(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0076891
(43) 공개일자 2019년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/22 (2006.01) *B01D 53/62* (2006.01)
B01J 19/10 (2018.01) *B01J 20/30* (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/223 (2013.01)
B01D 53/62 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0166861
(22) 출원일자 2018년12월21일
심사청구일자 2018년12월21일
(30) 우선권주장
1020170178379 2017년12월22일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
홍창섭
서울특별시 강남구 압구정로 151, 122동 904호
김정은
인천광역시 계양구 하느재로19번길 6, 6동 305호
강민정
서울특별시 성북구 인촌로7길 56-10, 501호
(74) 대리인
정은열

전체 청구항 수 : 총 7 항

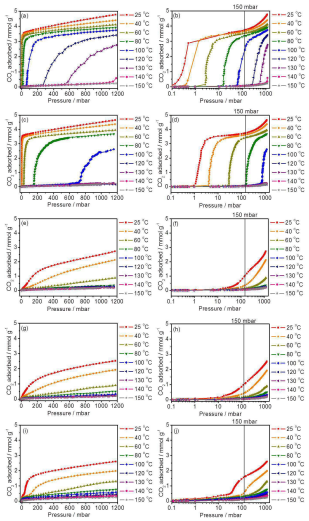
(54) 발명의 명칭 **고분자 물질이 코팅된 아민 접지 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 고분자 물질이 코팅된 아민 접지 MOF 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 고분자 물질이 코팅된 아민 접지 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 다공성 금속-유기 골격체의 금속으로 Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn을 사용하고, 다공성 금속-유기 골격체의 표면을 소수성 고분자로 코팅함으로써 이산화탄소 흡착과 탈착 과정에서 발생하는 재생에너지를 효과적으로 감축할 수 있고, 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있는 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 19/10 (2018.01)
B01J 20/3042 (2013.01)
B01J 20/3071 (2013.01)
B01J 20/3206 (2013.01)
B01J 20/3272 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014M1A8A1049253
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 거대과학연구개발사업
연구과제명 [이지바로][2-3차년도] 혁신적인 CO2포집용 금속-유기 골격체 개발
기 여 율 60/100
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2017.06.01 ~ 2018.02.27
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015R1A2A1A10055658
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 이공분야기초연구사업
연구과제명 [이지바로]유해물질 감지용 MOF 센서 연구
기 여 율 40/100
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2017.11.01 ~ 2018.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체;를 포함하고,

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

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

청구항 2

제1항에 있어서,

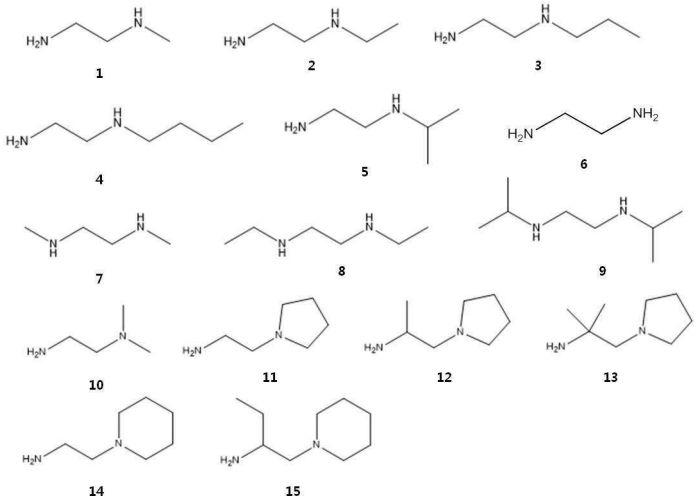
상기 다공성 금속-유기 골격체의 표면은 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene. PTFE), 플루오르화 폴리비닐리덴(Polyvinylidene fluoride, PVDF)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 소수성 고분자 물질이 코팅된 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다가 아민은 하기 화학식 1 내지 15로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

[화학식 1 내지 15]



청구항 4

(a) 다공성 금속-유기 골격체, 유기 용매 및 일차 아민기를 함유한 다가 아민과 혼합 후 초음파 분쇄기로 반응시키는 단계; 및

(b) 상기 반응물로부터 일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체를 수득하는 단계;를 포함하고,

상기 다공성 금속-유기 골격체는 M_2(dobpdc), M_2(dobdc), M_2(dondc) 및 M_2(dotpdc)로 이루어진 군에서 선택되는

것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법:

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

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 (b) 단계는 (b1) 상기 반응물을 원심분리하여 흰색 고체를 수득하는 단계; 및 (b2) 상기 흰색 고체를 세척 및 전처리하는 단계;를 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

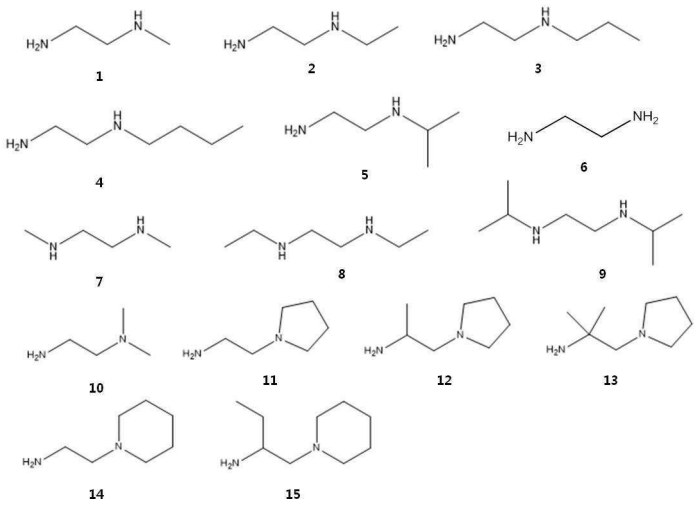
(c) 상기 일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체의 표면을 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene. PTFE), 플루오르화 폴리비닐리덴(Polyvinylidene fluoride, PVDF)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 소수성 고분자 물질로 코팅하는 단계;를 더 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 다가 아민은 하기 화학식 1 내지 15로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

[화학식 1 내지 15]



발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고분자 물질이 코팅된 아민 접지 MOF 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 고분자 물질이 코팅된 아민 접지 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지구 온난화의 주범인 CO_2 배출량의 30-40%는 화력발전소에서 발생하며, 배가스에서의 CO_2 농도는 150 mbar이다.

