

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0097609

(43) 공개일자 2021년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 31/16 (2006.01) B01D 53/04 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 31/1691 (2013.01)

B01D 53/04 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2020-0142694

(22) 출원일자 2020년10월30일

심사청구일자 2020년10월30일

(30) 우선권주장

1020200011064 2020년01월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

홍창섭

서울특별시 강남구 압구정로 151, 122동 904호

최종혁

서울특별시 성북구 한천로71길 16-7

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정은열, 김태훈

전체 청구항 수 : 총 13 항

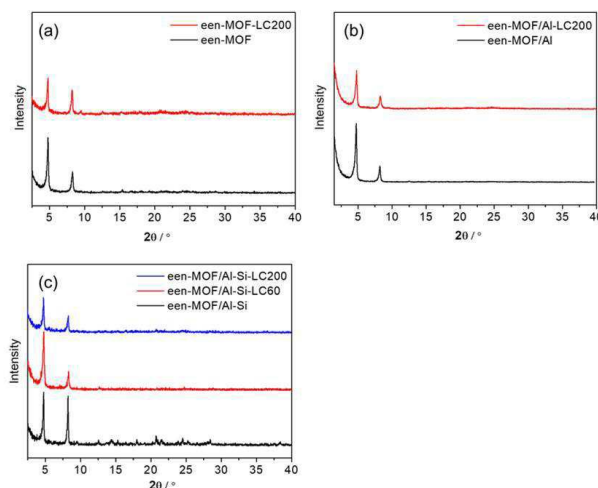
(54) 발명의 명칭 알카놀아민/아민 접지 금속-유기골격체 기반 이산화탄소 흡착제

(57) 요약

본 발명은 알카놀아민/아민 접지 금속-유기골격체 기반의 이산화탄소 흡착제에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 이산화탄소 흡착과 탈착 과정에서 발생하는 재생에너지를 효과적으로 감축할 수 있고, 배가스 내 존재하는 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있어 실제 유동층에서 효과적으로 이산화탄소를 포집할 수 있는, 알카놀아민/아민 접지 금속-유기골격체 기반의 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 흡·탈착온도의 변화와 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있는 이산화탄소 흡착제를 제공할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 31/1805 (2013.01)

B01D 2257/504 (2013.01)

(72) 발명자

채윤석

서울특별시 은평구 서오릉로6가길 1, 401호

최두산

서울특별시 송파구 양재대로 1218, 311동 1301호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711092417
과제번호	NRF-2012-0008901
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	거대과학연구개발사업
연구과제명	혁신적인 CO2포집용 금속-유기 골격체 개발
기 여 율	90/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.02.01 ~ 2020.01.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345301309
과제번호	NRF-2019R1A6A1A11044070
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야 대학중점연구소지원사업
연구과제명	π -전자 기반 에너지 환경 혁신소재 연구
기 여 율	10/100
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2019.06.01 ~ 2025.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 금속-유기 골격체;

상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속 자리에 도입된 다가 아민; 및

상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속 자리에 도입되어 상기 다가 아민과 공존하는 알카놀아민;을 포함하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알카놀아민은 상기 다가 아민과 에폭사이드 화합물의 고리 열림 반응을 통해 형성되어 상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속 자리에 도입되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 금속-유기 골격체의 금속 이온과 결합되는 산화알루미늄(Al_2O_3)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 다공성 금속-유기 골격체의 금속 이온과 상기 산화알루미늄이 결합되어 형성된 복합체의 표면에 코팅되는 소수성 실란을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다공성 금속-유기 골격체는 $M_2(dobpdc)$, $M_2(dobdc)$, $M_2(m-dobdc)$, $M_2(dondc)$ 및 $M_2(dotpdc)$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제:

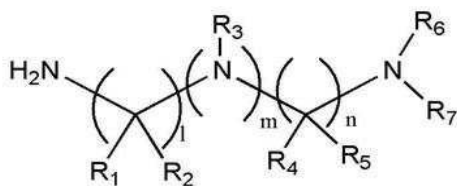
여기서, 금속 M은 Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn이고, $dobpdc$ 는 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트이며, $dobdc$ 는 2,5-디옥시도-1,4-벤젠디카복실레이트이고, $m-dobdc$ 는 4,6-디옥시도-1,3-벤젠디카복실레이트이고, $dondc$ 는 1,5-디옥사이드-2,6-나프탈렌디카복실레이트이고, $dotpdc$ 는 4,4'-디옥시도-3,3'-트리페닐디카복실레이트이다.

청구항 6

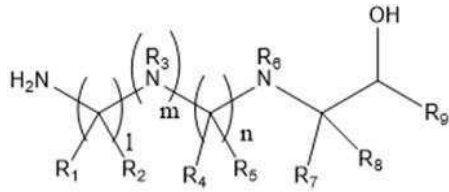
제1항에 있어서,

상기 다가 아민은 하기 [화학식 I]로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제:

[화학식 I]



[화학식 II]



$R_1, R_2, R_4, R_5, R_7, R_8$ 은 각각 독립적으로 수소, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-CN$, $-NO_2$, $-OH$, $-CN$, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30} 알킬, 벤젠 또는 $-(CH_2)_pNR_aR_b$ 이고,

R_3, R_6 은 각각 독립적으로 수소, 히드록시, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30} 알킬, 또는 $-(CH_2)_pNR_aR_b$ 이며,

R_9 는 수소, 히드록시, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30} 알킬, 벤젠, 아틸, $-(CH_2)_pNR_aR_b$, 또는 $-(A_1-B_2)_qCR_aR_bCR_cR_dO$ 이며,

A_1, B_2 는 각각 독립적으로 O , NR_a , $(CR_bR_c)_r$, 또는 $(C_6H_4)_s$ 이며,

l, n 은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이고,

r, s, p, q 는 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이며,

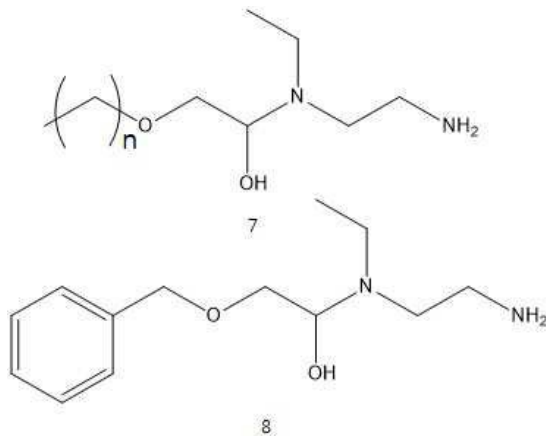
m 은 0 또는 1이고,

R_a, R_b 는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30} 알킬이다.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 [화학식 II]로 표시되는 화합물은 하기 화학식 7 내지 8로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제:



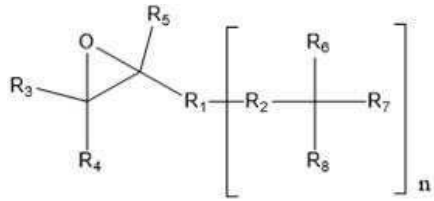
여기서, n 은 1 내지 20의 정수이다.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 에폭사이드 화합물은 하기 [화학식 III]으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제:

[화학식 III]



R₁은 n=0일 경우, 수소, 히드록시, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬, 벤젠 또는 아릴이고, n=1일 경우, O, NR_a, (CR_bR_c)_r, 또는 (C₆H₄)_s이며,

R₂는 O, NR_a, (CR_bR_c)_r, 또는 (C₆H₄)_s이고,

R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈은 각각 독립적으로 수소, 히드록시, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬, 벤젠, 아릴, -(CH₂)_pNR_aR_b, -(A₁-B₂-)_qCR_aR_bCR_cR_dO이며,

A₁, B₂는 각각 독립적으로 O, NR_a, (CR_bR_c)_r, 또는 (C₆H₄)_s이고,

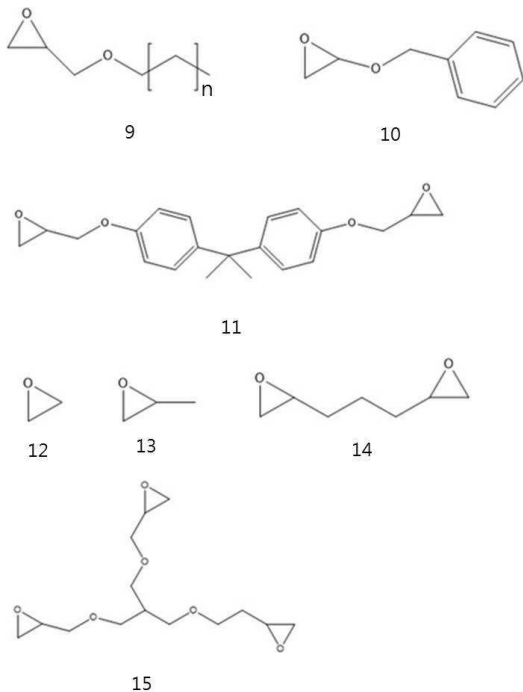
p, q, r, s는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이며,

