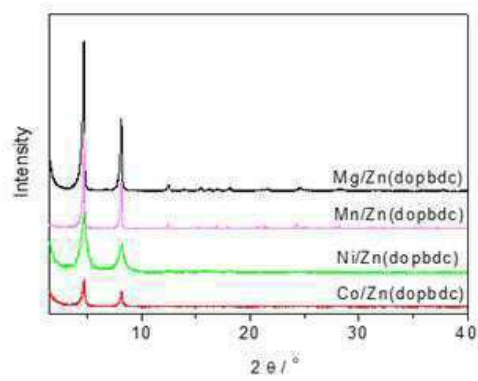
도면7



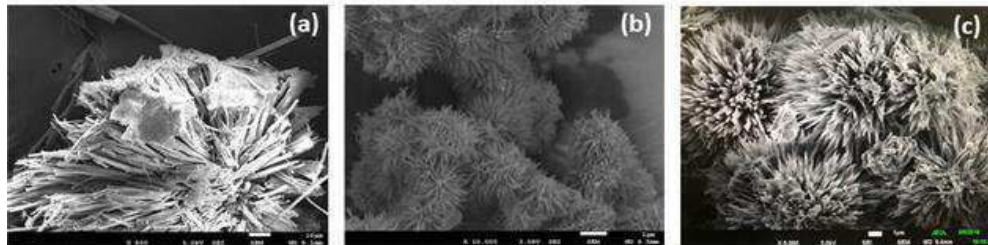
도면8



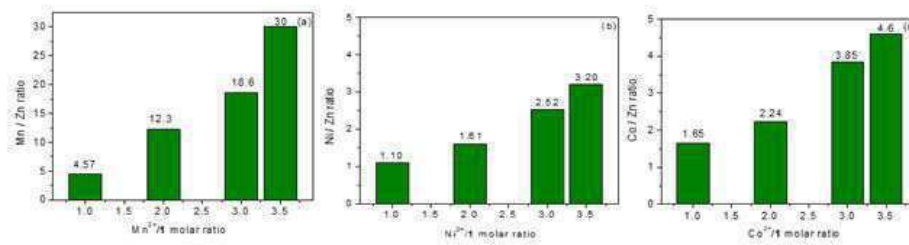
도면9



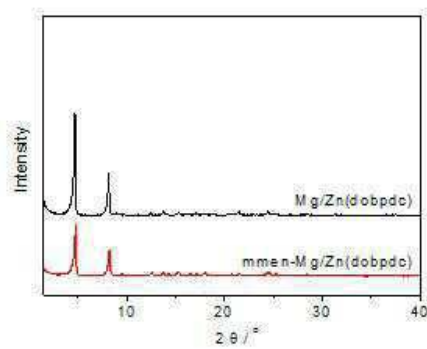
도면10



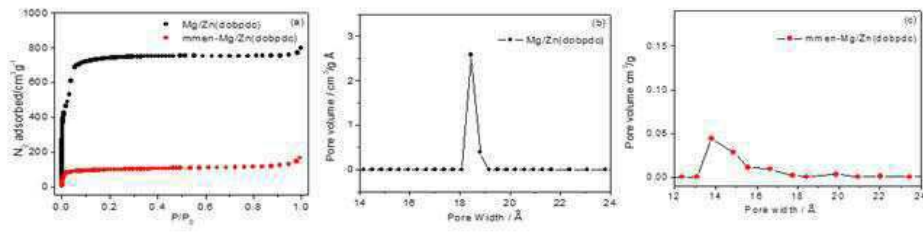
도면11



도면12



도면13



도면14