가스와 고체 흡착제의 사이에서의 효과적인 흡착을 위한 유동층에서는 층의 바닥에서부터 흡착과정이 진행되고, 층의 윗부분에 도달하면 약 30 mbar까지 CO_2의 농도가 감소하게 된다. 따라서 유동층에서 사용되는 고체 흡착제는 넓은 범위의 CO_2 농도에서 흡착이 가능해야 한다.

[0003] 또한, 흡착 과정 후, 흡착제는 재생기로 옮겨져 재활성화 되는데 기존의 흡착제들은 고농도 CO_2 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.

[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, CO_2 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 다음과 같은 조건이 만족되어야만 한다.

[0006] 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 온도차이(△T)를 30 ℃ 이하의 수준으로 만들 수 있다면 현열교환을 할 필요가 없으므로 이산화탄소 포집 에너지를 급격하게 줄일 수 있게 된다.

[0007] 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.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2015-0007484호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 이산화탄소 흡착과 탈착 과정에서 발생하는 재생에너지를 효과적으로 감축할 수 있고, 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있는 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,

[0011] 일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체;를 포함하고, 상기 다공성 금속-유기 골격체는 M_2(dobpdc), M_2(dobdc), M_2(dondc) 및 M_2(dotpdc)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다:

[0012] 여기서, 금속 M은 Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn이고, dobpdc는 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트이

며, dobdc는 2,5-디옥시도-1,4-벤젠디카복실레이트이고, dondc는 1,5-디옥사이드-2,6-나프탈렌디카복실레이트이고, dotpdc는 4,4'-디옥시도-3,3'-트리페닐디카복실레이트이다.

[0013] 본 발명에 따르면, 상기 다공성 금속-유기 골격체의 표면은 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene. PTFE), 플루오르화 폴리비닐리덴(Polyvinylidene fluoride, PVDF)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 소수성 고분자 물질이 코팅된 것일 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명은 (a) 다공성 금속-유기 골격체, 유기 용매 및 일차 아민기를 함유한 다가 아민과 혼합 후 초음파 분쇄기로 반응시키는 단계; 및 (b) 상기 반응물로부터 일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체를 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 다공성 금속-유기 골격체는 M_2(dobpdc), M_2(dobdc), M_2(dondc) 및 M_2(dotpdc)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법을 제공한다:

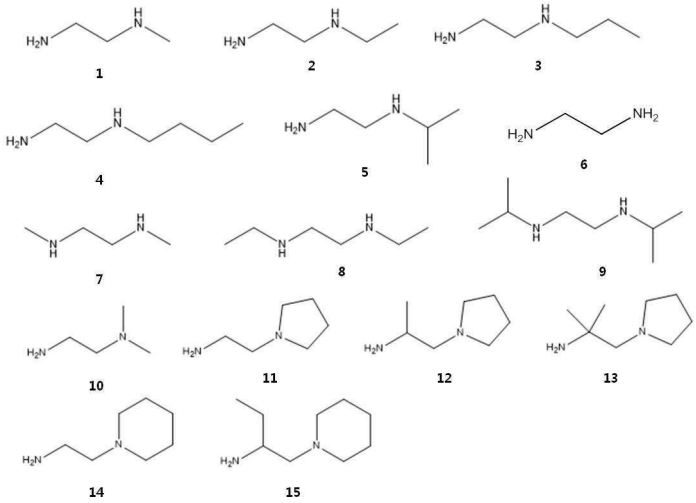
[0015] 여기서, 금속 M은 Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn이고, dobpdc는 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트이며, dobdc는 2,5-디옥시도-1,4-벤젠디카복실레이트이고, dondc는 1,5-디옥사이드-2,6-나프탈렌디카복실레이트이고, dotpdc는 4,4'-디옥시도-3,3'-트리페닐디카복실레이트이다.

[0016] 본 발명에 따르면, 상기 (b) 단계는 (b1) 상기 반응물을 원심분리하여 흰색 고체를 수득하는 단계; 및 (b2) 상기 흰색 고체를 세척 및 전처리하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명에 따르면, 상기 (b) 단계 후에 (c) 상기 일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체의 표면을 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene. PTFE), 플루오르화 폴리비닐리덴(Polyvinylidene fluoride, PVDF)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 소수성 고분자 물질로 코팅하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명에 따르면, 상기 다가 아민은 하기 화학식 1 내지 15로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있다.

[0019] [화학식 1 내지 15]

[0020] 

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면, 다공성 금속-유기 골격체의 금속으로 Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn을 사용하고, 다공성 금속-유기 골격체의 표면을 소수성 고분자로 코팅함으로써 이산화탄소 흡착과 탈착 과정에서 발생하는 재생에너지를 효과적으로 감축할 수 있고, 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있는 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 금속별 아민 기능화 MOF의 온도에 따른 CO_2 흡착 등온선 그래프이다 ((a) een-Mg_2(dobpdc) linear scale,(c) een-Mn_2(dobpdc) linear scale, (e) een-Co_2(dobpdc) linear scale, (g) een-Ni_2(dobpdc) linear scale, (i) een-Zn_2(dobpdc) linear scale, (b) een-Mg_2(dobpdc) log scale, (d) een-Mn_2(dobpdc) log scale,

(f) een-Co_2(dobpdc) log scale, (h) een-Ni_2(dobpdc) log scale, (j) een-Zn_2(dobpdc) log scale 그래프).

도 2는 금속별 아민 기능화 MOF의 열무게분석(TGA)을 통한 이산화탄소 흡착 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 3은 een-Mn_2(dobpdc)(a)와 een-Mg_2(dobpdc)(b)의 적정 탈착 온도를 측정하기 위한 Thermer step 그래프이다.

도 4는 een-Mn_2(dobpdc)(a)와 een-Mg_2(dobpdc)(b)의 60, 120 ℃에서의 흡착등온선을 나타낸 그래프이다.

도 5는 een-Mn_2(dobpdc)의 흡, 탈착 온도에 따른 작동 용량(working capacity)를 나타낸 그래프이다.

도 6은 흡, 탈착 온도차이가 30 ℃인 조건에서 een-Mn_2(dobpdc)의 TSA(Temperature-Swing Adsorption) cycle을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명에 사용된 PDMS의 구조를 나타낸 도면이다.