R_a, R_b, R_c, R_d는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 [화학식 III]으로 표시되는 화합물은 하기 화학식 9 내지 15로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제:



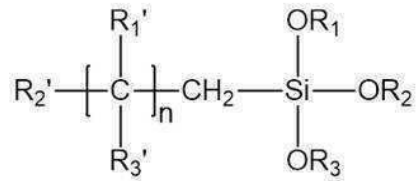
여기서, n은 1 내지 20의 정수이다.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 소수성 실란은 하기 [화학식 IV]로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제:

[화학식 IV]



상기 R₁ 내지 R₃ 및 R₁' 내지 R₃' 각각 독립적으로 수소 또는 (CH₂)_m-CH₃이고,

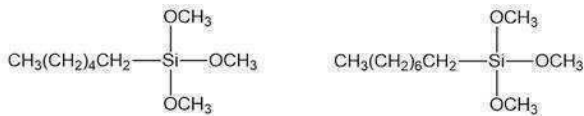
상기 n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이다.

청구항 13

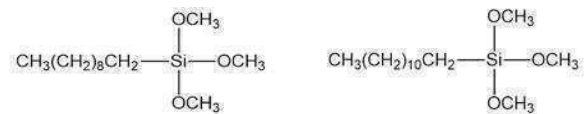
제12항에 있어서,

상기 소수성 실란은 하기 [화학식 16] 내지 [화학식 21]로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제:

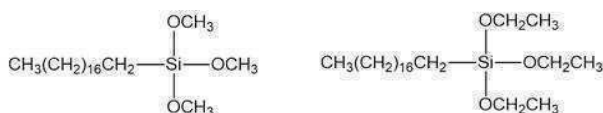
[화학식 16] [화학식 17]



[화학식 18] [화학식 19]



[화학식 20] [화학식 21]



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알카놀아민/아민 접지 금속-유기골격체 기반의 이산화탄소 흡착제에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 이산화탄소 흡착과 탈착 과정에서 발생하는 재생에너지를 효과적으로 감축할 수 있고, 배가스 내 존재하는 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있어 실제 유동층에서 효과적으로 이산화탄소를 포집할수 있는, 알카놀아민/아민 접지 금속-유기골격체 기반의 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 90% 포집율의 경우 15 mbar까지 CO₂의 농도가 감소하게 된다. 따라서 유동층에서 사용되는 고체 흡착제는 넓은 범위의 CO₂ 농도에서 흡착이 가능해야 한다.

[0003] 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 고농

도에서 탈착이 잘 이루어지는 흡착제에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0004] 고체 흡착제 중 금속-유기 골격체(Metal-Organic Frameworks; MOF)는 금속과 리간드의 배위결합으로 이루어진 결정성 고체로 큰 표면적을 가지며 기공을 조절할 수 있다는 이점이 있어, CO₂ 포집을 위한 효과적인 흡착제로 사용하기 위한 연구가 진행 중에 있으며, MOF에 아민기를 도입함으로써 아민기와 이산화탄소의 탄소 원자간 화학적 결합을 통해 흡착능을 획기적으로 향상된 결과가 보고된바 있다.

[0005] 그러나 종래 개발된 MOF를 실제 이산화탄소 포집 공정에 적용하기 위해서는 수분 조건에서 구조가 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% 부피를 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(SO₂), 이산화질소(NO₂) 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.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2015-0007484호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 알카놀아민과 다이아민이 동시에 접지된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,

[0009] 다공성 금속-유기 골격체; 상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속 자리에 도입된 다가 아민; 및 상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속 자리에 도입되어 상기 다가 아민과 공존하는 알카놀아민;을 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.

[0010] 본 발명에 따르면, 상기 알카놀아민은 상기 다가 아민과 에폭사이드(epoxide) 화합물의 고리 열림 반응을 통해 형성되어 상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속 자리에 도입되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0011] 본 발명에 따르면, 상기 다공성 금속-유기 골격체의 금속 이온과 결합되는 산화알루미늄(Al₂O₃)을 더 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

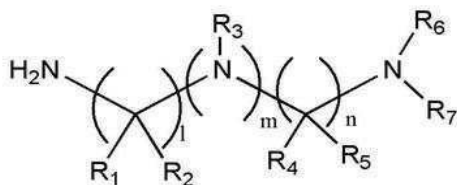
[0012] 본 발명에 따르면, 상기 다공성 금속-유기 골격체의 금속 이온과 상기 산화알루미늄이 결합되어 형성된 복합체의 표면에 코팅되는 소수성 실란을 더 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0013] 본 발명에 따르면, 상기 다공성 금속-유기 골격체는 M₂(dobpdc), M₂(dobdc), M₂(m-dobdc), M₂(dondc) 및 M₂(dotpdc)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다:

[0014] 여기서, 금속 M은 Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn이고, dobpdc는 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트이며, dobdc는 2,5-디옥시도-1,4-벤젠디카복실레이트이고, m-dobdc는 4,6-디옥시도-1,3-벤젠디카복실레이트이고, dondc는 1,5-디옥사이드-2,6-나프탈렌디카복실레이트이고, dotpdc는 4,4'-디옥시도-3,3'-트리페닐디카복실레이트이다.

[0015] 본 발명에 따르면, 상기 다가 아민은 하기 [화학식 I]로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0016] [화학식 I]



[0017]

[0018] 상기 [화학식 I]에서,

[0019] R_1, R_2, R_4, R_5 는 각각 독립적으로 수소, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂, -OH, -CN, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬, 또는 -(CH₂)_pNR_aR_b이고,

[0020] R_3, R_6, R_7 은 각각 독립적으로 수소, 히드록시, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬, 또는 -(CH₂)_pNR_aR_b이며,

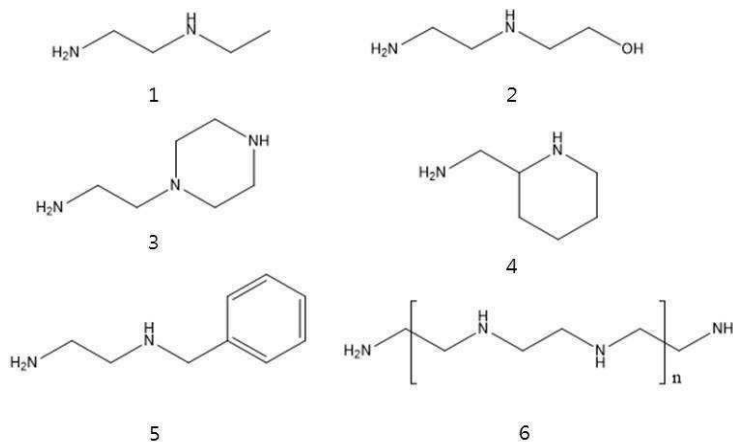
[0021] l, n은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이고,

[0022] p는 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이며,

[0023] m은 0 또는 1이고,

[0024] R_a, R_b 는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬이다.

[0025] 또한, 상기 [화학식 I]로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1 내지 6으로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있다:

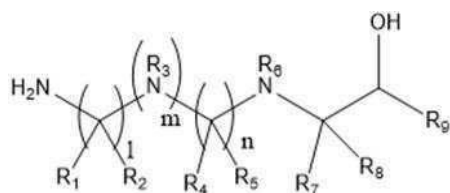


[0026]

[0027] 여기서, n은 1 내지 10의 정수이다.

