(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0175126
(43) 공개일자 2023년12월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 15/04 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)
B01D 53/58 (2006.01) *B01J 20/22* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 15/045 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0079134
(22) 출원일자 2023년06월20일
심사청구일자 2023년06월20일
(30) 우선권주장
1020220075974 2022년06월22일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
홍창섭
서울특별시 강남구 압구정로 151, 122동 904호
김대원
서울특별시 성북구 안암로 145, 아산이학관 203호
(74) 대리인
정은열, 김태훈

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **리간드 교환 트리아졸레이트 기반 금속-유기 골격체 및 이의 용도**

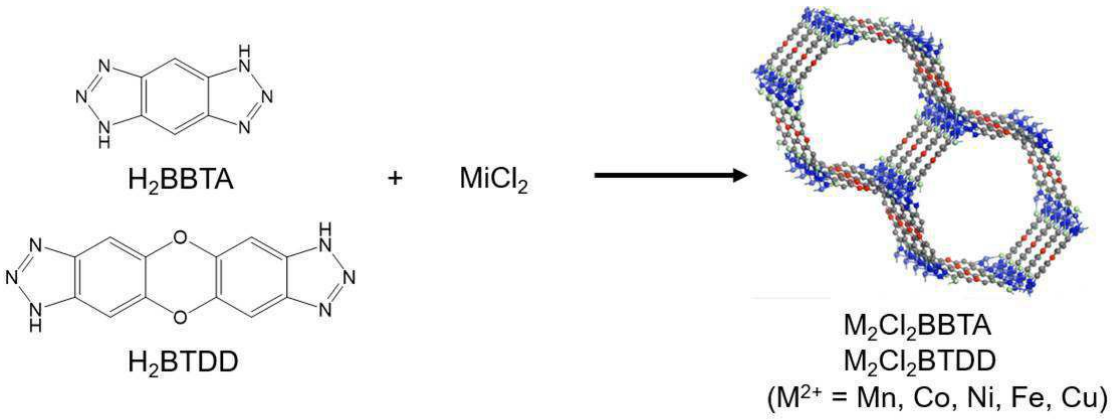
(57) 요 약

본 발명은 하기 [화학식 1] 또는 [화학식 2] 내의 X를 R_1이 치환된 카르복실기 (R_1-COO)로 치환한 금속-유기 골격체 및 이의 용도에 관한 것이다:

[화학식 1]

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



M_2X_2BTDD

[화학식 2]

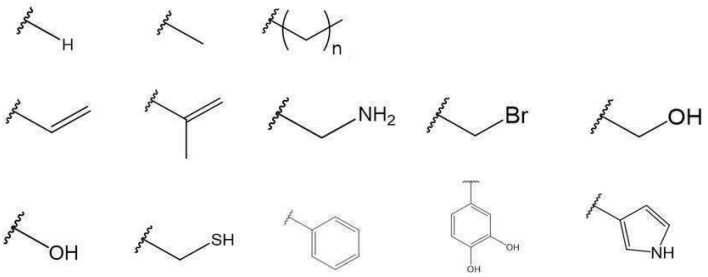
M_2X_2BBTA

상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]에서,

BTDD는 bis(1H-1,2,3,-triazolo [4,5-b],-[4',5'-i]) dibenzo[1,4]dioxin이고, BBTA는 1H,5H-benzo(1,2-d:4,5-d′)bistriazole이며,

M은 Co, Ni, Mn, Fe 또는 Cu이고, X는 할로겐기이며, R_1은 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[구조식 1]



상기 [구조식 1]에서, n은 1 내지 18의 정수이다.

(52) CPC특허분류
B01D 53/58 (2013.01)
B01J 20/226 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711163043
과제번호 2021R1A2B5B03086313
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 혁신적인 유해물질 탐지/제거를 위한 안정한 다공성 플랫폼 개발
기 여 율 9/10
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345347024
과제번호 2019R1A6A1A11044070
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 기초과학연구소
기 여 율 1/10
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1] 또는 [화학식 2] 내의 X를 R_1이 치환된 카르복실기 (R_1-COO)로 치환한 금속-유기 골격체:

[화학식 1]

M_2X_2BTDD

[화학식 2]

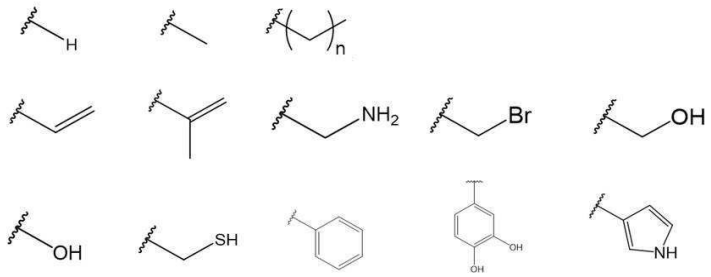
M_2X_2BBTA

상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]에서,

BTDD는 bis(1H-1,2,3,-triazolo [4,5-b],-[4',5'-i]) dibenzo[1,4]dioxin이고, BBTA는 1H,5H-benzo(1,2-d:4,5-d′)bistriazole이며,

M은 Co, Ni, Mn, Fe 또는 Cu이고, X는 할로겐기이며, R_1은 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[구조식 1]



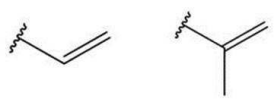
상기 [구조식 1]에서, n은 1 내지 18의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R_1은 하기 [구조식 1-1]에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체:

[구조식 1-1]



.

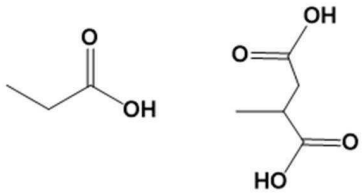
청구항 3

제2항에 있어서,

상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2] 내의 X를 R_1이 치환된 카르복실기 (R_1-COO)로 치환 후 R_2가 치환된 티올기 (R_2-SH)로 더 치환한 금속-유기 골격체:

여기서, R_2는 하기 [구조식 2] 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[구조식 2]



청구항 4

제1항에 있어서,

상기 할로겐기는 염소(Cl)인 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 금속-유기 골격체를 포함하는 암모니아 흡착제.

청구항 6

제5항에 따른 암모니아 흡착제를 이용하여 암모니아를 흡착하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리간드 교환 트리아졸레이트 기반 금속-유기 골격체 및 이의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속-유기 골격체(metal-organic frameworks, MOF)는 유기 리간드와 금속 간의 배위결합을 통해 형성되며 다양한 크기와 높은 표면적을 지닌 소재로서, 금속과 유기 리간드간의 다양한 조합을 통해 기공의 크기를 조절할 수 있으며, 나아가 추가적인 기능성 부여를 통해 다채로운 응용이 가능하다는 장점으로 인해 촉매, 기체 저장 및 분리 등의 다양한 분야에서 높은 관심을 받고 있다.

[0003] 한편, MOF의 후-합성 변형(post-synthetic modification; PSM)은 구조적 안정성의 손실 없이 동일한 위상배치를 가지나 다양한 기능성을 갖는 MOFs를 제조하기 위한 수단이다. 종래 MOF의 후-합성 변형은 금속과 유기 리간드의 가역적인 결합의 특징을 이용하여 기존의 리간드를 유사한 형태의 리간드로 치환하여 기공 내부의 작용기를 추가하는 등의 방법을 통해 기공 내부의 환경을 변화시킴으로써 MOF의 성질을 변형시켜왔으나, 이러한 방법은 원하는 작용기 및 원하는 화학적 구조를 지닌 기존 리간드와 비슷한 리간드를 합성하는데에 한계가 있다는 문제점이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명에서는 구조 리간드가 아닌 금속-유기 골격체 내의 가교 할로겐 리간드를 다양한 카르복실기 리간드로 치환한 금속-유기 골격체 및 이를 포함하는 암모니아 흡착제를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,

[0006] 하기 [화학식 1] 또는 [화학식 2] 내의 X를 R_1이 치환된 카르복실기 (R_1-COO)로 치환한 금속-유기 골격체를 제공한다:

[0007] [화학식 1]

[0008] M_2X_2BTDD

[0010] [화학식 2]

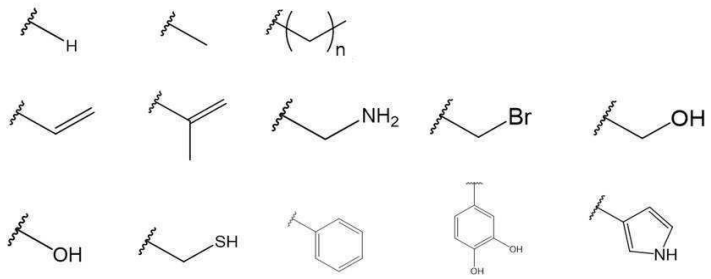
[0011] M_2X_2BBTA

[0013] 상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]에서,

[0014] BTDD는 bis(1H-1,2,3,-triazolo [4,5-b],-[4',5'-i]) dibenzo[1,4]dioxin이고, BBTA는 1H,5H-benzo(1,2-d:4,5-d′)bistriazole이며,

[0015] M은 Co, Ni, Mn, Fe 또는 Cu이고, X는 할로겐기이며, R_1은 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0016] [구조식 1]

[0017] 

[0018] 상기 [구조식 1]에서, n은 1 내지 18의 정수이다.

[0020] 본 발명에 따르면, 상기 R_1은 하기 [구조식 1-1]에서 선택되는 어느 하나일 수 있다:

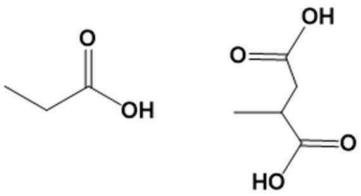
[0021] [구조식 1-1]

[0022]  .

[0023] 이때, 상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2] 내의 X를 R_1이 치환된 카르복실기 (R_1-COO)로 치환 후 R_2가 치환된 티올기 (R_2-SH)로 더 치환할 수 있다:

[0024] 여기서, R_2는 하기 [구조식 2] 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0025] [구조식 2]

[0026] 

[0027] 본 발명에 따르면, 상기 할로겐기는 염소(Cl)일 수 있다.

[0029] 본 발명은 또한, 상기 금속-유기 골격체를 포함하는 암모니아 흡착제를 제공한다.

[0030] 본 발명은 또한, 상기 암모니아 흡착제를 이용하여 암모니아를 흡착하는 방법을 제공한다.