도 8은 een-Mn_2(dobpdc)과 een-Mn@PDMS5D, 10D, 20D, 50D(a), een-Mn@PDMS5S, 10S, 20S, 50S(b)의 IR 스펙트럼(Infrared spectroscopy)이다.

도 9는 een-Mn_2(dobpdc)과 een-Mn@PDMS5D, 10D, 20D, 50D(a), een-Mn@PDMS5S, 10S, 20S, 50S(b) 의 PXRD 그래프이다.

도 10은 een-Mn_2(dobpdc)(a)과 een-Mn@PDMS20D(b), een-Mn@PDMS20S(c)의 TEM 이미지이다.

도 11은 een-Mn_2(dobpdc)(a), een-Mn@PDMS5D(b), een-Mn@PDMS10D(c), een-Mn@PDMS20D(d), een-Mn@PDMS50D(e), een-Mn@PDMS5S(f), een-Mn@PDMS10S(g), een-Mn@PDMS20S(h), een-Mn@PDMS50S(i) 의 접촉각(contact angle)을 나타낸 것이다.

도 12은 een-Mn@PDMS5D(a), een-Mn@PDMS10D(b), een-Mn@PDMS20D(c), een-Mn@PDMS50D(d), een-Mn@PDMS5S(e), een-Mn@PDMS10S(f), een-Mn@PDMS20S(g), een-Mn@PDMS50S(h) 의 XPS 그래프이다.

도 13은 een-Mn_2(dobpdc)(a), een-Mn@PDMS20D(c), een-Mn@PDMS20S(e)의 STEM 이미지, een-Mn(b), een-Mn@PDMS20D(d), een-Mn@PDMS20S(f)의 EDS mapping 이미지이다.

도 14는 een-Mn@PDMS20D(a), een-Mn@PDMS20S(b)의 라인 스캔(line scan) 결과를 나타낸 것이다.

도 15는 een-Mn@PDMSD 계열 흡착제(a)와 een-Mn@PDMSS 계열 흡착제(b)의 열무게분석(TGA)를 통한 PDMS 코팅 전과 후의 이산화탄소 흡착량그래프이다.

도 16은 een-Mn@PDMS20D(a), een-Mn@PDMS20S(b)의 수분 노출 실험 결과이다.

도 17은 증착법으로 코팅한 흡착제의 증착 온도별 수분저항성을 테스트한 결과로 각각 140 ℃(a), 200 ℃(b), 235 ℃(c) 온도에서 증착한 흡착제이다.

도 18은 본 발명에 따라 MOF의 표면을 PDMS를 이용하여 증착법으로 코팅하는 방법을 나타낸 개략도이다.

도 19는 본 발명에 따라 MOF의 표면을 PDMS를 이용하여 담금법으로 코팅하는 방법을 나타낸 개략도이다.

도 20은 een-Mn_2(dobpdc), een-Mn@PFTE 및 een-Mn@PVDF의 TGA를 이용한 이산화탄소 흡착 성능 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0024] 본 발명에서는 이산화탄소 흡착과 탈착 과정에서 발생하는 재생에너지를 효과적으로 감축할 수 있고, 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있는 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0025] 이에, 본 발명은 일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체;를 포함하고, 상기 다공성 금속-유기 골격체는 M_2(dobpdc), M_2(dobdc), M_2(dondc) 및 M_2(dotpdc)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.

[0026] 여기서, 금속 M은 Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn이고, dobpdc는 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트이

며, dobdc는 2,5-디옥시도-1,4-벤젠디카복실레이트이고, dondc는 1,5-디옥사이드-2,6-나프탈렌디카복실레이트이고, dotpdc는 4,4'-디옥시도-3,3'-트리페닐디카복실레이트이다.

[0027] 이처럼, 본 발명은 상기 다공성 금속-유기 골격체의 금속 물질로 종래 널리 사용된 Mg 외에, Mn, Co, Ni 또는 Zn 등을 사용함으로써 이산화탄소의 흡착과 탈착시 온도차를 줄일 수 있으며, 이를 통해 이산화탄소 흡착 및 탈착 과정에서 생기는 재생에너지 감축을 통해 이산화탄소 포집에너지를 감소시킬 수 있다.

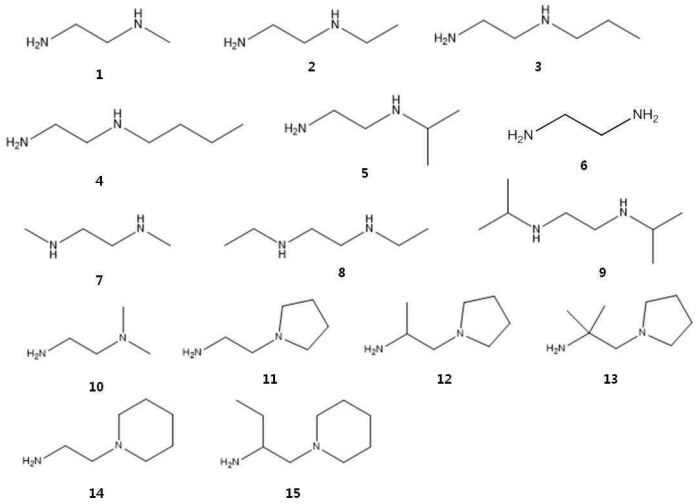
[0028] 또한, 배가스에 포함된 수분과 산성가스로부터 구조적 안정성을 확보하기 위해, 상기 다공성 금속-유기 골격체의 표면을 소수성 고분자 물질로 코팅하는 것이 바람직하다. 이때, 상기 소수성 고분자 물질은 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene. PTFE), 플루오르화 폴리비닐리덴(Polyvinylidene fluoride, PVDF)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 PDMS 일 수 있다.

[0029] 또한, 상기 다공성 금속-유기 골격체는 일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 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_2의 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_2를 효과적으로 포집할 수 있다.