[0028] 본 발명에 따르면, 상기 알카놀아민은 하기 [화학식 II]로 표시되는 화합물일 수 있다:

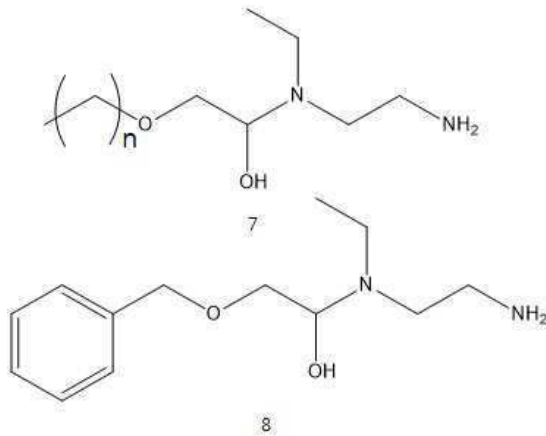
[0029] [화학식 II]



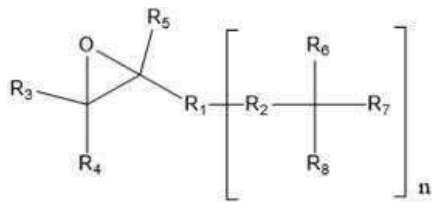
[0030]

[0031] $R_1, R_2, R_4, R_5, R_7, R_8$ 은 각각 독립적으로 수소, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂, -OH, -CN, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬, 벤젠 또는 -(CH₂)_pNR_aR_b이고,

- [0032] R_3 , R_6 은 각각 독립적으로 수소, 히드록시, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬, 또는 $-(CH_2)_pNR_aR_b$ 이며,
- [0033] R_9 는 수소, 히드록시, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬, 벤젠, 아릴, $-(CH_2)_pNR_aR_b$, 또는 $-(A_1-B_2)_qCR_aR_bCR_cR_dO$ 이며,
- [0034] A_1 , B_2 는 각각 독립적으로 0, NR_a , $(CR_bR_c)_r$, 또는 $(C_6H_4)_s$ 이며,
- [0035] l , n 은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이고,
- [0036] r , s , p , q 는 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이며,
- [0037] m 은 0 또는 1이고,
- [0038] R_a , R_b 는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬이다.
- [0039] 또한, 상기 [화학식 II]로 표시되는 화합물은 하기 화학식 7 내지 8로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있다:

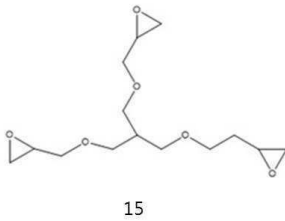
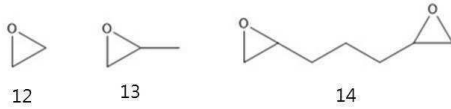
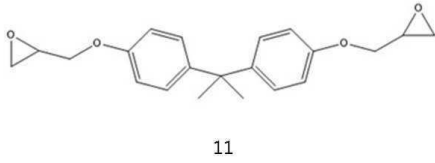
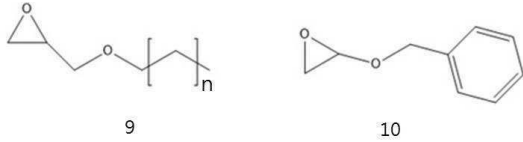


- [0040]
- [0041] 여기서, n 은 1 내지 20의 정수이다.
- [0042] 본 발명에 따르면, 상기 에폭사이드 화합물은 하기 [화학식 III]으로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [0043] [화학식 III]



- [0044]
- [0045] R_1 은 $n=0$ 일 경우, 수소, 히드록시, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬, 벤젠 또는 아릴이고, $n=1$ 일 경우, 0, NR_a , $(CR_bR_c)_r$, 또는 $(C_6H_4)_s$ 이며,
- [0046] R_2 는 0, NR_a , $(CR_bR_c)_r$, 또는 $(C_6H_4)_s$ 이고,
- [0047] R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 은 각각 독립적으로 수소, 히드록시, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬, 벤젠, 아릴, $-(CH_2)_pNR_aR_b$, $-(A_1-B_2)_qCR_aR_bCR_cR_dO$ 이며,
- [0048] A_1 , B_2 는 각각 독립적으로 0, NR_a , $(CR_bR_c)_r$, 또는 $(C_6H_4)_s$ 이고,
- [0049] p , q , r , s 는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이며,
- [0050] R_a , R_b , R_c , R_d 는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬이다.
- [0051] 또한, 상기 [화학식 III]으로 표시되는 화합물은 하기 화학식 9 내지 15로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있

다:

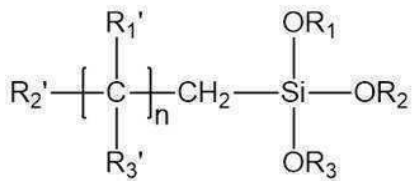


[0052]

[0053] 여기서, n은 1 내지 20의 정수이다.

[0054] 본 발명에 따르면, 상기 소수성 실란은 하기 [화학식 IV]로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0055] [화학식 IV]



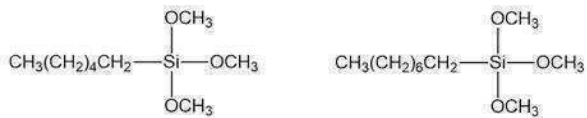
[0056]

[0057] 상기 R₁ 내지 R₃ 및 R₁' 내지 R₃' 각각 독립적으로 수소 또는 (CH₂)_m-CH₃이고,

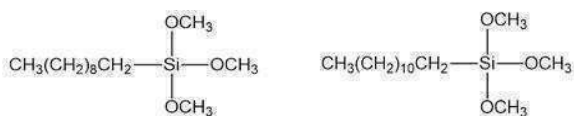
[0058] 상기 n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이다.

[0059] 또한, 상기 소수성 실란은 하기 [화학식 16] 내지 [화학식 21]로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다:

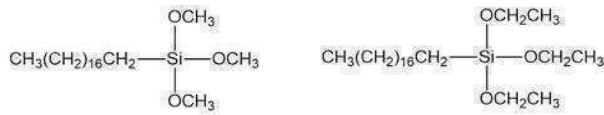
[0060] [화학식 16] [화학식 17]



[0062] [화학식 18] [화학식 19]



[0064] [화학식 20] [화학식 21]



[0065]

발명의 효과

[0066]

본 발명에 따르면, 흡·탈착온도의 변화와 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있는 이산화탄소 흡착제를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0067]

도 1은 아민과 에폭사이드 화합물의 고리 열림 반응에 의한 알카놀아민 형성 원리를 나타낸 것이다.

도 2는 (a) een-MOF, (b) een-MOF/Al, (c) een-MOF/Al-Si의 glycidyl hexadecyl ether(LC) 처리 전·후 PXRD 측정데이터를 나타낸 것이다.

도 3은 (a) een-MOF, (b) een-MOF/Al, (c) een-MOF/Al-Si의 LC 처리 전·후 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4는 een-MOF, een-MOF/Al, een-MOF/Al-Si의 LC 처리 전·후 수분접촉각 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 een-MOF/Al-Si와 LC 도입 후 시료들의 장시간 수분접촉각 비교 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 2.5%, 15%, 100% 이산화탄소 조건하에서, een-MOF/Al-LC200의 온도별 흡착성능 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 2.5%, 15%, 100% 이산화탄소 조건하에서, een-MOF/Al-Si-LC200의 온도별 흡착성능 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 een-MOF/Al-Si, een-MOF/Al-LC200, een-MOF/Al-Si-LC200의 탈착온도에서의 열적 안정성 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 een-MOF/Al-Si, een-MOF/Al-LC200, een-MOF/Al-Si-LC200의 수분조건하에서 흡·탈착 사이클테스트 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 een-MOF/Al-Si, een-MOF/Al-LC200, een-MOF/Al-Si-LC200의 장기간 수분조건하에서 노출 테스트 결과를 나타낸 것이다.

도 11의 (a)는 1000 ppm 저압 이산화탄소 수분 조건하에서, een-MOF/Al-Si-LC200의 흡·탈착 사이클 테스트 결과를 나타내고, (b)는 RH=95% 조건하에서 een-MOF/Al-Si-LC200의 장기간 노출 테스트 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 에폭사이드로 AR(1, 2-epoxy-3-phenoxypropane)과 DER(Bisphenol A diglycidyl ether) 사용시 수분조건하에서 흡·탈착 사이클테스트 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 다가 아민의 종류에 따른 LC 반응 이후 수분접촉각 측정 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068]

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.

[0070]

본 발명에서는 이산화탄소 흡착과 탈착 과정에서 발생하는 재생에너지를 효과적으로 감축할 수 있고, 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있어 유동층 공정에서 효과적으로 이용 가능한, 이산화탄소 흡착제를 제공하고 자 한다.

[0071]

이에, 본 발명은 다공성 금속-유기 골격체; 상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속 자리에 도입된 다가 아민; 및 상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속 자리에 도입되어 상기 다가 아민과 공존하는 알카놀아민;을 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.