[0032] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0033] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따르면, 금속-유기 골격체 내의 가교 할로겐 리간드를 다양한 카르복실기로 치환하여 다양한 작용기로 기공 내부를 기능화하고, 추가적으로 산성 작용기를 기공 내부에 기능화함으로써 암모니아 흡착 성능 및 저장 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 M_2X_2BTDD(X=Cl), M_2X_2BBTA(X=Cl)의 합성방법 및 이의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따라 M_2X_2BTDD(X=Cl), M_2X_2BBTA(X=Cl)의 후-합성 변형을 통해 가교 할로겐 리간드 X를 R_1이 치환된 카르복실기(R_1-COO)로 치환한 금속-유기 골격체의 제조방법 및 이의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 3은 Ni_2Cl_2BTDD의 가교 염소 리간드를 R_1이 치환된 카르복실기인 Formate로 치환한 금속-유기 골격체 Ni_Formate의 (a) PXRD 패턴과 (b) XPS Cl 2p 데이터를 나타낸 것이다.

도 4는 Ni_2Cl_2BTDD의 가교 염소 리간드를 R_1이 치환된 카르복실기인 Acetate로 치환한 금속-유기 골격체 Ni_Acetate의 (a) PXRD 패턴과 (b) XPS Cl 2p 데이터를 나타낸 것이다.

도 5는 Ni_2Cl_2BTDD의 가교 염소 리간드를 R_1이 치환된 카르복실기인 Propionate로 치환한 금속-유기 골격체 Ni_Propionate의 (a) PXRD 패턴과 (b) XPS Cl 2p 데이터를 나타낸 것이다.

도 6은 Ni_2Cl_2BTDD의 가교 염소 리간드를 R_1이 치환된 카르복실기인 Butyrate로 치환한 금속-유기 골격체 Ni_Butyrate의 (a) PXRD 패턴과 (b) XPS Cl 2p 데이터를 나타낸 것이다.

도 7은 Ni_2Cl_2BTDD의 가교 염소 리간드를 R_1이 치환된 카르복실기인 Stearate로 치환한 금속-유기 골격체 Ni_Stearate의 (a) PXRD 패턴과 (b) XPS Cl 2p 데이터를 나타낸 것이다.

도 8은 Ni_2Cl_2BTDD의 가교 염소 리간드를 R_1이 치환된 카르복실기인 Acrylate로 치환한 금속-유기 골격체 Ni_Acrylate의 (a) PXRD 패턴과 (b) XPS Cl 2p 데이터를 나타낸 것이다.

도 9는 Ni_2Cl_2BTDD의 가교 염소 리간드를 R_1이 치환된 카르복실기인 Methacrylate로 치환한 금속-유기 골격체 Ni_Methacrylate의 (a) PXRD 패턴과 (b) XPS Cl 2p 데이터를 나타낸 것이다.

도 10은 Ni_2Cl_2BTDD의 가교 염소 리간드를 R_1이 치환된 카르복실기인 Glycine으로 치환한 금속-유기 골격체 Ni_Glycine의 (a) PXRD 패턴과 (b) XPS Cl 2p 데이터를 나타낸 것이다.

도 11은 Ni_2Cl_2BTDD의 가교 염소 리간드를 R_1이 치환된 카르복실기인 Bromoacetate로 치환한 금속-유기 골격체 Ni_Bromoacetate의 (a) PXRD 패턴과 (b) XPS Cl 2p 데이터를 나타낸 것이다.

도 12는 Ni_2Cl_2BTDD의 가교 염소 리간드를 R_1이 치환된 카르복실기인 Glycolate로 치환한 금속-유기 골격체 Ni_Glycolate의 (a) PXRD 패턴과 (b) XPS Cl 2p 데이터를 나타낸 것이다.

도 13은 Ni_2Cl_2BTDD의 가교 염소 리간드를 R_1이 치환된 카르복실기인 Bicarbonate로 치환한 금속-유기 골격체 Ni_Bicarbonate의 (a) PXRD 패턴과 (b) XPS Cl 2p 데이터를 나타낸 것이다.

도 14는 Ni_2Cl_2BTDD의 가교 염소 리간드를 R_1이 치환된 카르복실기인 Thioglycolate로 치환한 금속-유기 골격체

Ni_Thioglycolate의 (a) PXRD 패턴과 (b) XPS Cl 2p 데이터를 나타낸 것이다.

도 15는 Ni_2Cl_2BTDD의 가교 염소 리간드를 R_1이 치환된 카르복실기인 Benzoate로 치환한 금속-유기 골격체 Ni_Benzoate의 (a) PXRD 패턴과 (b) XPS Cl 2p 데이터를 나타낸 것이다.

도 16은 Ni_2Cl_2BTDD의 가교 염소 리간드를 R_1이 치환된 카르복실기인 Protocatechuate로 치환한 금속-유기 골격체 Ni_Protocatechuate의 (a) PXRD 패턴과 (b) XPS Cl 2p 데이터를 나타낸 것이다.

도 17은 Ni_2Cl_2BTDD의 가교 염소 리간드를 R_1이 치환된 카르복실기인 Pyrrole-3-Carboxylate로 치환한 금속-유기 골격체 Ni_Pyrrole-3-Carboxylate의 (a) PXRD 패턴과 (b) XPS Cl 2p 데이터를 나타낸 것이다.

도 18은 (a) 싱크로트론 PXRD 분석을 통해 확인한 Ni_acrylate의 구조, (b) Ni_acrylate의 Rietveld-fit, (c) Ni_acrylate의 카르복실기 가교 리간드의 배위 구조를 나타낸 것이다.

도 19는 Ni_acrylate를 ene-thiol 클릭 반응을 통해 R_2가 치환된 티올기 (R_2-SH)로 더 치환함으로써 산성 작용기가 기능화된 금속-유기 골격체 Ni_acryl_TGA와 Ni_acryl_TMA의 제조방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 20은 Ni_acryl_TGA와 Ni_acryl_TMA의 (a) PXRD 패턴, (b) XPS 데이터, (c) 77 K에서의 질소 흡착 등온선을 나타낸 것이다.

도 21은 (a) Thioglycolic acid, (b) Ni_acryl_TGA, (c) Thiomallic acid, (d) Ni_acryl_TMA의 XPS S2p narrow scan 결과를 나타낸 것이다.

도 22는 원소 분석을 이용한 Ni_acryl_TGA와 Ni_acryl_TMA의 산성 작용기 정량 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 23은 싱크트론 PXRD를 이용해 분석한 (a) Ni_acryl_TGA 와 (c) Ni_acryl_TMA의 구조 및 (b) Ni_acryl_TGA와 (d)Ni_acryl_TMA의 Pawley refinement fit을 나타낸 것이다.

도 24는 (a) Ni_2Cl_2BTDD, Ni_acrylate, Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA의 25℃에서의 암모니아 흡착 등온선 및 (b) Ni_acryl_TGA 와 Ni_acryl_TMA의 연속 암모니아 흡착 실험 결과를 나타낸 것이다.

도 25는 (a) Ni_2Cl_2BTDD, (b) Ni_acrylate, (c) Ni_acryl_TGA, (d) Ni_acryl_TMA의 10% 암모니아 승온 탈착 실험 결과를 나타낸 것이다.

도 26은 (a) *in-situ* FT-IR에서의 BTDD 리간드 피크 세기에 대한 열린-금속 자리에 배위한 암모니아의 symmetric deformation 피크의 세기와 rocking 피크의 세기 비율, (b) Ni_acryl_TGA와 Ni_acryl_TMA의 암모니아 흡착 전후 FT-IR 스펙트럼, vdW-DFT 계산을 통해 얻은 (c) Ni_acrylate와 (d) 산성 작용기 기능화된 금속-유기 골격체의 암모니아 흡착 자리를 나타낸 것이다.

도 27은 (a) Ni_2Cl_2BTDD, Ni_acrylate, Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA의 1000 ppm 농도의 건조 암모니아 조건에서의 파과 실험, (b) Ni_2Cl_2BTDD, Ni_acrylate, Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA의 1000 ppm 농도의 건조 암모니아 조건에서의 연속적인 파과 실험(각 흡착제는 2시간 동안 헬륨 퍼지를 이용해 재생하였음), (c) Ni_2Cl_2BTDD, Ni_acrylate, Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA의 1000 ppm 농도의 상대습도 80%의 습한 조건에서의 파과실험, (d) Ni_acryl_TMA의 1000 ppm 농도의 상대습도 80%의 습한 조건에서의 연속적인 파과 실험 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 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.

[0038] 본 발명은 리간드 교환 트리아졸레이트 기반 금속-유기 골격체 및 이의 용도에 관한 것으로서, 상세하게는 구조 리간드가 아닌 금속-유기 골격체 내의 가교 할로겐 리간드를 다양한 카르복실기 리간드로 치환한 금속-유기 골격체 및 이를 포함하는 암모니아 흡착제에 관한 것이다.

[0039] 본 발명에서는 금속-유기 골격체 M_2X_2BTDD, M_2X_2BBTA 내의 할로겐 가교 음이온을 후-합성 변형을 통해 카르복실

기 이온으로 치환하여 작용기를 기능화한 금속-유기 골격체(M_carboxylate), 추가적으로 산성 작용기를 기공 내부에 기능화한 금속-유기 골격체 및 이를 포함하는 흡착 및 저장 성능이 현저하게 향상된 암모니아 흡착제를 제공하고자 한다.

[0041] 이를 위해, 본 발명은 하기 [화학식 1] 또는 [화학식 2] 내의 X를 R_1이 치환된 카르복실기 (R_1-COO)로 치환한 금속-유기 골격체를 제공한다:

[0042] [화학식 1]

[0043] M_2X_2BTDD

[0045] [화학식 2]

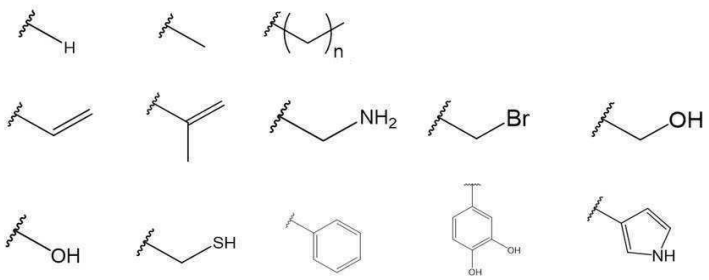
[0046] M_2X_2BBTA

[0048] 상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]에서,

[0049] BTDD는 bis(1H-1,2,3,-triazolo [4,5-b],-[4',5'-i]) dibenzo[1,4]dioxin이고, BBTA는 1H,5H-benzo(1,2-d:4,5-d′)bistriazole이며,

[0050] M은 Co, Ni, Mn, Fe 또는 Cu이고, X는 할로겐기이며, R_1은 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0051] [구조식 1]

[0052] 

[0053] 상기 [구조식 1]에서, n은 1 내지 18의 정수이다.