[0030] 본 발명에 따른 다가 아민은 2개, 3개, 또는 그 이상의 개수의 아민기 말단을 가질 수 있다. 보다 상세하세는, 상기 다가 아민은 양쪽 말단 각각에 1차 아민기를 포함할 수 있다. 양쪽 말단에 일차 아민기가 존재하는 다가 아민의 경우, 곁가지에 다양한 치환기의 도입이 가능하며, 저압 조건에서 이산화탄소 흡착은 1차 아민기를 통해, 이산화탄소 탈착은 곁가지를 통해 용이하게 조절할 수 있다. 특히, 다가 아민에 존재하는 곁가지는, 다공성 금속-유기 골격체와 아민 간의 결합이 분해되는 것을 방해함으로써 흡착제의 구조적 안정성을 향상시키는데 중요한 역할을 수행할 수 있다. 한편, 상기 다가 아민의 자유 아민기는 일차 아민일 수있다.

[0031] 구체적으로, 본 발명의 다가 아민은 하기 화학식 1 내지 15로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있다.

[0032] [화학식 1 내지 15]

[0033] 

[0034] 또한, 본 발명에서는 이산화탄소 흡착과 탈착 과정에서 발생하는 재생에너지를 효과적으로 감축할 수 있고, 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있는 이산화탄소 흡착제의 제조방법을 제공하는바, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제의 제조방법은 하기의 단계를 포함한다.

[0035] (a) 다공성 금속-유기 골격체, 유기 용매 및 일차 아민기를 함유한 다가 아민과 혼합 후 초음파 분쇄기로 반응시키는 단계; 및

[0036] (b) 상기 반응물로부터 일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체를 수득하는 단계.

[0037] 이때, 상기 다공성 금속-유기 골격체 및 다가 아민의 종류에 대한 내용은 상기 이산화탄소 흡착제에서 설명한 것과 동일하다.

[0038] 또한, 상기 (b) 단계는 (b1) 상기 반응물을 원심분리하여 흰색 고체를 수득하는 단계; 및 (b2) 상기 흰색 고체를 세척 및 전처리하는 단계;를 포함한다.

[0039] 또한, 본 발명은 (c) 상기 일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체의 표면을 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene. PTFE), 플루오르화 폴리비닐리덴(Polyvinylidene fluoride, PVDF)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 소수성 고분자 물질로 코팅하는 단계;를 더 포함한다.

[0040] 이때, 상기 소수성 고분자 물질의 코팅은 당업계에 알려진 통상의 방법이라면 모두 가능하나, 바람직하게는 증착법 또는 담금법을 이용할 수 있다.

[0041] 또한, 증착법을 이용하여 소수성 고분자 물질을 코팅할 경우, 증착 온도는 220 내지 240 ℃인 것이 바람직하다. 또한, 사용된 소수성 고분자의 함량은 상기 (b) 단계를 통해 수득한 다공성 금속-유기 골격체 100 중량부를 기준으로 15-30 중량부인 것이 바람직하다.

[0042] 또한, 담금법을 이용하여 소수성 고분자 물질을 코팅할 경우, 용매로 헥산, 톨루엔, 다이에틸에터(diethyl ether) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 상기 용매는 상기 (b) 단계를 통해 수득한 다공성 금속-유기 골격체 100 mg을 기준으로 1 내지 3 mL를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 사용된 소수성 고분자의 함량은 상기 (b) 단계를 통해 수득한 다공성 금속-유기 골격체 100 중량부를 기준으로 15-30 중량부인 것이 바람직하다.

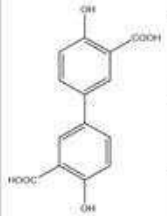
[0044] 이하에서는 바람직한 실시예 등을 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예 등은 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0046] **실시예.**

[0047] **[M_2(dobpdc)] 제조 (M=Mg, Mn, Co, Ni 또는 Zn)**

[0048] M_2(dobpdc) 의 골격체는 H_4dobpdc(4,4’-Dihydroxy-[1,1’-byphenyl-3,3’-dicarboxylic acid]) 와 $MX_2 \cdot yH_2O$를 DMF와 Ethanol에 녹여, 각기 다른 조건으로 마이크로웨이브 반응을 시켜 합성하였다. 합성된 M_2(dobpdc)-DMF에서 금속에 DMF가 배위되어 있기 때문에 이를 Methanol로 치환하는 과정을 통해 아민의 접지를 용이하게 하였다. 구체적인 합성 조건은 아래 표 1과 같다.

표 1

리간드	금속		용매	반응조건
 H_4dobpdc	Mg	$MgBr_2 \cdot 6H_2O$	DMF:EtOH=1:1 16 mL	100 W, 200 psi, 150 °C, 20 min (Microwave)
		$MgCl_2 \cdot 4H_2O$		
	Mn	$MnBr_2 \cdot xH_2O$	DMF:EtOH=1:1 16 mL	100 W, 150 psi, 140 °C, 20 min (Microwave)
		$MnCl_2 \cdot xH_2O$		
	$CoBr_2 \cdot H_2O$		DMF:EtOH=1:1 16 mL	100 W, 250 psi, 140 °C, 20 min (Microwave)
	$NiBr_2 \cdot xH_2O$		DMF:EtOH=1:1 16 mL	100 W, 150 psi, 110 °C, 20 min (Microwave)
	$ZnBr_2 \cdot 2H_2O$		DMF:EtOH=1:1 10 mL	120 °C, 24 h (20 ml solvothermal)

[0049]

[0051] **[een-M_2(dobpdc)] 제조 (M=Mn, Co, Ni, Zn)**

[0052] **(1) een-Mn_2(dobpdc)의 제조**

[0053] [Mn_2(dobpdc)($DMF)_2$]를 MeOH 에 3일간 넣어둔 다음 감압여과 장치를 이용하여 시료와 MeOH를 분리하여 건조시켰다. 1구 플라스크에 건조한 Mn_2(dobpdc) 100mg을 담고 톨루엔 100 ml, 50 당량의 N-Ethylethylenediamine (이하 een; 1.4 ml, 13.22 mmol)을 혼합하여 넣은 뒤 12시간 동안 초음파분쇄기로 반응시켰다. 반응이 끝난 후 원심분리기를 이용하여 흰색 고체를 분리하고 톨루엔과 헥산으로 여러 번 씻어낸 뒤 100 ℃, 진공 조건에서 전처리하여 een-Mn_2(dobpdc) 144 mg을 얻을 수 있었고, 수득률은 약 95%였다.