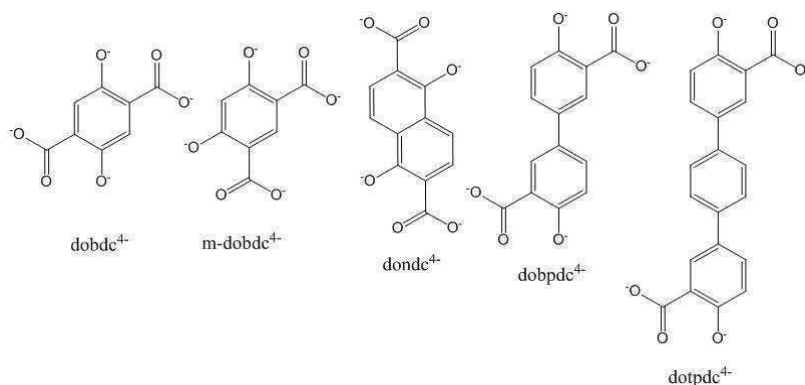
[0072] 이때, 상기 알카놀아민은 상기 다가 아민과 에폭사이드 화합물의 고리 열림 반응을 통해 형성되어(도 1 참조), 상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속 자리에 도입되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0073] 본 발명에 따르면, 상기 다공성 금속-유기 골격체의 금속 이온과 결합되는 산화알루미늄(Al_2O_3)을 더 포함할 있다.

[0074] 또한, 본 발명에서는 수분 안정성 향상을 위해, 상기 다공성 금속-유기 골격체 또는 상기 다공성 금속-유기 골격체의 금속 이온과 상기 산화알루미늄이 결합되어 형성된 복합체의 표면에 소수성 실란을 도입할 수 있다.

[0076] 본 발명에 따른 상기 다공성 금속-유기 골격체는 $M_2(dobpdc)$, $M_2(dobdc)$, $M_2(m-dobdc)$, $M_2(dondc)$ 및 $M_2(dotpdc)$ 로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 이 경우, 금속 M은 Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn일 수 있으며, 바람직하게는 Mg이다. 또한, 상기 dobpdc는 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트이며, dobdc는 2,5-디옥시도-1,4-벤젠디카복실레이트이고, m-dobdc는 4,6-디옥시도-1,3-벤젠디카복실레이트이며, dondc는 1,5-디옥사이드-2,6-나프탈렌디카복실레이트이고, dotpdc는 4,4'-디옥시도-3,3'-트리페닐디카복실레이트로서, 하기 [유기 골격체군]으로 표현될 수 있다.

[0077] [유기 골격체군]

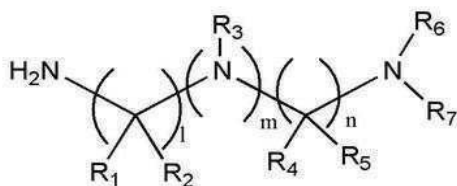


[0078]

[0079] 또한, 본 발명의 상기 다공성 금속-유기 골격체에 도입되는 다가 아민은 1차 내지 3차 아민기 중 하나 이상을 포함할 수 있으며, 이러한 다공성 금속-유기 골격체의 아민기능화를 통해 이산화탄소 흡착제가 낮은 농도의 이산화탄소를 포집할 수 있다. 특히, 공기 중 이산화탄소 포집을 위해서는 다공성 금속-유기 골격체의 공동안에 고밀도의 아민기가 도입된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 고밀도의 아민기 도입을 통해 아민기와 CO_2 의 탄소 원자 간의 상호작용에 의한 흡착엔탈피를 획기적으로 향상시킬 수 있다. 이러한 아민 기능화는 상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속자리에 아민기가 그래프트됨으로써 달성되며, 열린 금속자리는 루이스산(Lewis acid)으로 작용한다. 이 경우, 일차 아민기는 2개의 수소기를 포함함으로써 열린 금속자리에 잘 배위 결합될 수 있다. 또한, 남아있는 자유 아민기는 공동으로 들어오는 CO_2 를 효과적으로 포집할 수 있다.

[0080] 구체적으로, 상기 다가 아민은 하기 [화학식 I]로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0081] [화학식 I]



[0082]

[0083] 상기 [화학식 I]에서,

[0084] R_1 , R_2 , R_4 , R_5 는 각각 독립적으로 수소, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂, -OH, -CN, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬, 또는 $-(CH_2)_pNR_aR_b$ 이고,

[0085] R₃, R₆, R₇은 각각 독립적으로 수소, 히드록시, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬, 또는 -(CH₂)_pNR_aR_b이며,

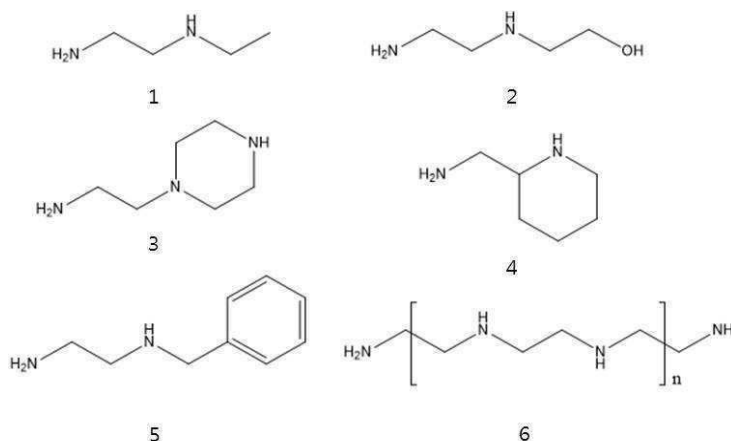
[0086] 1, n은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이고,

[0087] p는 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이며,

[0088] m 은 0 또는 1이고,

[0089] R_a , R_b 는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬이다.

[0090] 또한, 상기 [화학식 I]로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1 내지 6으로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있다:



[0091]

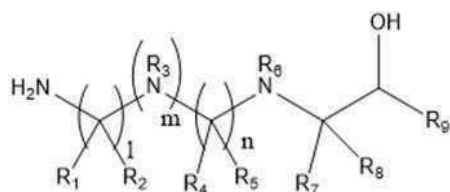
[0092] 여기서, n은 1 내지 10의 정수이다.

[0093] 더욱 구체적으로, 상기 다가 아민은 Ethylethylenediamine(een)([화학식 1]), 2-(2-aminoethylamino)ethanol([화학식 2]), 1-(2-aminoethyl)piperazine([화학식 3]), 2-(aminomethyl)piperidine([화학식 4]), N-benzylethylenediamine([화학식 5]), polyethyleneimine([화학식 6]), ethylenediamine, 1-methylethylenediamine, 1,1-dimethylethylenediamine 중에서 선택될 수 있다.

[0095] 다음으로, 본 발명의 상기 다공성 금속-유기 골격체에 도입되는 알카놀아민은 상기 다가 아민과 에폭사이드 화합물의 고리 열림 반응을 통해 형성될 수 있고, 이를 통해 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속 자리에 다가 아미노, 알카놀아민이 동시에 배위되어 공존함으로써 흡·탈착 온도 변화와 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있을 뿐만 아니라, CO₂를 효과적으로 포집할 수 있다.

[0096] 구체적으로, 상기 알카놀아민은 하기 [화학식 II]로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0097] [화학식 II]



[0098]

[0099] R₁, R₂, R₄, R₅, R₇, R₈은 각각 독립적으로 수소, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂, -OH, -CN, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬, 벤젠 또는 -(CH₂)_nNR_aR_b이고,

[0100] R₃, R₆은 각각 독립적으로 수소, 히드록시, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬, 또는 -(CH₂)_pNR_aR_b이며,

[0101] R₉는 수소, 히드록시, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬, 벤젠, 아릴, -(CH₂)_pNR_aR_b, 또는 -(A₁-B₂)_qCR_aR_bCR_cR_dO 이며,

[0102] A_1 , B_2 는 각각 독립적으로 0, NR_a , $(CR_bR_c)_r$, 또는 $(C_6H_4)_s$ 이며,

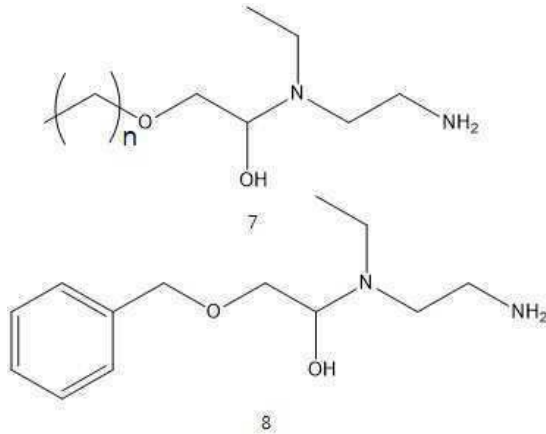
[0103] l , n 은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이고,

[0104] r , s , p , q 는 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이며,

[0105] m 은 0 또는 1이고,

[0106] R_a , R_b 는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬이다.