[0055] 본 발명에 따르면, 상기 R_1은 하기 [구조식 1-1]에서 선택되는 어느 하나일 수 있다:

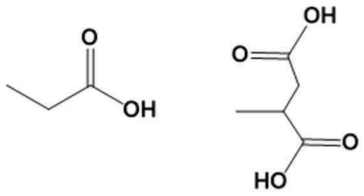
[0056] [구조식 1-1]

[0057] 
.

[0058] 이때, 상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2] 내의 X를 R_1이 치환된 카르복실기 (R_1-COO)로 치환 후 R_2가 치환된 티올기 (R_2-SH)로 더 치환할 수 있다:

[0059] 여기서, R_2는 하기 [구조식 2] 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0060] [구조식 2]



[0061]

[0062] 본 발명에 따르면, 상기 할로겐기는 염소(Cl)일 수 있다.

[0063] 본 발명에 따르면, 상기 M은 Ni일 수 있다.

[0065] 본 발명은 또한, 상기 금속-유기 골격체를 포함하는 암모니아 흡착제를 제공한다.

[0066] 본 발명은 또한, 상기 암모니아 흡착제를 이용하여 암모니아를 흡착하는 방법을 제공한다.

[0068] 본 발명에서는 M_2X_2BTDD 또는 M_2X_2BBTA의 가교 할로겐 리간드를 다양한 카르복실기로 치환하여 다양한 작용기를 기공 내부에 기능화한 금속-유기 골격체, 추가적으로 산성 작용기를 기공 내부에 기능화한 금속-유기 골격체를 제공한다. 본 발명에 따른 금속-유기 골격체는 무게대비 암모니아 흡착량과 부피대비 암모니아 흡착량이 현저하게 향상되었을 뿐만 아니라, 종래 M_2Cl_2BTDD 금속-유기 골격체가 암모니아와 Lewis 산성 열린 금속 자리가 강하게 결합하여 탈착시 높은 온도를 필요로 하는것과는 달리, 산성작용기와 암모니아간의 적절한 상호작용 세기로 인해 쉽게 탈착이 가능하다. 따라서, 본 발명에 따른 금속-유기 골격체는 흡착, 저장 성능이 향상된 암모니아 흡착제 뿐만 아니라, 촉매, 기체 저장 및 분리 등 다양한 분야에서 유용하게 활용될 수 있다.

[0070] [실시예]

[0071] 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.

[0073] **Ni_2Cl_2BTDD의 합성**

[0074] 염화니켈 수화물 (Nickel chloride hexahydrate)($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) 392 mg을 200 mL의 메틸 알코올, 128 mL의 염산에 녹인 수용액과 H_2BTDD 200 mg을 200 mL의 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide)로 녹인 수용액을 섞은 뒤, 100℃ 오븐에서 48시간 동안 가열하였다. 생성된 고체를 과량의 디메틸포름아마이드와 메틸 알코올로 세척한 후, 기공 내부 용매 치환을 위해 추가적으로 메틸 알코올에 72시간 동안 담가두었고, 이후 필터를 이용해 고체 분말을 분리 및 진공 상태에서 건조시켜 Ni_2Cl_2BTDD를 수득하였다(도 1 참고).

[0076] **후-합성 변형을 통해, 가교 염소 리간드가 카르복실기 리간드로 치환된 금속-유기 골격체(M_carboxylate) 제조**

[0077] Ni_2Cl_2BTDD 100 mg (1 eq)과 carboxylate salt (50~100 eq)을 녹인 용액을 넣고 25℃~80℃에서 24~72시간 동안 교반하였다. 그 후 필터를 통해 고체를 분리하고 과량의 용매를 사용하여 세척하였다. 그 후 3일 동안 메틸 알코올에 담가 기공 내부의 용매를 치환해준 뒤, 진공 상태에서 건조시켜 M_carboxylate를 수득하였다(도 2).

[0079] (1) Ni_Formate의 합성

[0080] 100 mL 플라스크에 Lithium formate monohydrate 1544.2 mg(22.09 mmol, 100 eq)를 H_2O 20 mL를 이용해서 녹였다. 이후 Ni_2Cl_2BTDD 100 mg (0.22 mmol, 1 eq)을 넣고 60℃에서 3일 동안 교반, 가열하여 가교 염소 리간드와 카르복실기 리간드의 치환 반응을 수행하였다. 치환 반응 이후 과량의 물과 메틸 알코올로로 세척하고, 3일 동안 메틸 알코올에 담가두어 기공 내부의 용매를 치환해준 뒤, 진공 상태에서 건조시켜 Ni_Formate를 수득하였다.

[0082] (2) Ni_Acetate의 합성

[0083] 20 mL 바이알에 Lithium acetate 1457.7mg(22.09 mmol, 100 eq)를 MeOH 10 mL를 이용해서 녹였다. 이후 Ni_2Cl_2BTDD 100 mg (0.22 mmol, 1 eq)를 넣고 50℃에서 3일 동안 교반, 가열하여 가교 염소 리간드와 카르복실기 리간드의 치환 반응을 수행하였다. 치환 반응 이후 과량의 물과 메틸 알코올로 세척하고, 3일 동안 메틸 알코올에 담가두어 기공 내부의 용매를 치환해준 뒤, 진공 상태에서 건조시켜 Ni_Acetate를 수득하였다.

[0085] (3) Ni_Propionate의 합성

[0086] 20 mL 바이알에 sodium propionate 2122.1 mg(22.09 mmol, 100 eq)를 H_2O 10 mL를 이용해서 녹였다. 이후 Ni_2Cl_2BTDD 100 mg (0.22 mmol, 1 eq)를 넣고 상온에서 3일 동안 교반하여 가교 염소 리간드와 카르복실기 리간드의 치환 반응을 수행하였다. 치환 반응 이후 과량의 물과 메틸 알코올로 세척하고, 3일 동안 메틸 알코올에 담가두어 기공 내부의 용매를 치환해준 뒤, 진공 상태에서 건조시켜 Ni_Propionate를 수득하였다.

[0088] (4) Ni_Butyrate의 합성

[0089] 20 mL 바이알에 sodium butyrate 2431.8 mg(22.09 mmol, 100 eq)를 H_2O 10 mL를 이용해서 녹였다. 이후 Ni_2Cl_2BTDD 100 mg (0.22 mmol, 1 eq)를 넣고 상온에서 3일 동안 교반하여 가교 염소 리간드와 카르복실기 리간드의 치환 반응을 수행하였다. 치환 반응 이후 과량의 물과 메틸 알코올로 세척하고, 3일 동안 메틸 알코올에 담가두어 기공 내부의 용매를 치환해준 뒤, 진공 상태에서 건조시켜 Ni_Butyrate를 수득하였다.

[0091] (5) Ni_Stearate의 합성

[0092] 250 mL 플라스크에 sodium stearate 3359.7 mg(11.04 mmol, 50 eq)를 MeOH 150 mL를 이용해서 녹였다. 이후 Ni_2Cl_2BTDD 100 mg (0.22 mmol, 1 eq)를 넣고 60℃에서 3일 동안 교반, 가열하여 가교 염소 리간드와 카르복실기 리간드의 치환 반응을 수행하였다. 치환 반응 이후 과량의 물과 메틸 알코올로 세척하고, 3일 동안 메틸 알코올에 담가두어 기공 내부의 용매를 치환해준 뒤, 진공 상태에서 건조시켜 Ni_Stearate를 수득하였다.

[0094] (6) Ni_Acrylate의 합성

[0095] 20 mL 바이알에 sodium acrylate 2077.3 mg(22.09 mmol, 100 eq)를 H_2O 15 mL를 이용해서 녹였다. 이후 Ni_2Cl_2BTDD 100 mg (0.22 mmol, 1 eq)를 넣고 상온에서 3일 동안 교반하여 가교 염소 리간드와 카르복실기 리간드의 치환 반응을 수행하였다. 치환 반응 이후 과량의 물과 메틸 알코올로 세척하고, 3일 동안 메틸 알코올에 담가두어 기공 내부의 용매를 치환해준 뒤, 진공 상태에서 건조시켜 Ni_Acrylate를 수득하였다.

[0097] (7) Ni_Methacrylate의 합성

[0098] 20 mL 바이알에 sodium methacrylate 2387.2 mg(22.09 mmol, 100 eq)를 H_2O 10 mL를 이용해서 녹였다. 이후 Ni_2Cl_2BTDD 100 mg (0.22 mmol, 1 eq)를 넣고 상온에서 3일 동안 교반하여 가교 염소 리간드와 카르복실기 리간드의 치환 반응을 수행하였다. 치환 반응 이후 과량의 물과 메틸 알코올로 세척하고, 3일 동안 메틸 알코올에

담가두어 기공 내부의 용매를 치환해준 뒤, 진공 상태에서 건조시켜 Ni_Methacrylate를 수득하였다.

[0100] (8) Ni_Glycine의 합성

[0101] 20 mL 바이알에 Glycine 828.39 mg(11.045 mmol, 50 eq)를 H_2O 10 mL를 이용해서 녹였다. 이후 Ni_2Cl_2BTDD 100 mg (0.22 mmol, 1 eq)를 넣고 상온에서 3일 동안 교반하여 가교 염소 리간드와 카르복실기 리간드의 치환 반응을 수행하였다. 치환 반응 이후 과량의 물과 메틸 알코올로 세척하고, 3일 동안 메틸 알코올에 담가두어 기공 내부의 용매를 치환해준 뒤, 진공 상태에서 건조시켜 Ni_Glycine를 수득하였다.

[0103] (9) Ni_Bromoacetate의 합성

[0104] 20 mL 바이알에 Sodium bromoacetate 3556.5 mg(22.09 mmol, 100 eq)를 H_2O 20 mL를 이용해서 녹였다. 이후 Ni_2Cl_2BTDD 100 mg (0.22 mmol, 1 eq)를 넣고 상온에서 1일 동안 교반하여 가교 염소 리간드와 카르복실기 리간드의 치환 반응을 수행하였다. 치환 반응 이후 과량의 물과 메틸 알코올로 세척하고, 3일 동안 메틸 알코올에 담가두어 기공 내부의 용매를 치환해준 뒤, 진공 상태에서 건조시켜 Ni_Bromoacetate를 수득하였다.