[0054] **(2) een-Co_2(dobpdc)**

[0055] [Co_2(dobpdc)($DMF)_2$]를 MeOH 에 3일간 넣어둔 다음 감압여과 장치를 이용하여 시료와 MeOH를 분리하여 건조시켰다. 1구 플라스크에 건조한 Co_2(dobpdc) 100mg을 담고 톨루엔 100 ml, 50 당량의 N-Ethylethylenediamine (이하 een; 1.36 ml, 12.95 mmol)을 혼합하여 넣은 뒤 12시간 동안 초음파분쇄기로 반응시켰다. 반응이 끝난 후 원심분리기를 이용하여 흰색 고체를 분리하고 톨루엔과 헥산으로 여러 번 씻어낸 뒤 120 ℃, 진공 조건에서 전처리하여 een-Co_2(dobpdc)를 수득하였다.

[0056] **(3) een-Ni_2(dobpdc)**

[0057] [Ni_2(dobpdc)($DMF)_2$]를 MeOH 에 3일간 넣어둔 다음 감압여과 장치를 이용하여 시료와 MeOH를 분리하여 건조시켰다. 1구 플라스크에 건조한 Ni_2(dobpdc) 100mg을 담고 톨루엔 100 ml, 50 당량의 N-Ethylethylenediamine (이하 een; 1.37 ml, 12.96 mmol)을 혼합하여 넣은 뒤 12시간 동안 초음파분쇄기로 반응시켰다. 반응이 끝난 후 원심분리기를 이용하여 흰색 고체를 분리하고 톨루엔과 헥산으로 여러 번 씻어낸 뒤 120 ℃, 진공 조건에서 전처리하여 een-Ni_2(dobpdc)를 수득하였다.

[0058] **(4) een-Zn_2(dobpdc)**

[0059] [Zn_2(dobpdc)($DMF)_2$]를 MeOH 에 3일간 넣어둔 다음 감압여과 장치를 이용하여 시료와 MeOH를 분리하여 건조시켰다. 1구 플라스크에 건조한 Zn_2(dobpdc) 100mg을 담고 톨루엔 100 ml, 50 당량의 N-Ethylethylenediamine (이하 een; 1.38 ml, 12.95 mmol)을 혼합하여 넣은 뒤 12시간 동안 초음파분쇄기로 반응시켰다. 반응이 끝난 후 원심분리기를 이용하여 흰색 고체를 분리하고 톨루엔과 헥산으로 여러 번 씻어낸 뒤 120 ℃, 진공 조건에서 전처리하여 een-Zn_2(dobpdc)를 수득하였다.

[0061] **PDMS가 코팅된 [een-M_2(dobpdc)]의 제조 [een-Mn@PDMSD](증착법)**

[0062] 합성한 een-Mn_2(dobpdc) 100 mg을 시험관에 넣고 PDMS의 비율(중량비)을 조절하여(PDMS 5 mg, 10 mg, 20 mg, 50 mg) 동일한 시험관에 넣었다. 이후 시험관을 진공 조건으로 만들어 준 후 시험관 입구를 가열해 밀봉하였다. 밀봉된 시험관을 가열시켜 PDMS가 een-Mn_2(dobpdc)의 표면에 증착되도록 하였으며 반응시간은 6시간으로 하여 [een-Mn@PDMSD]를 제조하였다(도 17 참조).

[0063] 이때, 증착 온도는 합성 후 수분안정성 테스트를 진행했을 때 상대습도 100%에 1시간 노출 시킨 이후에 가장 높은 안정성을 보인 온도인 235 ℃(c)로 결정하였으며, 합성에 사용된 PDMS양에 따라 PDMS 5 mg를 이용해 합성한 시료는 een-Mn@PDMS5D, PDMS 10 mg를 이용해 합성한 시료는 een-Mn@PDMS10D, PDMS 20 mg를 이용해 합성한 시료는 een-Mn@PDMS20D, PDMS 50 mg를 이용해 합성한 시료는 een-Mn@PDMS50D으로 명명하였다.

[0065] **PDMS가 코팅된 [een-M_2(dobpdc)]의 제조 [een-Mn@PDMSS](담금법)**

[0066] een-Mn_2(dobpdc) PDMS의 비율(중량비)을 조절하여(PDMS 5 mg, 10 mg, 20 mg, 50 mg) 그에 해당하는 양의 PDMS

를 먼저 용매에 녹였다. 충분히 녹인 혼합 용매에 een-Mn_2(dobpdc) 100 mg 시료를 넣고 초음파분쇄기를 이용하여 고르게 섞어주었다. een-Mn_2(dobpdc)가 섞인 용매를 질소 조건하에서 건조시킨 후, 고체 분말 시료를 취하여 보관하였다(도 18 참조).

[0067] 이때, 합성에 사용된 PDMS양에 따라 PDMS 5 mg를 이용해 합성한 시료는 een-Mn@PDMS5S, PDMS 10 mg를 이용해 합성한 시료는 een-Mn@PDMS10S, PDMS 20 mg를 이용해 합성한 시료는 een-Mn@PDMS20S, PDMS 50 mg를 이용해 합성한 시료는 een-Mn@PDMS50S으로 명명하였다.

[0069] **een-M_2(dobpdc)의 이산화탄소 흡착능력 평가**

[0070] Mn, Co, Ni, Zn을 이용하여 합성한 een-M_2(dobpdc) 및 Mg를 이용하여 합성한 een-Mg_2(dobpdc)의 이산화탄소 흡착 곡선을 측정하였으며 그 결과를 하기 도 1에 나타내었다. 측정 결과, 25 ℃, 1기압에서 종래 이산화탄소 흡착제로 널리 사용된 een-Mg_2(dobpdc)의 이산화탄소 흡착량은 4.76 mmol/g (17.3 wt%)이고, een-Mn_2(dobpdc)의 이산화탄소 흡착량은 4.65 mmol/g (17.0 wt%)으로 유사한 흡착량을 보였다.

[0071] 또한, 일반적인 postcombustion에서 이산화탄소의 분압의 영역 (0.15 기압)에서 흡착 성능이 중요한데, een-Mn_2(dobpdc)의 경우 25 ℃, 0.15기압에서의 흡착 성능은 3.72 mmol/g (14.1 wt%)로, een-Mg_2(dobpdc)와 비교했을 때(3.75 mmol/g (14.2 wt%)) 거의 동일한 값을 가짐을 확인하였다(도 1).