[0107] 또한, 상기 [화학식 II]로 표시되는 화합물은 하기 화학식 7 내지 8로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있다:

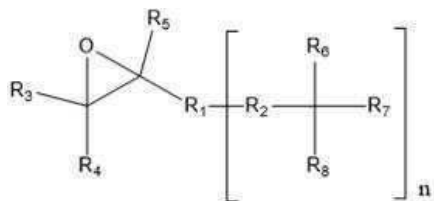


[0108]

[0109] 여기서, n 은 1 내지 20의 정수이다.

[0111] 본 발명에 따라 알카놀아민을 도입하기 위해 사용되는 에폭사이드 화합물은 에폭사이드 그룹을 포함하는 화합물이라면 제한없이 가능하며, 구체적으로, 상기 에폭사이드 화합물은 하기 [화학식 III]으로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0112] [화학식 III]



[0113]

[0114] R_1 은 $n=0$ 일 경우, 수소, 히드록시, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬, 벤젠 또는 아릴이고, $n=1$ 일 경우, 0, NR_a , $(CR_bR_c)_r$, 또는 $(C_6H_4)_s$ 이며,

[0115] R_2 는 0, NR_a , $(CR_bR_c)_r$, 또는 $(C_6H_4)_s$ 이고,

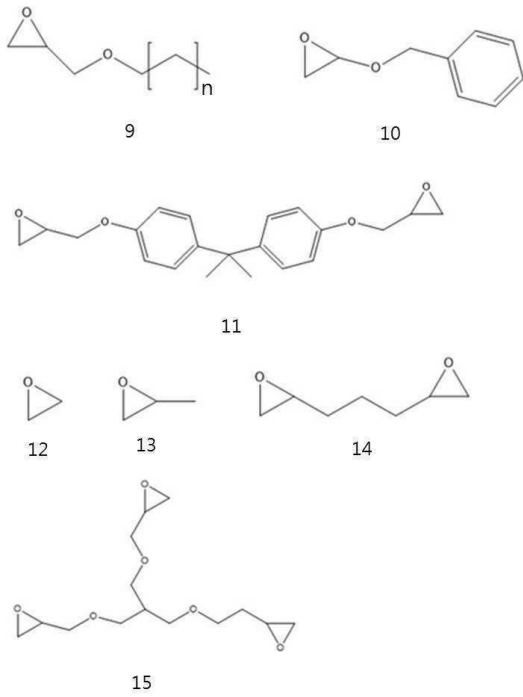
[0116] R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 은 각각 독립적으로 수소, 히드록시, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬, 벤젠, 아릴, $-(CH_2)_pNR_aR_b$, $-(A_1-B_2-)_qCR_aR_bCR_cR_dO$ 이며,

[0117] A_1 , B_2 는 각각 독립적으로 0, NR_a , $(CR_bR_c)_r$, 또는 $(C_6H_4)_s$ 이고,

[0118] p , q , r , s 는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이며,

[0119] R_a , R_b , R_c , R_d 는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬이다.

[0120] 또한, 상기 [화학식 III]으로 표시되는 화합물은 하기 화학식 9 내지 15로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있다:



[0121]

[0122]

여기서, n은 1 내지 20의 정수이다.

[0123]

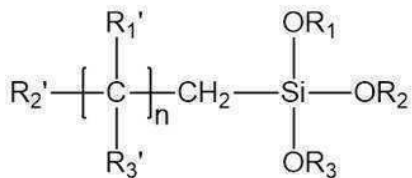
더욱 구체적으로, 상기 에폭사이드 화합물은 glycidyl hexadecyl ether(LC)([화학식 9]에서 n=13), 1, 2-epoxy-3-phenoxypropane(AR)([화학식 10]) 또는 Bisphenol A diglycidyl ether(DER)([화학식 15])일 수 있다.

[0125]

또한, 본 발명에 사용된 상기 소수성 실란은 하기 [화학식 IV]로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0126]

[화학식 IV]



[0127]

[0128]

상기 R₁ 내지 R₃ 및 R₁' 내지 R₃' 각각 독립적으로 수소 또는 (CH₂)_n-CH₃이고,

[0129]

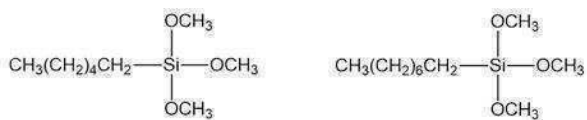
상기 n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이다.

[0130]

또한, 상기 소수성 실란은 하기 [화학식 16] 내지 [화학식 21]로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다:

[0131]

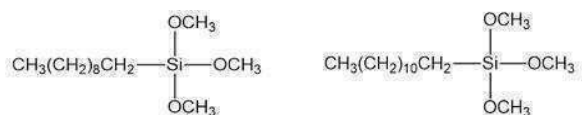
[화학식 16] [화학식 17]



[0132]

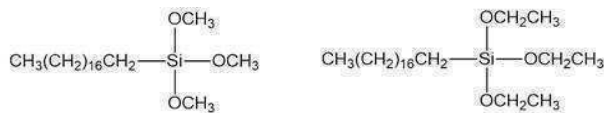
[0133]

[화학식 18] [화학식 19]



[0134]

[0135] [화학식 20] [화학식 21]



[0138] 본 발명에서는 하기의 실시예를 통해, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제가 공기정화에 적용가능한 400-2000 ppm에서 이산화탄소를 포집할 수 있으며, 또한, 발전소 배가스 포집에 적용가능한 2.5% CO₂ 이상의 농도에서 이산화탄소를 효과적으로 포집할 수 있음을 확인하였는바, 본 발명에 의할 경우, 흡·탈착온도의 변화와 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있는 이산화탄소 흡착제를 제공할 수 있음을 확인하였다.

[0140] [실시예]

[0141] 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.

[0143] **실시예. 알카놀아민/다이아민이 접지된 금속-유기골격체 기반 이산화탄소 흡착제 제조**

[0144] 알카놀아민/een-Mg₂(dobpdc) 제조

[0145] 먼저, H₄dobpdc 100 mg 과 MgCl₂ 259.47 mg을 정량하여 고압반응기에서 DMF 6 mL, EtOH 6 mL에 녹인 후 48시간 동안 130 °C에서 반응시켜 Mg₂(dobpdc)를 수득하였다. 합성된 Mg₂(dobpdc)를 MeOH에 3일간 담지 한 후, N-ethylethylenediamine(een)을 Mg₂(dobpdc) 대비 1.5 당량수를 정량하여 hexane에 녹인 후 12시간 동안 초음파 조건하에서 반응시켜, een 기능화된 een-Mg₂(dobpdc)(이하 een-MOF)를 수득하였다. 수득된 een-MOF 100 mg과 glycidyl hexadecyl ether (이하 LC) 200 mg을 hexane 용매 하에서 24시간 동안 50 °C에서 반응시켰다. 반응 종료 후 hexane을 사용하여 여과한 뒤 진공건조 시켜, 옅은 황갈색의 알카놀아민/een-Mg₂(dobpdc)('een-MOF-LC200')을 수득하였다.

[0147] 알카놀아민/een-Mg₂(dobpdc)/Al₂O₃ 복합체 제조

[0148] 먼저, 전술한 방법으로 합성된 Mg₂(dobpdc) 300 g과 alumina sol 334 g을 ball-mill을 통하여 고르게 분쇄 후 스프레이 드라이어(spray dryer)를 사용하여, 다공성 금속-유기 골격체와 산화알루미늄의 구형 복합체 Mg₂(dobpdc)/Al₂O₃ ('MOF/Al')를 수득하였다. MOF/Al을 MeOH에 3일간 담지한 후 Mg₂(dobpdc) 대비 1.5 당량수의 een과 hexane을 넣고 30분간 상온에서 반응시키고, 반응 종료 후 hexane을 사용하여 여과시킴으로써 een 기능화된 구형의 MOF 기반 복합체 een-Mg₂(dobpdc)/Al₂O₃('een-MOF/Al')를 수득하였다. 수득된 een-MOF/Al 100 mg과 LC 200 mg을 hexane 용매 하에서 24시간 동안 50 °C에서 반응시켰다. 반응 종료 후 hexane을 사용하여 여과한 뒤 진공건조 시켜, 옅은 황갈색의 알카놀아민/een-Mg₂(dobpdc)/Al₂O₃ 복합체('een-MOF/Al-LC200')을 수득하였다.