[0106] (10) Ni_Glycolate의 합성

[0107] 20 mL 바이알에 Sodium glycolate 2163.5 mg(22.09 mmol, 100 eq)를 H_2O 20 mL를 이용해서 녹였다. 이후 Ni_2Cl_2BTDD 100 mg (0.22 mmol, 1 eq)를 넣고 상온에서 1일 동안 교반하여 가교 염소 리간드와 카르복실기 리간드의 치환 반응을 수행하였다. 치환 반응 이후 과량의 물과 메틸 알코올로 세척하고, 3일 동안 메틸 알코올에 담가두어 기공 내부의 용매를 치환해준 뒤, 진공 상태에서 건조시켜 Ni_Glycolate를 수득하였다.

[0109] (11) Ni_Bicarbonate의 합성

[0110] 250 mL 플라스크에 Sodium bicarbonate 926.94 mg(22.09 mmol, 100 eq)를 H_2O 200 mL를 이용해서 녹였다. 이후 Ni_2Cl_2BTDD 100 mg (0.22 mmol, 1 eq)를 넣고 상온에서 3일 동안 교반하여 가교 염소 리간드와 카르복실기 리간드의 치환 반응을 수행하였다. 치환 반응 이후 과량의 물과 메틸 알코올로 세척하고, 3일 동안 메틸 알코올에 담가두어 기공 내부의 용매를 치환해준 뒤, 진공 상태에서 건조시켜 Ni_Bicarbonate를 수득하였다.

[0112] (12) Ni_Thioglycolate의 합성

[0113] 250 mL 바이알에 Sodium thioglycolate 1259.09 mg(22.09 mmol, 100 eq)를 메틸알코올 150 mL를 이용해서 녹였다. 이후 Ni_2Cl_2BTDD 100 mg (0.22 mmol, 1 eq)를 넣고 질소 분위기에서 60℃로 3일 동안 교반, 가열하여 가교 염소 리간드와 카르복실기 리간드의 치환 반응을 수행하였다. 치환 반응 이후 과량의 물과 메틸 알코올로 세척하고, 3일 동안 메틸 알코올에 담가두어 기공 내부의 용매를 치환해준 뒤, 진공 상태에서 건조시켜 Ni_Thioglycolate를 수득하였다.

[0115] (13) Ni_Benzoate의 합성

[0116] 20 mL 바이알에 sodium benzoate 3179.0 mg(22.09 mmol, 100 eq)를 H_2O 10 mL를 이용해서 녹였다. 이후 Ni_2Cl_2BTDD 100 mg (0.22 mmol, 1 eq)를 넣고 상온에서 3일 동안 교반하여 가교 염소 리간드와 카르복실기 리간드의 치환 반응을 수행하였다. 치환 반응 이후 과량의 물과 메틸 알코올로 세척하고, 3일 동안 메틸 알코올에 담가두어 기공 내부의 용매를 치환해준 뒤, 진공 상태에서 건조시켜 Ni_Benzoate를 수득하였다.

[0118] (14) Ni_Protocatechuate의 합성

[0119] 100 mL 플라스크에 sodium hydroxide 441.3 mg (22.09 mmol, 100 eq)과 1700.7 mg (22.09 mmol, 100 eq) 의 protocatechuic acid를 H_2O 35 mL를 이용해서 녹였다. 이후 Ni_2Cl_2BTDD 100 mg (0.22 mmol, 1 eq)를 넣고 상온에서 3일 동안 교반하여 가교 염소 리간드와 카르복실기 리간드의 치환 반응을 수행하였다. 치환 반응 이후 과량의 물과 메틸 알코올로 세척하고, 3일 동안 메틸 알코올에 담가두어 기공 내부의 용매를 치환해준 뒤, 진공 상태에서 건조시켜 Ni_Protocatechuate를 수득하였다.

[0121] (15) Ni_Pyrrole-3-carboxylate의 합성

[0122] 250 mL 플라스크에 pyrrole-3-carboxylic acid 2353.0 mg(22.09 mmol, 100 eq)를 H_2O 75 mL를 이용해서 녹였다. 이후 Ni_2Cl_2BTDD 100 mg (0.22 mmol, 1 eq)를 넣고 80℃에서 3일 동안 교반, 가열하여 가교 염소 리간드와 카르복실기 리간드의 치환 반응을 수행하였다. 치환 반응 이후 과량의 물과 메틸 알코올로 세척하고, 3일 동안 메틸 알코올에 담가두어 기공 내부의 용매를 치환해준 뒤, 진공 상태에서 건조시켜 Ni_Pyrrole-3-carboxylate를 수득하였다.

[0124] **카르복실기 기능화된 금속-유기 골격체 M_carboxylate의 구조 분석**

[0125] M_2Cl_2BTDD는 구조 리간드인 BTDD외에도 가교-염소 리간드를 지니고 있다. 본 발명에서는 전술한 바와 같이, 후-합성 변형을 통해 가교-할로겐 리간드를 카르복실기로 치환한 M_carboxylate를 제조하였다. 이후, M_carboxylate의 구조를 분석한 결과, PXRD 패턴이 M_2Cl_2BTDD인 Ni_2Cl_2BTDD와 동일하다는 점을 확인하였으며, 이를 통해 금속-유기 골격체의 구조가 잘 유지되어 있음을 확인하였다. 또한, XPS 분석을 통해 기존의 Cl 2p의 피크가 사라지는 것을 확인하였으며, 이를 통해, Ni_2Cl_2BTDD의 가교 염소 리간드가 가교 카르복실기 리간드로 모두 치환되었음을 확인하였다(도 3 내지 도 17).

[0127] **싱크로트론 PXRD를 활용한 카르복실기 가교 리간드의 구조 분석**

[0128] 후-합성 변형을 이용해 합성한 가교 염소 간드가 치환된 금속-유기 골격체 Ni_acrylate를 모델구조로 활용하여 싱크로트론 PXRD 분석을 통해 카르복실기 가교 리간드의 배위 구조를 확인하였다.

[0129] 도 18은 (a) 싱크로트론 PXRD 분석을 통해 확인한 Ni_acrylate의 구조, (b) Ni_acrylate의 Rietveld-fit, (c) Ni_acrylate의 카르복실기 가교 리간드의 배위 구조를 나타낸 것이다.

[0130] 싱크로트론 PXRD 측정 후 Rietveld refinement를 통해 Ni_acrylate의 구조를 확인한 결과, 기존 Ni_2Cl_2BTDD의 가교 염소 리간드는 μ-2 형태로 두 니켈 금속을 잇는 형태지만 치환된 카르복실기 리간드는 카르복실기의 두 산소 원자가 한쪽 니켈 금속에 bidentate 형태로 배위되어 있고, 다른 한쪽의 니켈과는 2.315 Å의 길이로 약하게 결합되어 있음을 확인하였으며, 또한 도입한 acrylate의 이중결합이 기공 내부 쪽을 향해있음을 확인하였다.

[0132] **ene-thiol 클릭 반응을 활용한 Ni_acrylate의 산성작용기 기능화**

[0133] 가교 염소 리간드가 acrylate로 치환된 Ni_acrylate는 기공 내부쪽으로 뻗어나온 이중결합을 지닌다. 한편 이 이중결합들은 티올(싸이올) 그룹과 ene-thiol 클릭 반응을 통해 새로운 thiolether 결합을 형성할 수 있다. 따라서 금속 유기 골격체의 암모니아 흡착 성능을 향상시키기 위해 Ni_acrylate를 티올 작용기와 카르복실산 작용기를 지니고 있는 Thioglycolic acid (TGA) 와 Thiomallic acid (TMA)를 각각 활용하여, 티올기 (R_2-SH)로 더 치환함으로써 기공 내부의 산성작용기를 지니는 Ni_acryl_TGA 와 Ni_acryl_TMA를 합성하였다(도 19).

[0135] Ni_acryl_TGA의 합성

[0136] 32mL solvothermal 바이알에 100 mg (1 eq)의 Ni_acrylate와 10 mg의 benzophenone 그리고 교반 자석을 넣은

뒤, 진공 건조시켰다. 이후 주사기를 통해 20 mL의 메틸알코올과 40 μL (2 eq)를 섞은 용액을 추가하였다. 바이알 내부를 inert한 조건으로 만들기 위해 freeze-pump thaw 방법을 사용한 뒤, 상온에서 교반해주면서 365 nm의 자외선을 12시간 동안 조사하였다. 반응 이후 필터를 이용해 고체를 분리해주고, 이후 3일 동안 메틸알코올에 담가 기공 내부 용매를 치환해준 뒤, 진공 건조시켜 Ni_acryl_TGA를 수득하였다.

[0138] Ni_acryl_TMA의 합성

[0139] 32 mL solvothermal 바이알에 100 mg (1 eq)의 Ni_acrylate와 10 mg의 benzophenone, 교반 자석 및 78 mg (2 eq)의 thiomallic acid를 넣은 뒤, 진공 건조시켰다. 이후 주사기를 통해 20 mL의 메틸알코올을 추가하였다. 바이알 내부를 inert한 조건으로 만들기 위해 freeze-pump thaw 방법을 사용한 뒤, 상온에서 교반해주면서 365 nm의 자외선을 24시간 동안 조사하였다. 반응 이후 필터를 이용해 고체를 분리해주고, 이후 3일 동안 메틸 알코올에 담가 기공 내부 용매를 치환해준 뒤, 진공 건조시켜 Ni_acryl_TMA를 수득하였다.

[0140] 다음으로, Ni_acryl_TGA 와 Ni_acryl_TMA의 구조적 특징을 분석하기 위해 PXRD, XPS, 질소 흡착 분석을 진행하였다.

[0141] 도 20은 Ni_acryl_TGA와 Ni_acryl_TMA의 (a) PXRD 패턴, (b) XPS 데이터, (c) 77 K에서의 질소 흡착 등온선을 나타낸 것이다.

[0142] 먼저, PXRD를 통해 산성 작용기 기능화 이후에도 기존 Ni_2Cl_2BTDD 및 Ni_acrylate와 같은 구조를 가짐을 확인하였고, XPS 분석을 통해 Ni_acryl_TGA와 Ni_acryl_TMA에서 Ni_acrylate에서는 존재하지 않았던, Sulfur 피크가 나타나는 것을 통해 TGA, TMA가 각각 기능화된 것을 확인하였다. 또한 질소 흡착을 통해 BET surface area를 계산한 결과, 기능화한 산성작용기의 입체장애로 인해 다공성이 감소하여 Ni_acryl_TGA와 Ni_acryl_TMA의 BET surface area가 각각 1086 $m^2 g^{-1}$ 1128 $m^2 g^{-1}$으로 계산되었다.