[0072] 다음으로, 금속별 아민 기능화 MOF의 열무게분석(TGA)을 실시하여 그 결과를 하기 도 2에 나타내었다. 구체적으로 TGA 장비에 시료를 넣은 다음 각각의 전처리 조건 온도에서 120분 동안 가열하여 공기 중에 노출되어 시료 안으로 들어가 있는 모든 이산화탄소와 물을 제거한 다음 시료를 40 ℃로 식힌 뒤 15 %의 이산화탄소를 30 분 동안 불어 넣어 주어 흡착량을 측정하였다. 측정 결과 0.15 bar에서의 흡착량과 유사함을 보였으며, 또한 een-Mn_2(dobpdc)의 경우 een-Mg_2(dobpdc)와 유사한 흡착량을 보임을 확인하였다.

[0074] **een-Mn_2(dobpdc)의 작동 용량(working capacity)과 흡탈착 거동 조절**

[0075] 작동 용량(working capacity)은 TSA 측정을 하는 동안 이산화탄소 실제 흡착량을 나타내고, 연소 후 이산화탄소 포집에서 물질 특성의 실제 결정요인을 나타낸다. 이런 이유로 흡착제를 선택할 때에는 순수한 이산화탄소 흡착량보다 working capacity를 기반으로 해야 선택하는 것이 바람직하다.

[0076] working capacity를 측정하기 위해 이산화탄소 100% 조건 및 MOF의 전처리 온도에서 전처리 과정을 거쳤다. 다음으로, working capacity 측정을 위한 MOF 흡착제의 적정 탈착 온도를 얻는 과정을 수행하였다. 구체적으로, MOF 흡착제를 각 전처리 조건에 맞게 전처리를 한 후, 40 ℃, 100% 이산화탄소 조건에서 1시간 동안 노출시켜 이산화탄소를 흡착하는 과정을 거쳤다. 그 후 온도를 200 ℃까지 10 ℃씩 증가시키면서 이산화탄소의 탈착 특성을 분석함으로써 MOF의 최적 탈착 온도를 도출하였다. 이를 통해 een-Mg_2(dobpdc)의 적정 탈착온도는 130-140 ℃, een-Mn_2(dobpdc)의 적정 탈착온도는 100-110 ℃로 een-Mn_2(dobpdc)가 낮은 탈착온도에서도 working capacity가 높다는 것을 확인하였다(도 3).

[0077] 다음으로, een-Mg_2(dobpdc)와 een-Mn_2(dobpdc) 의 이산화탄소 등온선 그래프에서 60℃ 와 120℃ 의 흡착을 비교해 보았다. 측정 결과, 동일 조건에서 een-Mg_2(dobpdc)에 비해 본 발명에 따른 een-Mn_2(dobpdc)의 working capacity가 우수함을 확인하였다(도 4).

[0078] 이러한 결과를 바탕으로 본 발명에 따른 een-Mn_2(dobpdc)에 대해 흡,탈착 온도차에 따른 working capacity를 조사하였다. 탈착온도를 80, 90, 100, 110 ℃로 고정하고 흡착온도를 증가시키면서 working capacity를 조사하였다. 보통 △T가 클수록 working capacity가 높은데, 측정 결과 흡착온도 70 ℃, 탈착온도 100 ℃ 즉 △T=30℃인 조건에서 10 wt% 이상의 working capacity를 나타냄을 확인하였다. 결론적으로 본 발명에 따른 een-Mn_2(dobpdc) 흡착제는 △T=30℃인 조건에서 우수한 working capacity를 나타내며, 따라서 현열교환을 최소화하면서 이산화탄소를 효과적으로 포집할 수 있음을 확인하였다(도 5).

[0080] **Temperature-Swing Adsorption (TSA) cycle**

[0081] 흡, 탈착 온도차이가 30 ℃인 조건(△T=30 ℃)에서 een-Mn_2(dobpdc)의 TSA(Temperature-Swing Adsorption) cycle을 측정하여 그 결과를 하기 도 6에 나타내었다. 구체적으로 시료에 대하여 15% CO_2, 70 ℃에서 5분간 흡착을 하고 CO_2 100%, 100 ℃에서 1분간 탈착을 하며 600회 이상 반복 측정을 하였을 때, 0.34 wt% 의 성능 저하만을 보이며 14 wt% 이상의 높은 working capacity를 유지한다는 것을 확인하였다.

[0083] **een-Mn@PDMSD와 een-Mn@PDMSS의 성분 조사**

[0084] 실리콘 기반의 유기 고분자로 하기 도 7의 구조를 지닌 PDMS를 기화시켜 실리콘 분자를 MOF 표면에 증착시키거나(een-Mn@PDMSD) PDMS를 포함하는 용액에서 용매 분자를 제거시키는 과정(een-Mn@PDMSS)을 통해 수분으로부터 안정성을 향상시킨 흡착제를 제조하였으며, MOF 표면에 PDMS가 코팅된 것을 확인하기 위한 실험을 진행하였다.

[0085] 도 8은 een-Mn_2(dobpdc)와 een-Mn@PDMSD(a), een-Mn@PDMSS(b)의 IR 스펙트럼(Infrared spectroscopy)이다. 이를 통해 2900-3000cm^{-1} 부근 메틸기의 C-H 신축모드와 1250-1260cm^{-1} 에서 Si-CH_3 대칭 굽힘 모드, 850-860cm^{-1} 부근에서 Si-CH_3 rocking 모드를 관찰할 수 있었다.

[0086] 도 9는 een-Mn_2(dobpdc)와 een-Mn@PDMSD(a), een-Mn@PDMSS(b)의 PXRD 그래프이다. 이를 통해 PDMS 코팅 후에도 MOF의 구조가 안정적으로 유지됨을 확인하였다.

[0087] 도 10은 een-Mn_2(dobpdc)(a)와 een-Mn@PDMS20D(b), een-Mn@PDMS20S(c)의 TEM 이미지이다. 이를 통해 MOF 표면에 PDMS가 잘 코팅되었음을 육안으로 확인하였다. 또한, 도 10의 (a)에 나타난 een-Mn_2(dobpdc)와 달리 도 10의 (b)와 (c)에 나타난 een-Mn@PDMS20D, een-Mn@PDMS20S는 기둥 모양의 MOF 표면에 PDMS가 증착되어 표면을 감싸는 형태로 존재함을 확인하였다.