[0150] 알카놀아민/een-Mg₂(dobpdc)/Al₂O₃-silane 복합체 제조

[0151] 소수성 실란으로는 octadecyl(trimethoxy)silane을 사용하였으며, 전술한 방법으로 합성된 een-MOF/Al과 상기 een-MOF/Al의 중량비 5배에 해당하는 실란을 hexane 용매 하에서 72시간 동안 50 °C에서 반응시켰다. 반응 종료 후 hexane을 사용하여 여과시킴으로써 실란이 코팅된 구형의 MOF 기반 복합체 een-Mg₂(dobpdc)/Al₂O₃-

silane('een-MOF/Al-Si')를 수득하였다. 수득된 een-MOF/Al-Si 100 mg에 LC 60 mg과 200 mg을 각각 hexane 용매 하에서 24시간 동안 50 °C에서 반응시켰다. 반응 종료 후 hexane을 사용하여 여과한 뒤 진공건조시켜, 옅은 황갈색의 알카놀아민/een-Mg₂(dobpdc)/Al₂O₃-silane 복합체('een-MOF/Al-Si-LC-60', 'een-MOF/Al-Si-LC-200')를 수득하였다.

[0153] 실험예 1. LC 처리 이후 기본특성분석 및 소수성 효과분석

[0154] 상기 합성된 물질들의 기본적인 특성을 분석하기 위한 실험을 진행하였다.

[0155] 먼저, LC epoxide 처리 이후 결정성이 유지되는지 여부를 확인하기 위해, 파우더 X-ray 회절분석법을 수행하고 그 결과를 하기 도 2에 나타내었으며, 분석 결과, epoxide 처리 이후에도 합성된 물질들의 결정성이 유지된다는 것을 확인하였다.

[0156] 다음으로, LC epoxide 처리에 의한 알카놀아민 형성 여부를 확인하기 위해, LC 처리 전·후 IR 스펙트럼을 측정하고, 그 결과를 하기 도 3에 나타내었다. 분석 결과, LC 처리된 een-MOF와 een-MOF/Al에서 기존에 나타나지 않았던 3000-2800 cm⁻¹ 영역에서 LC가 가진 C-H 사슬에 대한 스트레칭 피크를 확인할 수 있었다.

[0157] 다음으로, 합성된 물질들의 LC 처리 전·후 수분 접촉각을 측정하고 그 결과를 하기 도 4 및 도 5에 나타내었다. 분석 결과, 소수성 성질을 가지고 있지 않던 een-MOF, een-MOF/Al 모두 LC 처리 이후 소수성 성질을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한, 소수성 실란에 의해 소수성이 부여된 een-MOF/Al-Si의 경우, LC 처리 전에는 수분 접촉각이 30분 경과시 크게 감소하는 반면, LC 처리시 30분 경과 후에도 수분 접촉각이 유지됨을 확인하였으며, 이를 통해, LC 처리에 의해 소수성 성질이 부여되거나, 기존의 소수성 성질이 강화될 수 있음을 확인하였다.

[0159] 실험예 2. LC 처리 이후 열중량분석기를 이용한 흡·탈착거동분석 및 탈착온도에서의 안정성 평가

[0160] een-MOF/Al-LC200과 een-MOF/Al-Si-LC200에 대하여 기체흡착분석을 진행하였다. 구체적으로, 각각의 시료를 2.5%, 15%, 100% 이산화탄소 분압조건에서 열중량분석기를 이용하여 온도별 흡착성능을 측정하였으며, 그 결과를 하기 도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0161] 측정 결과, een-MOF/Al-LC200은 2.5% 이산화탄소 분압 조건에서는 90 °C 이상의 온도에서 흡착성능이 저하되기 시작하였으며, 100 °C 이상의 온도에서는 흡착보다 탈착이 되는 것을 확인하였다. 또한, 15% 이산화탄소 분압 조건에서는 110 °C 이상의 온도에서 흡착성능이 저하되며, 120 °C 이상의 온도에서는 탈착이 진행됨을 확인하였다. 이를 통해, 배가스에서 발생하는 2.5%~15% 사이의 이산화탄소를 흡착하기 위해 적합한 온도는 80 °C 이하임을 확인하였다. 탈착 조건을 확인하기 위하여 100% 이산화탄소 분압에서 측정한 결과 130 °C 이상부터 탈착이 진행되며 140 °C 이상이 되어야 완벽하게 탈착이 진행됨을 확인하였다. 따라서 적합한 탈착온도를 140 °C로 설정하였다.

[0162] een-MOF/Al-Si-LC200의 경우에도 동일하게 80 °C 이하의 흡착온도와 140 °C의 탈착온도가 적합함을 확인할 수 있었다.

[0163] LC를 처리하지 않은 een-MOF/Al-Si는 탈착온도인 140 °C에서 배위되어 있던 다이아민이 지속적으로 증발되는 현상을 보였다. 이는 단분자 다이아민의 낮은 증발점에 기인하는 것이며, 이는 흡착제의 재사용성의 큰 문제가 될 수 있다. 해당 문제점을 해결하기 위한 방책으로 LC와 같은 긴 사슬을 지닌 분자를 도입하게 되면, 표면에 가까운 기공에 LC가 다이아민과 결합하게 되고, 결합된 LC 분자의 긴 탄소사슬이 증발하는 아민의 손실을 막아줄 수 있다.

[0164] 구체적인 결과는 고온의 탈착온도(140 °C)에서 LC가 도입된 시료와 도입되지 않은 시료를 24시간 동안 노출 전·후의 흡착성능을 비교함으로써 확인하였으며(도 8), 그 결과, een-MOF/Al-Si는 140 °C, 24 시간 노출이후 흡착성능이 9.80 wt%에서 7.86 wt%로 크게 감소하였지만, LC가 도입된 een-MOF/Al-LC200과 een-MOF/Al-Si-LC200은 140 °C, 24시간 노출 이후에도 흡착성능이 유지되는 것으로 확인하였다. 이러한 결과를 통해, LC를 추가적으로 처리함으로써 탈착온도에서 지속적으로 증발되는 아민을 줄이고 이로 인해 재사용성의 효율이 증가할 수 있음을 확인하였다.

[0166] **실험예 3. LC 처리 이후 수분 안정성평가**

[0167] LC 처리된 시료를 이용하여, 실제 배가스 조건인 이산화탄소와 수분 조건에서의 안정성 평가를 진행하였다. 구체적으로, 열중량 분석기를 이용하여, 2.5% CO₂, 7% H₂O, 80 °C 흡착조건과 93% CO₂, 7% H₂O, 140 °C 탈착 조건에서 흡·탈착 사이클을 측정하였으며, 수분 조건에서 10번의 흡·탈착 사이클을 진행하고 전·후의 흡착성능을 비교하여 수분에 대하여 안정한지 여부를 간접적으로 확인하였다. 분석 결과, een-MOF/Al-Si의 경우 수분 조건에서 10번의 사이클 이후에 흡착성능이 기존보다 절반 이상 감소하는 반면, een-MOF/Al-LC200과 een-MOF/Al-Si-LC200의 경우 수분 조건에서 20번의 사이클 이후에도 88%, 95%의 흡착성능을 유지하는 것을 확인하였다(도 9).

[0168] 보다 자세한 수분안정성 평가를 위하여 93% CO₂, 7% H₂O, 140 °C 탈착 조건에서 장기간 노출실험을 진행하였으며, 수분 조건에서 노출 전·후 흡착성능 확인을 통해 안정성을 평가하였다. 분석 결과, een-MOF/Al-Si은 7일간 위와 같은 조건에서 노출시 지속적으로 흡착성능이 저하되는 반면, een-MOF/Al-LC200과 een-MOF/Al-Si-LC200의 경우 동일조건에서 흡착성능이 유지되는 것을 확인하였다(도 10).

[0169] 다음으로, 배가스 조건에서의 흡착제가 아닌 공기정화 분야에서의 응용가능성을 확인하기 위하여 1000 ppm 이산화탄소 수분조건에서 een-MOF/Al-Si-LC200의 흡·탈착 사이클을 측정하였다. 1000 ppm CO₂, RH 100%, 30 °C의 흡착조건과 1000 ppm CO₂, 4.2% H₂O, 70 °C의 탈착 조건에서 열중량분석기를 이용하였으며, 분석 결과 1000 ppm 이산화탄소 수분조건에서도 큰 성능 감소 없이 흡착성능이 유지되는 것을 확인하였다(도 11의 (a)). 또한, 또한, RH 95%, 30 °C 조건에서 20일간 노출시킨 결과, 85% 이상의 흡착성능을 유지할 수 있음을 확인하였다(도 11의 (b)).