[0143] 다음으로, Ni_acryl_TGA 와 Ni_acryl_TMA에 각각 기능화한 thioglycolic acid 와 thiomallic acid의 기능화 정도 및 배위 구조를 확인하기 위해 XPS S2p narrow scan, 원소분석 및 싱크로트론 PXRD 분석을 진행하였다.

[0144] 도 21은 (a) Thioglycolic acid, (b) Ni_acryl_TGA, (c) Thiomallic acid, (d) Ni_acryl_TMA의 XPS S2p narrow scan 결과를 나타낸 것이고, 도 22는 원소 분석을 이용한 Ni_acryl_TGA와 Ni_acryl_TMA의 산성 작용기 정량 분석 결과를 나타낸 것이며, 도 23은 싱크트론 PXRD를 이용해 분석한 (a) Ni_acryl_TGA 와 (c) Ni_acryl_TMA의 구조 및 (b) Ni_acryl_TGA와 (d)Ni_acryl_TMA의 Pawley refinement fit을 나타낸 것이다.

[0145] 먼저, ene-thiol 클릭 반응이 잘 수행되었는지 확인하기 위해, 반응에 사용한 mercapto carboxylic acid 시약과 Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA의 S2p XPS를 비교한 결과, thioglycolic acid 와 thiomallic acid의 thiol 결합에 비해 Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA의 sulfur의 피크가 좀 더 낮은 binding energy로 이동한 것을 확인하였고, 이를 통해, 산성 작용기 기능화된 금속-유기 골격체의 sulfur가 ene-thiol 클릭 반응의 결과로 C-S-C thiol-ether 결합으로 존재함을 확인하였다. 다음으로, Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA의 산성 작용기를 정량화하기 위해 원소분석을 진행해 화학식을 계산하고, 이를 토대로 싱크트론 PXRD를 측정하여 Pawley refinement를 진행하여 Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA의 구조를 확인하였다.

[0147] **금속-유기골격체의 암모니아 흡착성능 평가**

[0148] 연속적인 후-합성 변형을 통해 산성 작용기가 기능화 된 Ni_acryl_TGA 와 Ni_acryl_TMA의 암모니아 흡착 성능 평가를 위해 25℃에서 암모니아 흡착 등온선 측정하였다.

[0149] 도 24는 (a) Ni_2Cl_2BTDD, Ni_acrylate, Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA의 25℃에서의 암모니아 흡착 등온선 및 (b) Ni_acryl_TGA 와 Ni_acryl_TMA의 연속 암모니아 흡착 실험 결과를 나타낸 것이다.

[0150] 도 24의 결과를 통해, Ni_acryl_TGA 와 Ni_acryl_TMA는 25℃ 1 bar에서 각각 17.41 mmol g^{-1}, 23.54 mmol g^{-1}의 매우 높은 암모니아 흡착성능을 가질 뿐만 아니라, 연속적인 다섯 번의 암모니아 흡착 실험에서도 흡착성능이 잘 유지됨을 확인하였다.

[0152] **암모니아 흡착 재생 실험 및 흡착 메커니즘 분석**

[0153] ene-thiol 클릭 반응을 통해 도입한 산성 작용기가 암모니아 탈착 온도 및 흡착 메커니즘에 미치는 영향을 확인하기 위해, 10% 암모니아-승온 탈착 실험, *in-situ* FT-IR, vdW-DFT 분석을 수행하였다.

[0154] 도 25는 (a) Ni_2Cl_2BTDD, (b) Ni_acrylate, (c) Ni_acryl_TGA, (d) Ni_acryl_TMA의 10% 암모니아 승온 탈착 실험 결과를 나타낸 것이고, 도 26은 (a) *in-situ* FT-IR에서의 BTDD 리간드 피크 세기에 대한 열린-금속 자리에 배위한 암모니아의 symmetric deformation 피크의 세기와 rocking 피크의 세기 비율, (b) Ni_acryl_TGA와 Ni_acryl_TMA의 암모니아 흡착 전후 FT-IR 스펙트럼, vdW-DFT 계산을 통해 얻은 (c) Ni_acrylate와 (d) 산성 작용기 기능화된 금속-유기 골격체의 암모니아 흡착 자리를 나타낸 것이다.

[0155] 도 25의 10% 암모니아-승온 탈착 실험 결과, 산성 작용기가 기능화된 Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA의 암모니아 탈착 온도가 기존 Ni_2Cl_2BTDD 와 Ni_acrylate에 비해 크게 감소하는 것으로 나타났다. 구체적으로, Ni_2Cl_2BTDD 와 Ni_acrylate에서는 흡착된 암모니아가 Lewis 산성인 열린 금속자리와 강하게 결합 되어있는 반면, Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA는 흡착된 암모니아가 산성 작용기와 적절하게 결합되어 있어서 재생이 더욱 잘됨을 확인하였다.

[0156] 도 26의 *in-situ* FT-IR 실험을 통해 암모니아 흡착 전후의 FT-IR 스펙트럼을 비교해본 결과, 산성 작용기가 기능화된 Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA에서는 열린-금속 자리에 배위한 암모니아의 symmetric deformation 피크의 세기와 rocking 피크의 세기의 BTDD 리간드 피크세기의 비율이 Ni_2Cl_2BTDD 와 Ni_acrylate에 비해 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 통해, 기공 내부의 기능화된 산성 작용기가 흡착된 암모니아와 열린-금속 자리의 강한 결합을 저해하여 Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA의 암모니아 탈착 온도가 크게 감소하는 것을 확인하였으며, 암모니아 흡착 이후 Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA에서 각각 1454 cm^{-1}, 1457 cm^{-1}에서 암모늄 이온 (NH_4^+)의 stretching 피크가 나타났다. 이를 통해 기능화된 산성 작용기가 proton-transfer 메커니즘을 통해 흡착된 암모니아를 암모늄 이온으로 전환하는 것을 확인하였다. 또한, vdw-DFT 계산을 통해 산성 작용기 기능화된 금속-유기 골격체의 암모니아 흡착 자리와 세기를 계산해본 결과, Ni_2Cl_2BTDD 와 Ni_acrylate는 흡착된 암모니아가 열린-금속 자리와 각각 -86.6 kJ mol^{-1}, -74.4 kJ mol^{-1}의 세기로 강하게 결합하는데 비해 Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA에서는 도입된 산성 작용기와 수소 결합을 통해 각각 -37.4 kJ mol^{-1}, -44.2 kJ mol^{-1} 세기로 결합하는 것을 확인하였다.

[0158] **저압 암모니아 파과 실험**

[0159] 산성 작용기로 기능화된 금속-유기 골격체의 암모니아 제거제로서의 활용 가능성을 확인하기 위해 1000 ppm의 낮은 농도의 암모니아를 사용하여 건조 조건과 상대습도 80%의 습한 조건에서 파과 실험을 진행하였다.

[0160] 도 27은 (a) Ni_2Cl_2BTDD, Ni_acrylate, Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA의 1000 ppm 농도의 건조 암모니아 조건에서의 파과 실험, (b) Ni_2Cl_2BTDD, Ni_acrylate, Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA의 1000 ppm 농도의 건조 암모니아 조건에서의 연속적인 파과 실험(각 흡착제는 2시간 동안 헬륨 퍼지를 이용해 재생하였음), (c) Ni_2Cl_2BTDD, Ni_acrylate, Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA의 1000 ppm 농도의 상대습도 80%의 습한 조건에서의 파과실험, (d) Ni_acryl_TMA의 1000 ppm 농도의 상대습도 80%의 습한 조건에서의 연속적인 파과 실험 결과를 나타낸 것이다.

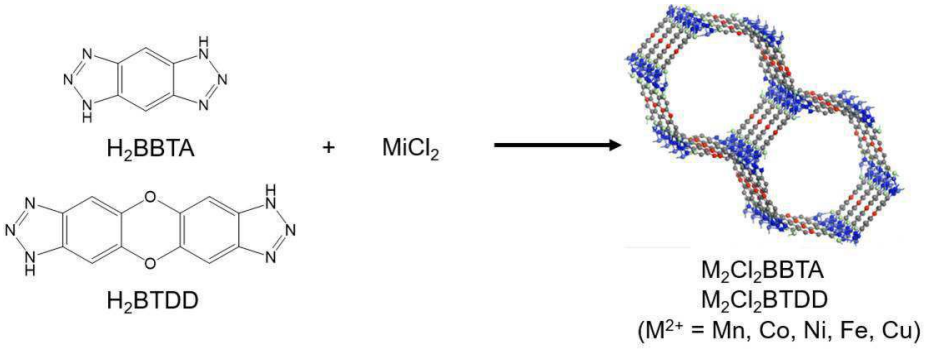
[0161] 도 27에 나타난 바와 같이, Ni_2Cl_2BTDD, Ni_acrylate, Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA는 각각 3.36 mmol g^{-1}, 1.97 mmol g^{-1}, 3.09 mmol g^{-1}, 4.11 mmol g^{-1}를 기록하였다. 또한 연속 암모니아 파과 실험에서 Ni_acryl_TGA와 Ni_acryl_TMA의 경우, 기공 내부의 산성 작용기의 적절한 결합 세기 덕분에 헬륨 purge 2시간 만에 거의 완벽히 재생됨을 확인하였다. 또한 실제 환경과 비슷한 환경에서 암모니아 제거제로서의 활용 가능성을 확인해보기 위해, 1000 ppm 암모니아 농도로 상대습도 80%의 습한 조건에서 파과실험을 진행한 결과, Ni_2Cl_2BTDD, Ni_acrylate, Ni_acryl_TGA, Ni_acryl_TMA는 각각 3.09 mmol g^{-1}, 1.32 mmol g^{-1}, 2.83 mmol g^{-1}, 2.98 mmol g^{-1}를 기록하였다. 이를 통해 연속적인 후-합성 변형을 통해 산성 작용기가 기능화된 금속-유기 골격체가 상대 습도 80%의 습한 환경에서도 1000 ppm의 저압 암모니아를 선택적으로 흡착할 수 있음을 확인하였다. 더 나아가

Ni_acryl_TMA는 1000 ppm 암모니아 농도로 상대습도 80% 습한 조건의 연속적인 파과 실험에서 흡착 성능을 잘 유지함을 확인하였다.