[0088] 도 11은 een-Mn_2(dobpdc)와 een-Mn_2(dobpdc)@PDMSD, een-Mn_2(dobpdc)@PDMSS의 접촉각(contact angle)을 나타낸 것이다. 이를 통해, een-Mn_2(dobpdc)는(a) 물방울을 떨어뜨리자마자 바로 물을 흡수하였으며, 이를 통해 een-Mn_2(dobpdc)가 친수성인 물질로 이루어졌음을 확인하였다. 그러나 PDMS로 코팅과정을 거친 een-Mn_2(dobpdc)@PDMSD(b-e), een-Mn_2(dobpdc)@PDMSS(f-i)의 경우, 물을 떨어뜨려도 물방울을 흡수하지 않고 그대로 방울 모양을 유지함을 확인하였다. 이를 통해, 친수성 물질인 MOF 표면에 소수성 물질이 잘 코팅되어 있음을 확인하였다.

[0089] 도 12는 een-Mn_2(dobpdc)와 een-Mn_2(dobpdc)@PDMSD(a-d), een-Mn_2(dobpdc)@PDMSS(e-h)의 XPS 그래프를 비교한 데이터이다. 그 결과 코팅한 시료에 대해서 모두 PDMS의 주 성분인 Si 의 피크가 관찰되었는바, MOF 표면이 Si 물질을 포함하고 있음을 확인하였다.

[0090] 다음으로, TEM(Transmission electron microscopy)/EDS mapping을 통해 een-Mn_2(dobpdc) 및 een-Mn_2(dobpdc)@PDMSD, een-Mn_2(dobpdc)@PDMSS의 원소 분포 상태를 관찰하였으며 그 결과를 하기 도 13에 나타내었다. 도 13의 (a)는 PDMS 코팅 전 een-Mn_2(dobpdc)의 STEM 이미지, (b)는 PDMS 코팅 전 een-Mn_2(dobpdc)의 EDS mapping 이미지, (c)는 een-Mn_2(dobpdc)@PDMS20D의 STEM 이미지, (d)는 een-Mn_2(dobpdc)@PDMS20D의 EDS mapping 이미지, (e)는 een-Mn_2(dobpdc)@PDMS20S의 STEM 이미지, (d)는 een-Mn_2(dobpdc)@PDMS20S의 EDS mapping 이미지이다. 이를 통해 een-Mn_2(dobpdc)(적색) 주변에 PDMS의 Si(녹색)가 분포됨을 확인하였는바, 두 가지 코팅 방법으로 합성한 시료 모두 een-Mn_2(dobpdc) 표면에 PDMS가 잘 코팅되어 있음을 확인하였다.

[0091] 다음으로, 상기 EDS mapping 결과를 바탕으로 linescan을 진행하였으며, 그 결과를 하기 도 14에 나타내었다. 이를 통해 een-Mn@PDMSD(a), een-Mn@PDMSS(b) 모두 상대적으로 겉면에는 Si의 intensity가 높고, 중앙부에는 Mn의 intensity가 높은 것으로 측정되어 een-Mn_2(dobpdc) 겉 표면에 Si 원소가 분포되어 있는 것으로 관찰되었

는바, 이를 통해 een-Mn_2(dobpdc) 표면에 PDMS가 잘 코팅되어 있음을 확인하였다.

[0093] **een-Mn@PDMSD와 een-Mn@PDMSS의 성능 조사**

[0094] 도 15는 een-Mn2(dobpdc)와 een-Mn@PDMSD, een-Mn@PDMSS의 이산화탄소 흡착량 결과를 나타낸 것으로 열무게분석 장비를 이용해 측정하였다.

[0095] een-Mn@PDMSD(a)의 경우 PDMS의 함량이 적은 een-Mn@PDMS5D, een-Mn@PDMS10D에서 오히려 낮은 이산화탄소 흡착량을 보였는데, 이는 고온증착 단계에서 밀봉된 시험관 내부로 een이 기화되어 빠져나왔기 때문이다. een-Mn@PDMS20D의 경우 기화된 PDM 분자가 시험관 내부를 채워 een의 손실을 줄일 수 있고 이를 통해 10 wt% 이상의 이산화탄소 흡착량을 보이는 코팅흡착제의 합성이 가능하다는 것을 확인하였다. 반면 een-Mn@PDMS50D의 경우 PDMS의 양이 너무 많아 무게 대비 이산화탄소 흡착량을 감소시키는 것으로 확인되었다.

[0096] een-Mn@PDMSS(b)의 경우 PDMS의 함량이 많아질수록 흡수제에 고분자가 차지하는 무게의 비율이 높아 이산화탄소 흡착량이 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 도 11에서 een-Mn@PDMS20S 부터 소수성이 생기는 것을 확인하였으므로 고분자 코팅으로 인한 수분저항성과 10 wt% 이상의 이산화탄소 흡착성능을 가지는 흡착제는 een-Mn@PDMS20S임을 확인하였다.