[0171] **실험예 4. Epoxide 종류 또는 다가 아민의 종류에 따른 흡착제의 성능 확인**

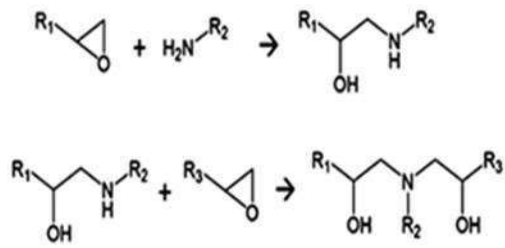
[0172] (1) 먼저, 에폭사이드 화합물로서 LC 대신에 1, 2-epoxy-3-phenoxypropane(AR) 또는 Bisphenol A diglycidyl ether(DER)을 사용한 것을 제외하고는 een-MOF/Al-LC200과 동일한 방법으로 합성을 진행하였으며, 합성된 각 시료들을 2.5% CO₂, 7% H₂O, 80 °C 흡착조건과 93% CO₂, 7% H₂O, 140 °C 탈착조건에서 흡·탈착 사이클을 수행하고, 그 결과를 하기 도 12에 나타내었다. 측정 결과, LC 대신에 1, 2-epoxy-3-phenoxypropane(AR) 또는 Bisphenol A diglycidyl ether(DER)과 같은 다른 에폭사이드 화합물을 이용한 경우에도, een-MOF/Al-LC200과 동일하게 수분조건에서 흡·탈착 사이클 이후에도 성능이 유지됨을 확인할 수 있었다.

[0173] (2) 다음으로, 다가 아민으로서 een 대신에 2-(2-aminoethylamino)ethanol, 1-(2-aminoethyl)piperazine, 2-(aminomethyl)piperidine, N-benzylethylenediamine, 또는 polyethyleneimine을 사용한 것을 제외하고는 een-MOF/Al-LC200과 동일한 방법으로 합성을 진행하였으며, 합성된 각 시료들의 수분접촉각을 측정하고 그 결과를 하기 도 13에 나타내었다. 측정 결과, LC 처리 전 아민만 기능화된 시료들은 수분 접촉각이 형성되지 않았지만, LC 처리 후 수분접촉각이 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 에폭사이드 화합물이 een과의 선택적인 반응이 아닌 다양한 아민들과도 반응이 가능하며, 긴 탄소사슬을 통해 소수성 성질을 발현한다는 것을 확인하였다.

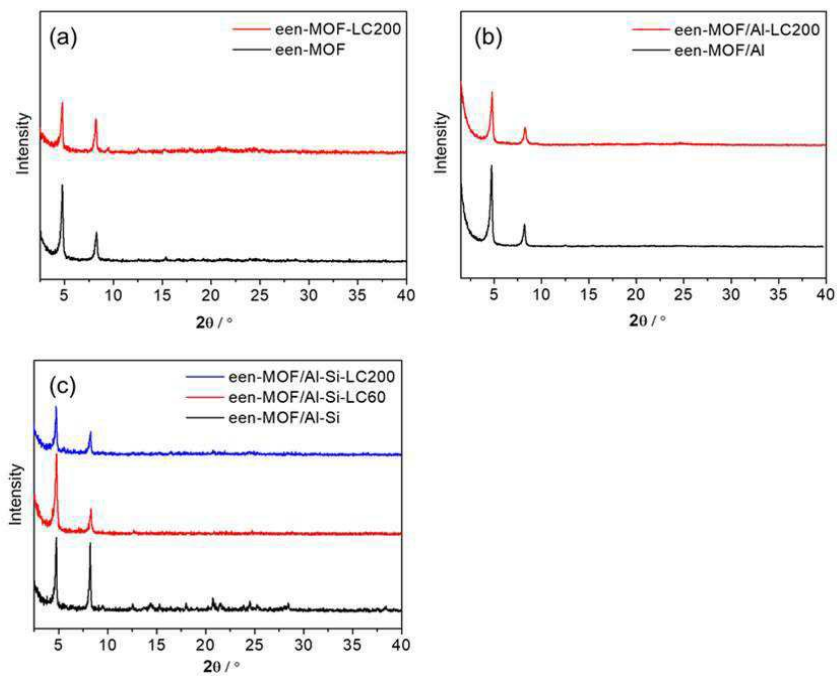
[0175] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