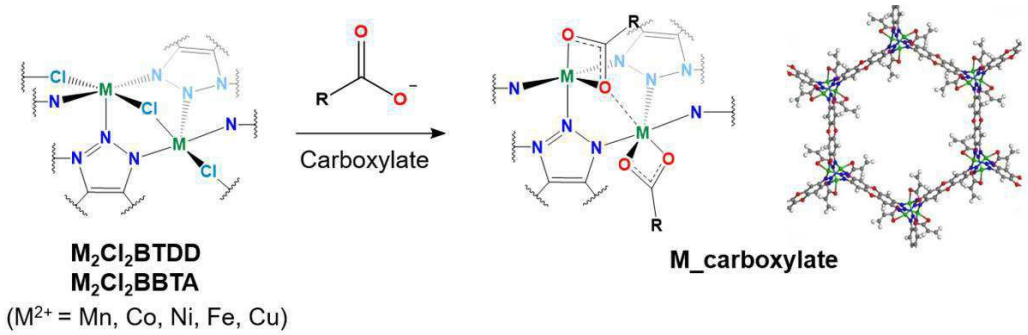
[0163] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

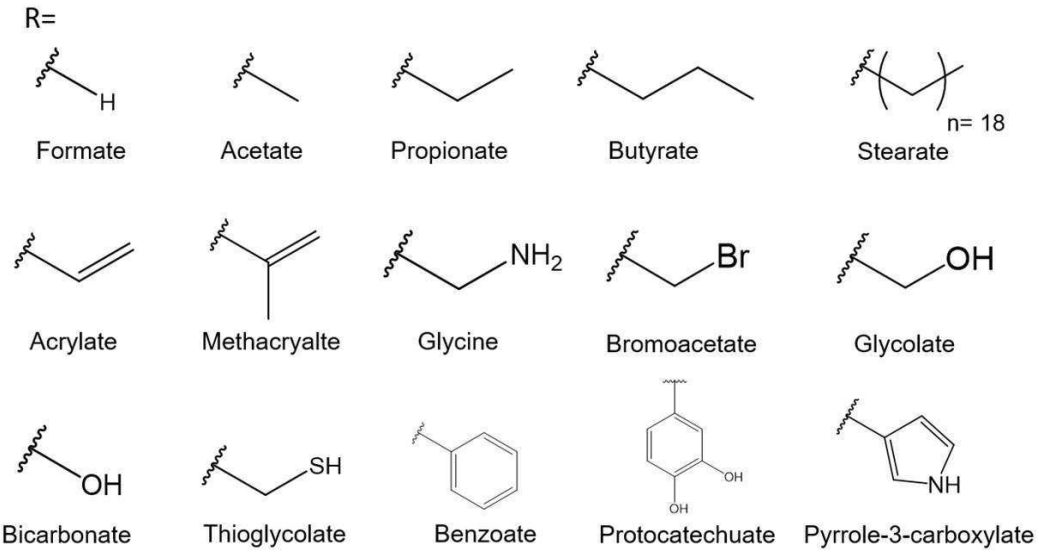
도면

도면1

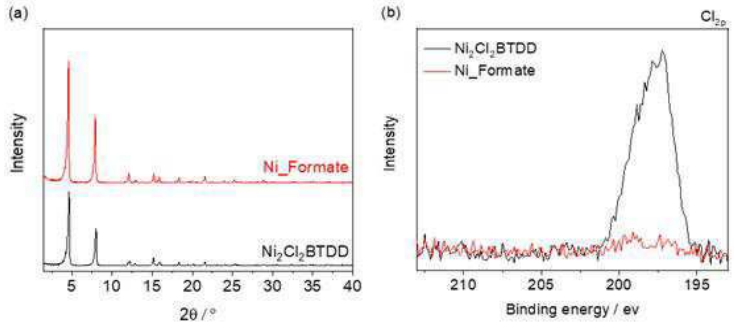


도면2

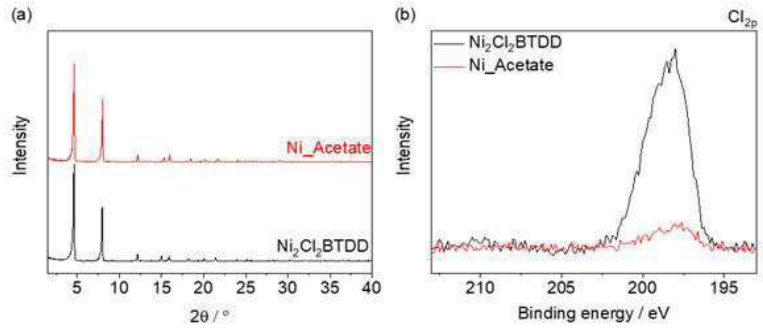




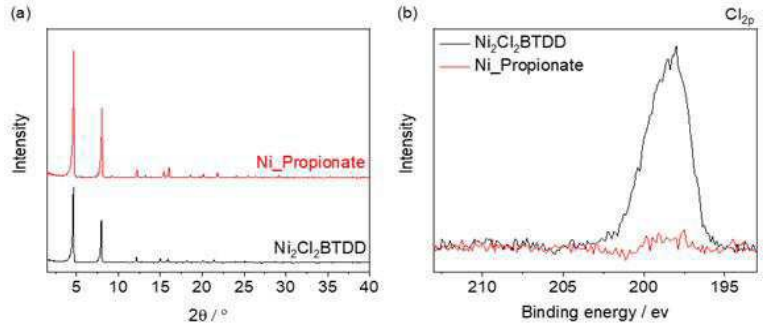
도면3



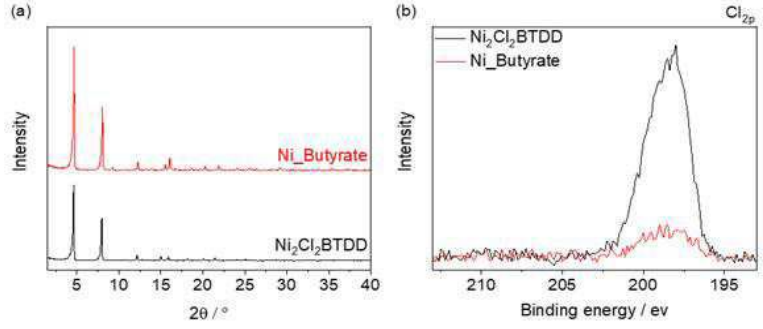
도면4



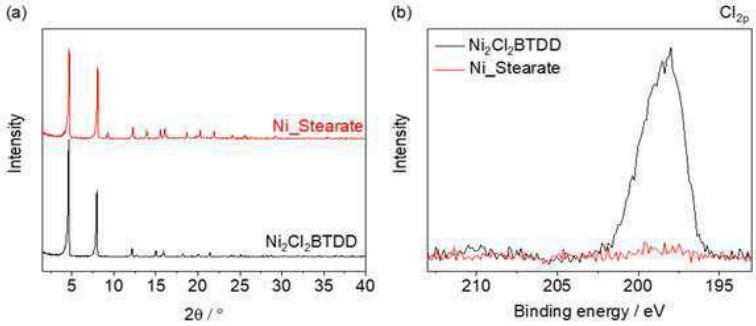
도면5



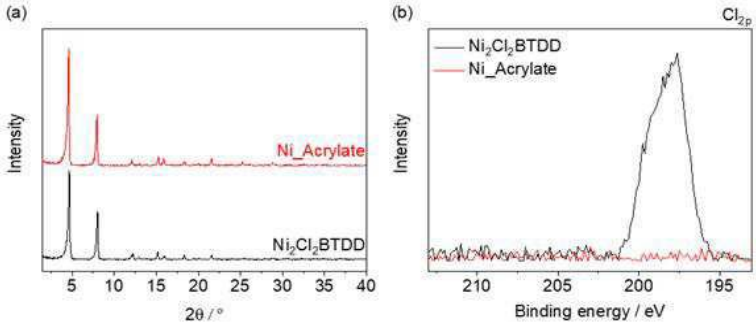
도면6



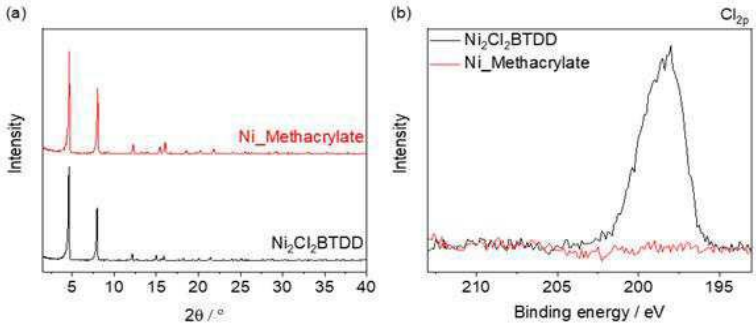
도면7



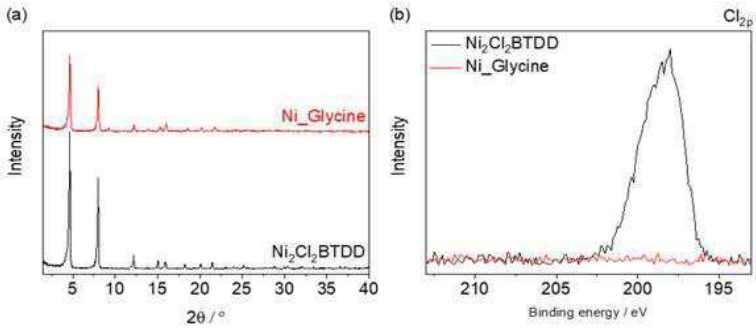
도면8



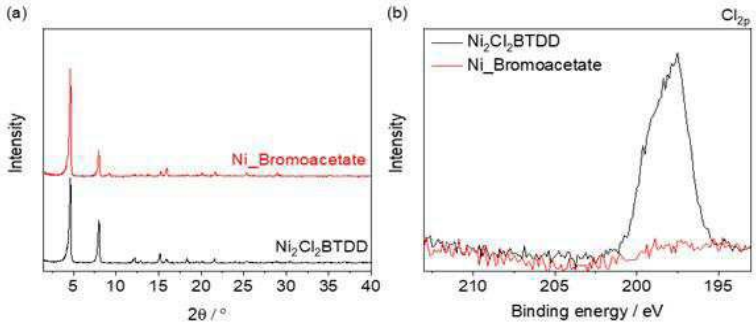
도면9



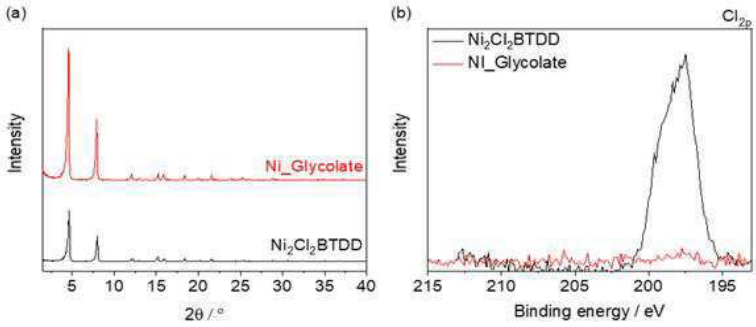
도면10



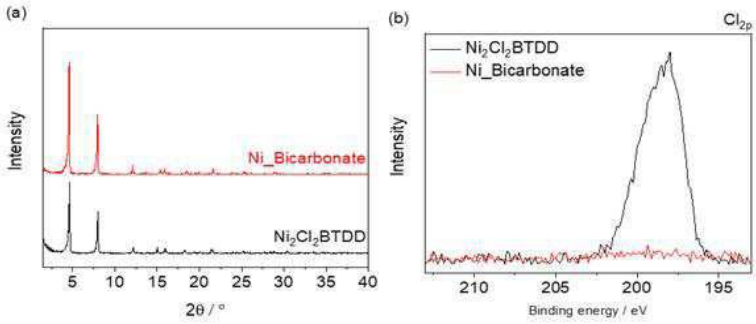
도면11



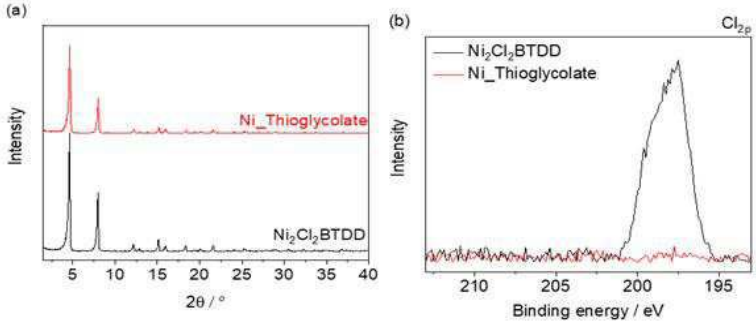
도면12



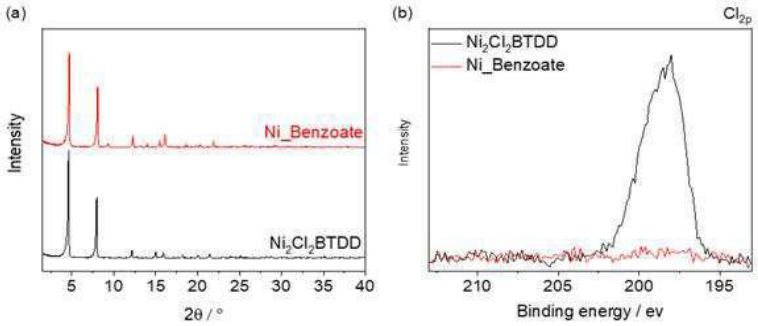
도면13



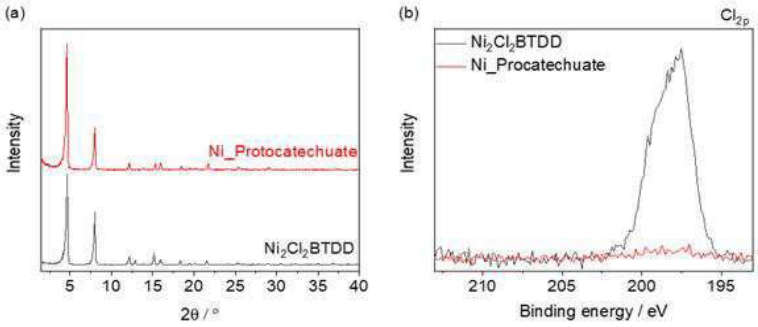
도면14



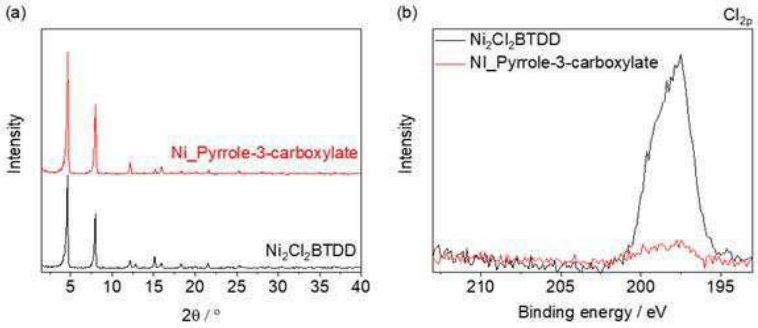
도면15



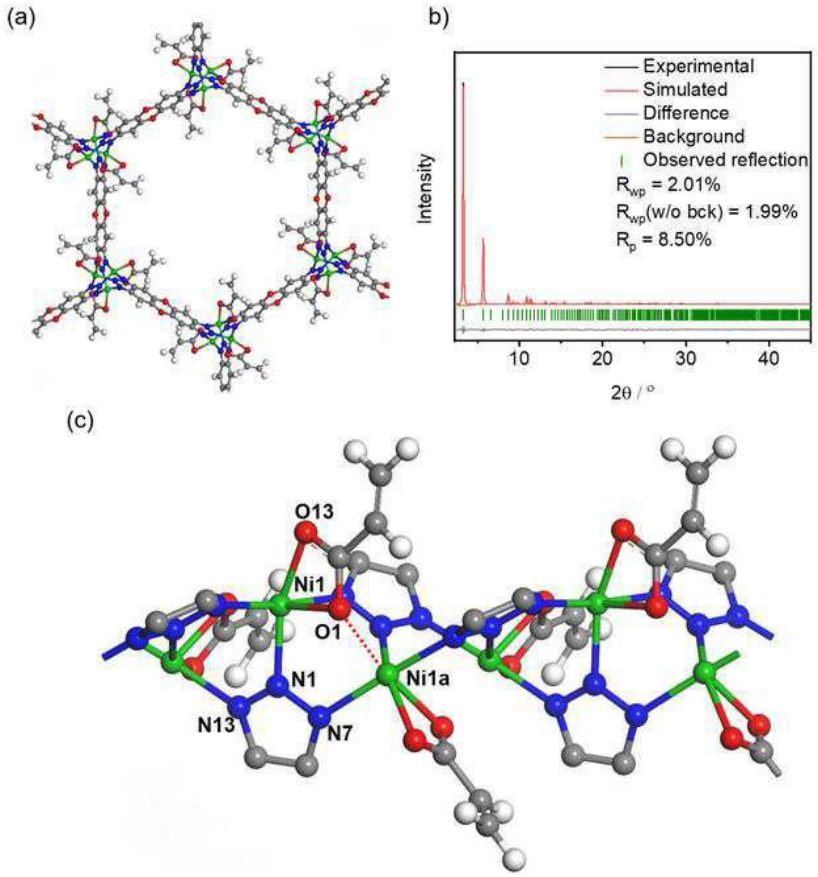
도면16



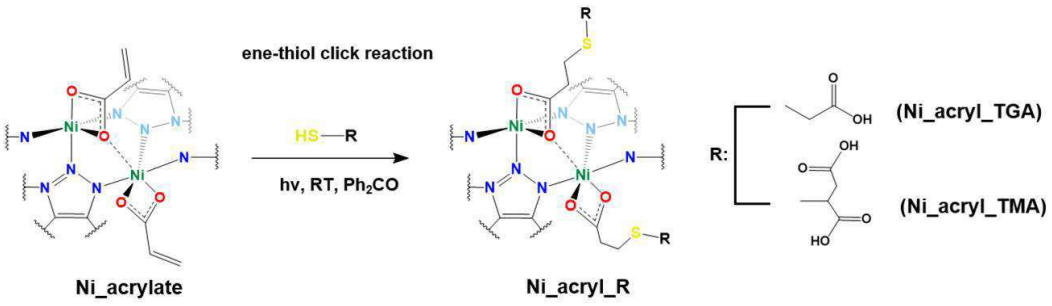
도면17



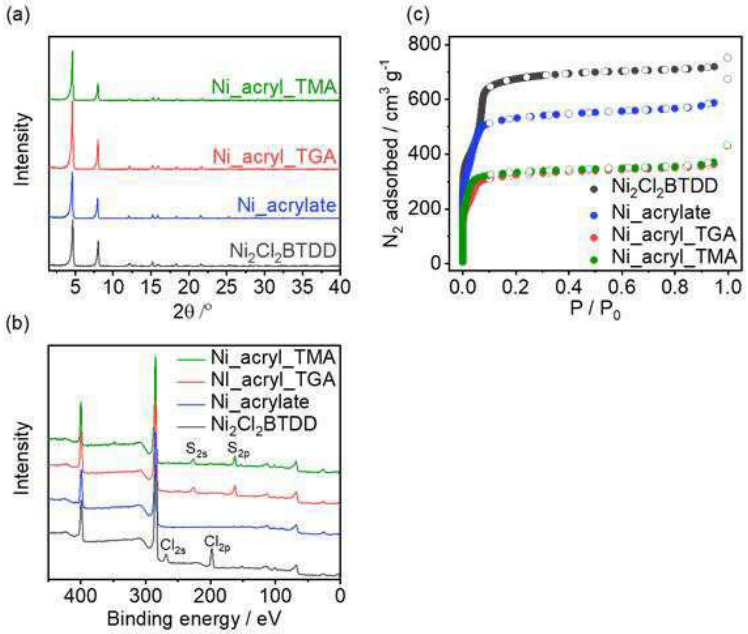
도면18


(a)
b)
Experimental
Simulated
Difference
Background
Observed reflection
R_{wp} = 2.01%
R_{wp}(w/o bck) = 1.99%
R_p = 8.50%
Intensity
10
20
30
40
2θ / °
(c)
O13
Ni1
O1
N1
Ni1a
N13
N7