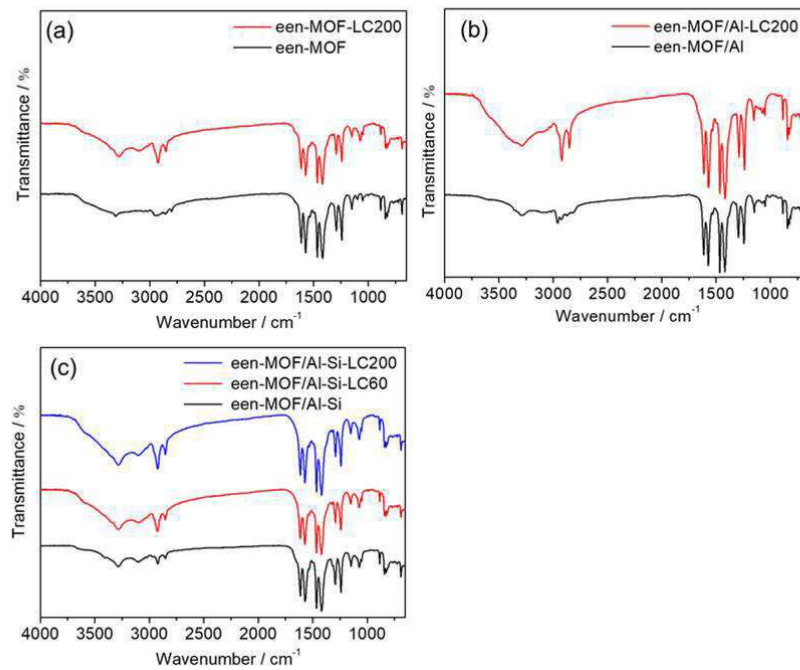
도면1



도면2



도면3



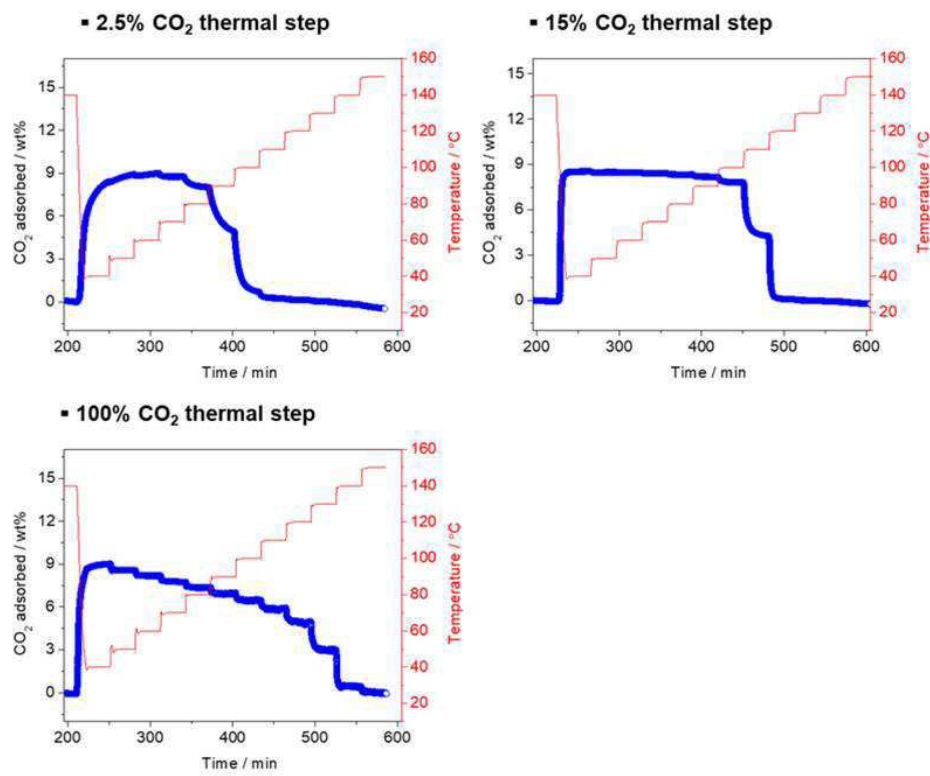
도면4

	een-MOF	een-MOF/Al	een-MOF/Al-Si
LC 도입 전	0° 	0° 	130°
LC 도입 후	121° 	120° 	127°

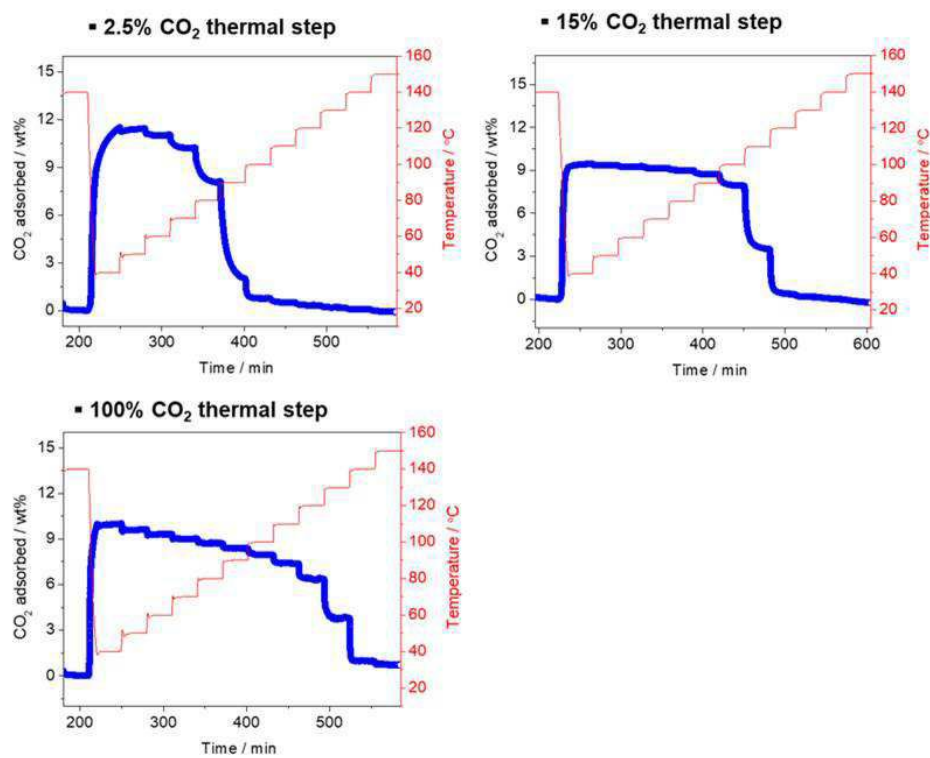
도면5

	een-MOF/Al-Si	een-MOF/Al-Si-LC60	een-MOF/Al-Si-LC200
0 분	130° 	127° 	131°
30 분	73° 	120° 	124°

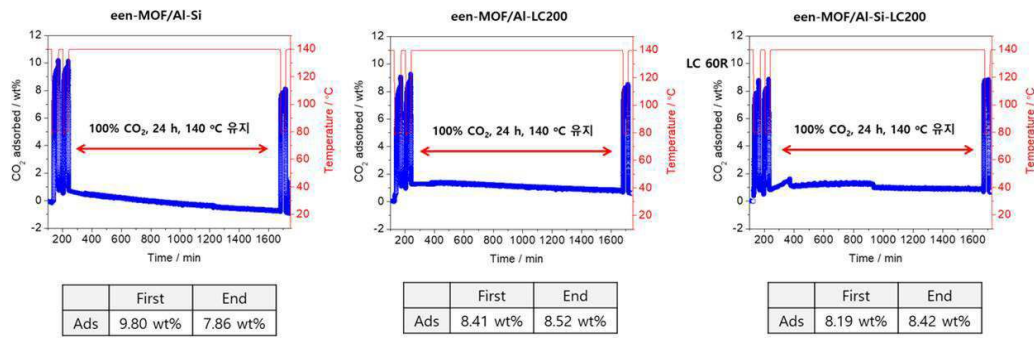
도면6



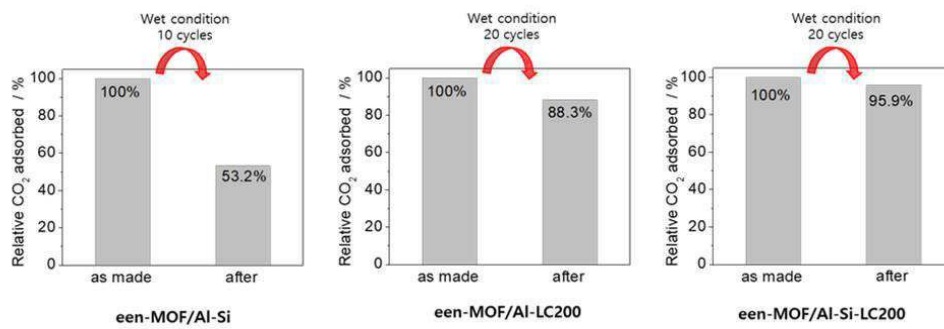
도면7



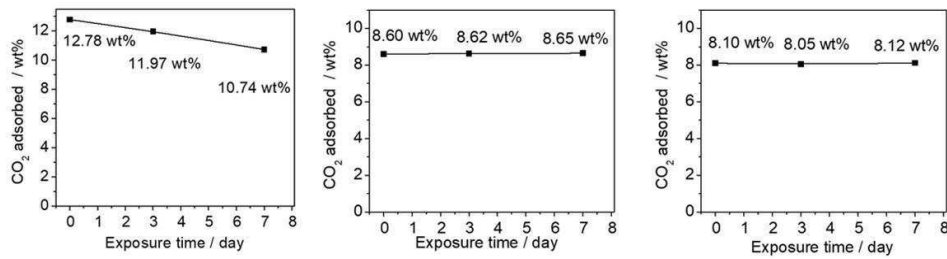
도면8



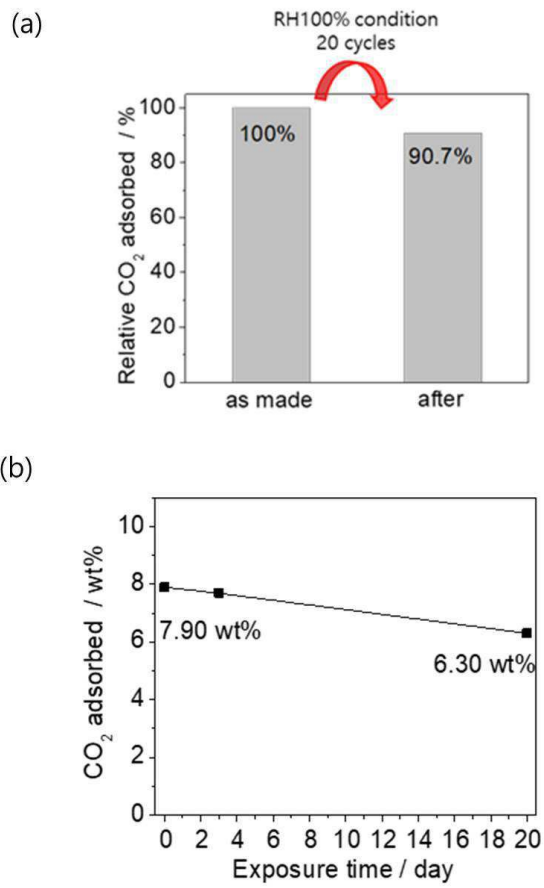
도면9



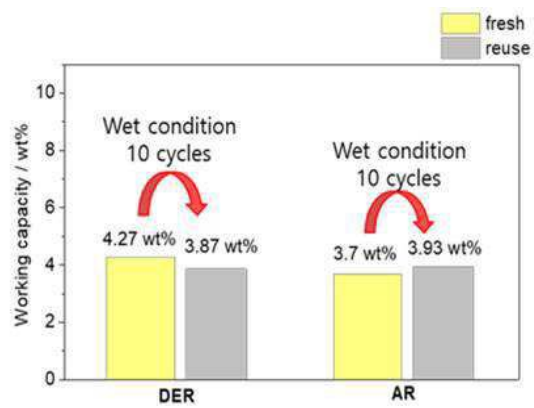
도면10



도면11



도면12

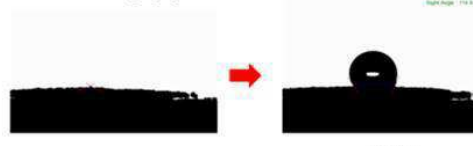


도면13

2-(2-Aminoethylamino)ethanol



1-(2-Aminoethyl)piperazine



N-benzylethylenediamine



2-(aminomethyl)piperidine



Polyethyleneimine