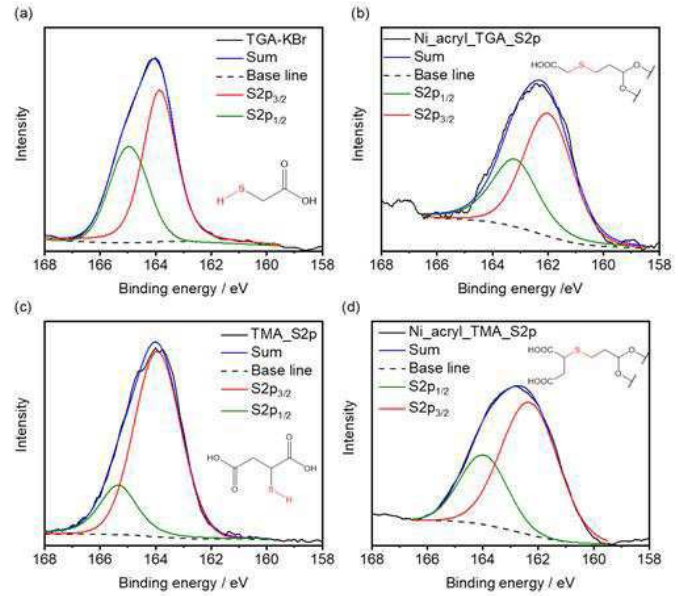
도면19


ene-thiol click reaction
HS—R
hv, RT, Ph2CO
Ni_acrylate
Ni_acryl_R
R:
(Ni_acryl_TGA)
(Ni_acryl_TMA)

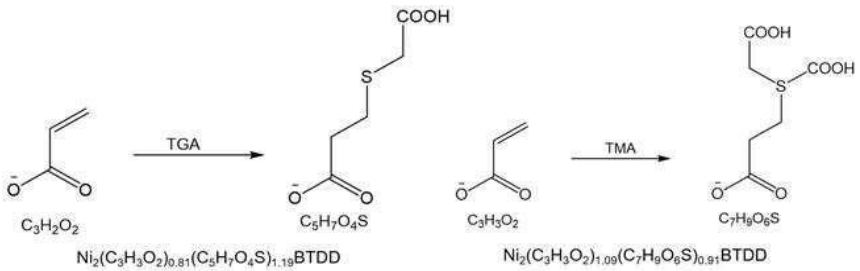
도면20



도면21



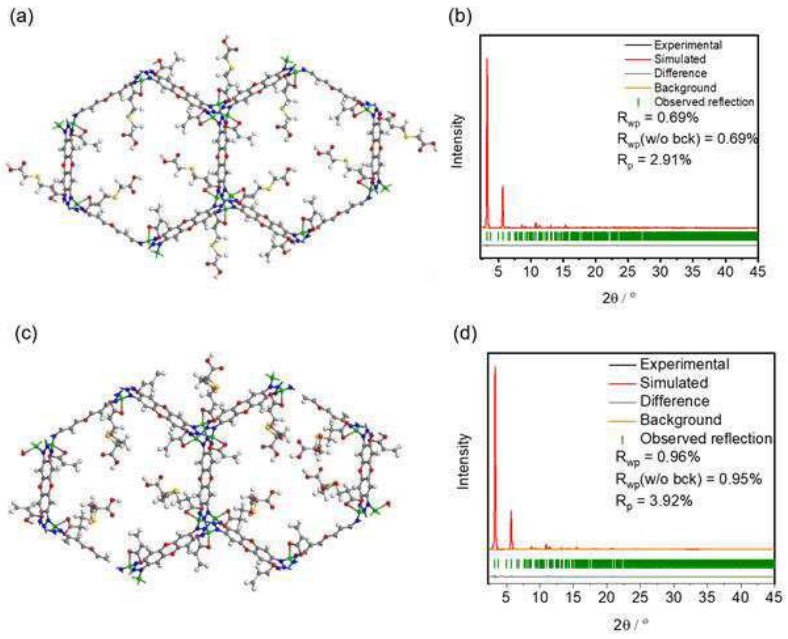
도면22



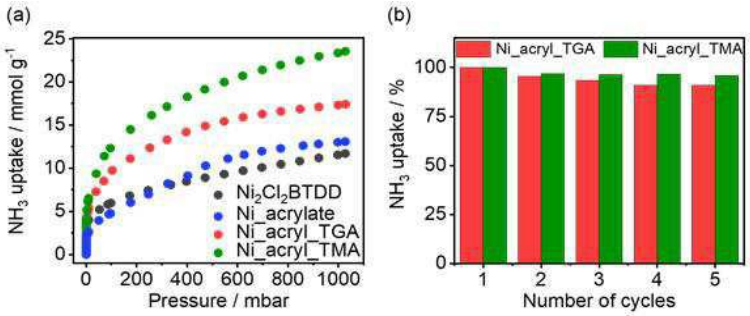
Ni_acryl_TGA	C	H	N	S
Exp.	38.54	3.04	13.58	6.04
Cal.	38.64	2.35	13.27	6.02

Ni_acryl_TMA	C	H	N	S
Exp.	39.24	3.15	12.34	4.43
Cal.	39.36	2.36	12.73	4.42

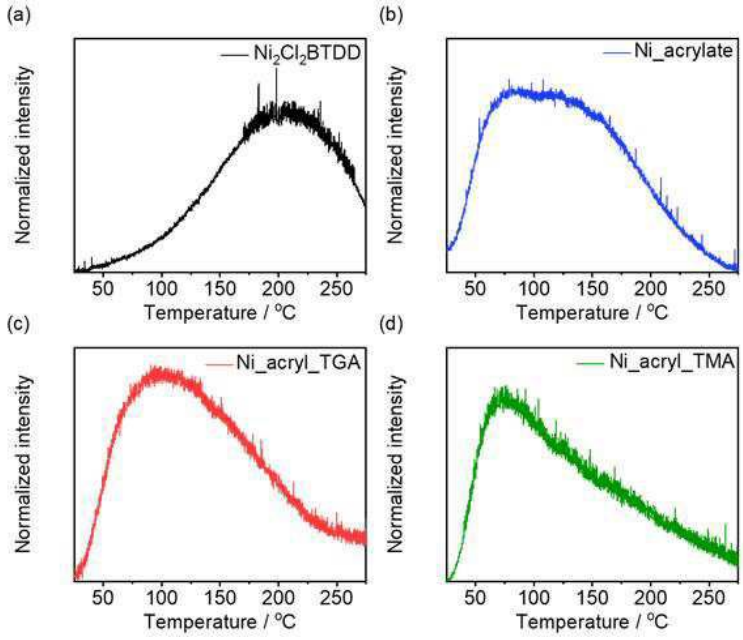
도면23



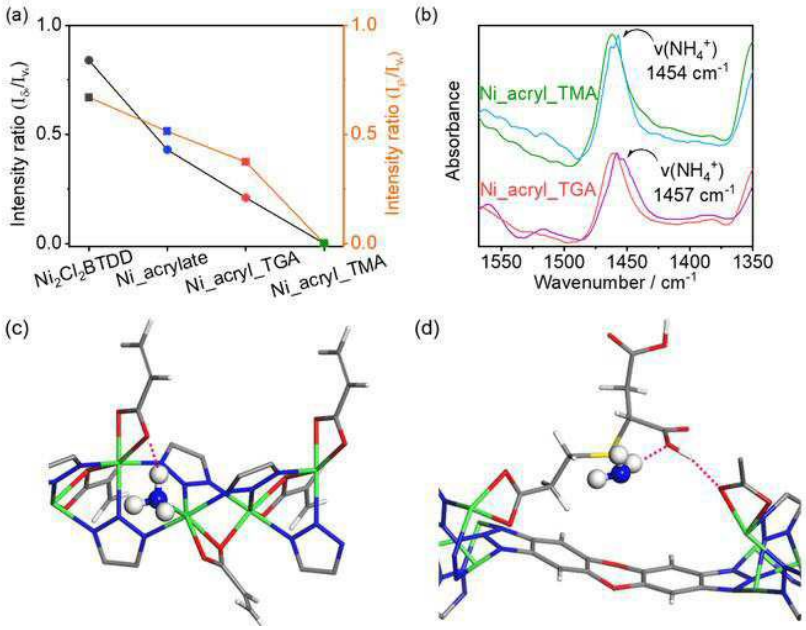
도면24



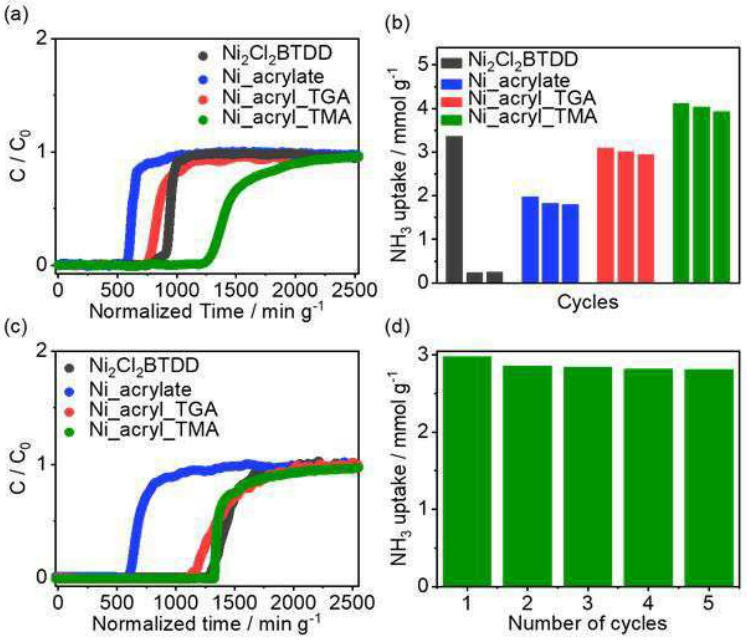
도면25



도면26


(a)
Intensity ratio (I_{Ni}/I_M)
Intensity ratio (I_L/I_M)
Ni_2Cl_2BTDD
Ni_acrylate
Ni_acryl_TGA
Ni_acryl_TMA
(b)
Absorbance
Ni_acryl_TMA
Ni_acryl_TGA
v(NH_4^+) 1454 cm^{-1}
v(NH_4^+) 1457 cm^{-1}
Wavenumber / cm^{-1}
(c)
(d)

도면27


(a)
C / C_0
Ni_2Cl_2BTDD
Ni_acrylate
Ni_acryl_TGA
Ni_acryl_TMA
Normalized Time / min g^{-1}
(b)
NH_3 uptake / mmol g^{-1}
Cycles
(c)
Normalized time / min g^{-1}
(d)
Number of cycles