[0098] **een-Mn@PDMSD와 een-Mn@PDMSS의 수분안정성**

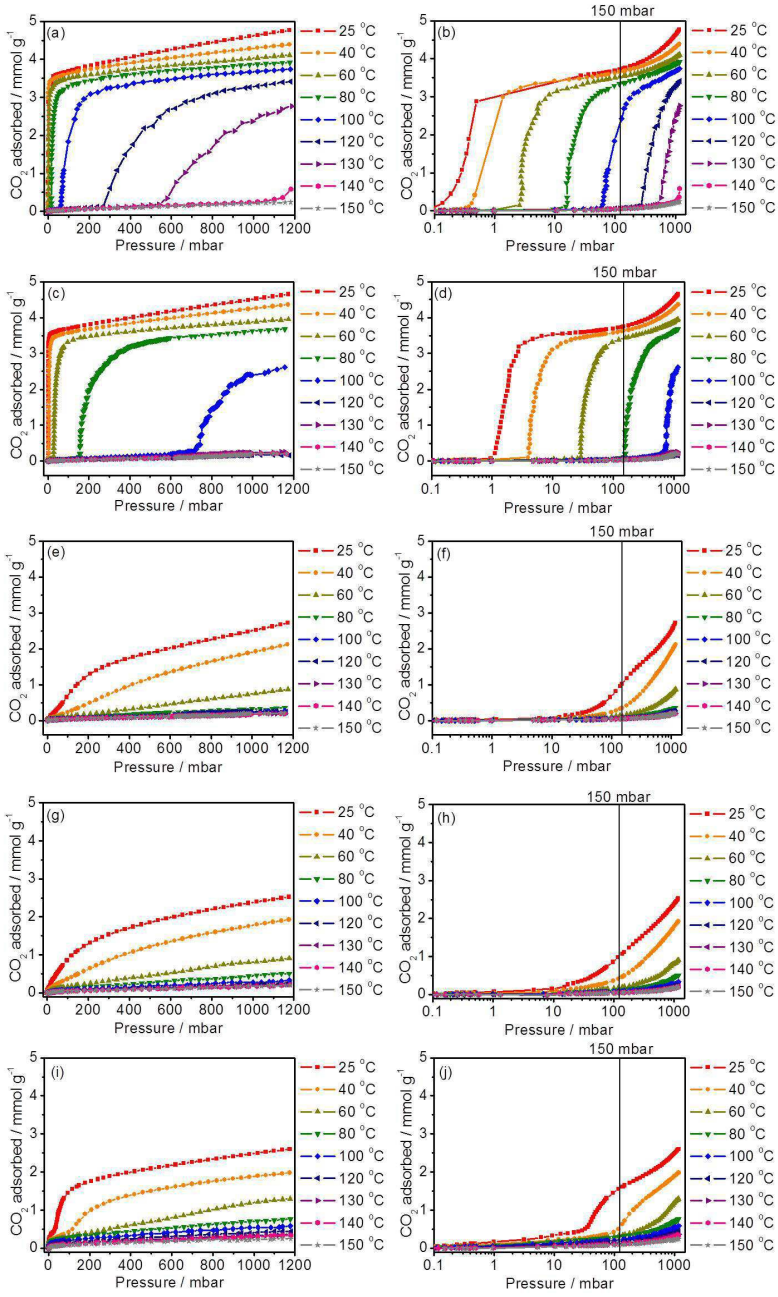
[0099] 도 16은 een-Mn_2(dobpdc)와 een-Mn@PDMSD, een-Mn@PDMSS의 수분 노출 안정성 테스트에 대한 결과를 나타낸 것으로 상대습도 100%에 코팅한 흡착제를 노출시키고 열무게분석 장비를 이용해 이산화탄소 흡착량의 변화를 측정하였다.

[0100] een-Mn@PDMSD(a)의 경우 한 시간 까지의 테스트에서 이산화탄소 흡착 성능이 감소되는 een-Mn_2(dobpdc)와 달리 성능 감소가 없었다. 이를 통해 증착법으로 합성한 고분자 코팅막이 효과적으로 물 분자의 침투를 막아주는 것이 확인되었다.

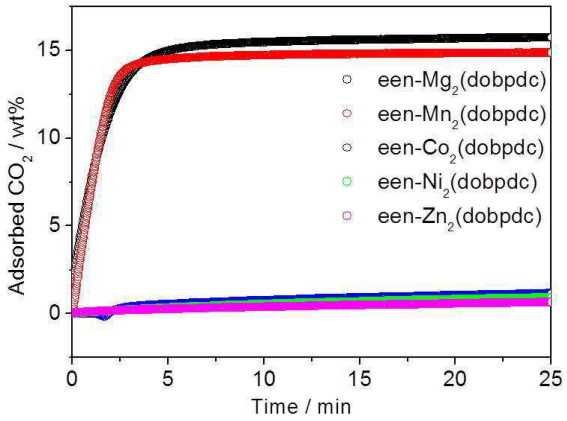
[0101] een-Mn@PDMSS(b)의 경우 마찬가지로 한 시간 까지의 테스트에서 이산화탄소 흡착 성능이 감소되는 een-Mn_2(dobpdc)와 달리 성능 감소가 없었다. 이를 통해 담금법으로 합성한 고분자 코팅막이 효과적으로 물 분자의 침투를 막아주는 것이 확인되었다.

도면

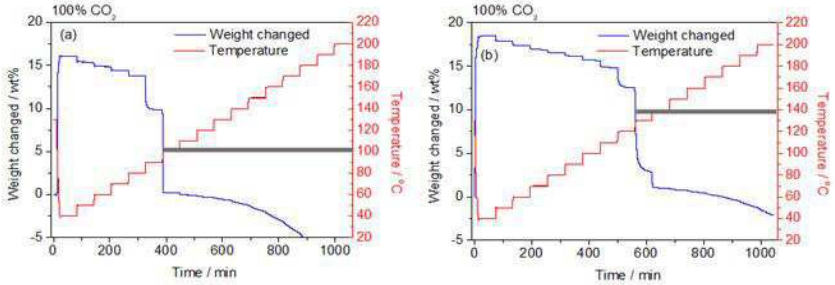
도면1


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)
(j)
150 mbar
CO2 adsorbed / mmol g-1
Pressure / mbar
25 °C
40 °C
60 °C
80 °C
100 °C
120 °C
130 °C
140 °C
150 °C

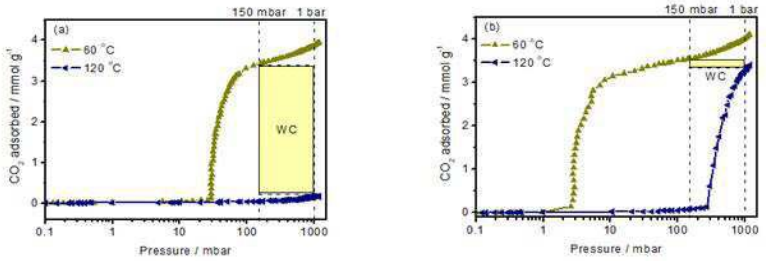
도면2


Adsorbed CO_2 / wt%
Time / min
een-Mg_2(dobpdc)
een-Mn_2(dobpdc)
een-Co_2(dobpdc)
een-Ni_2(dobpdc)
een-Zn_2(dobpdc)

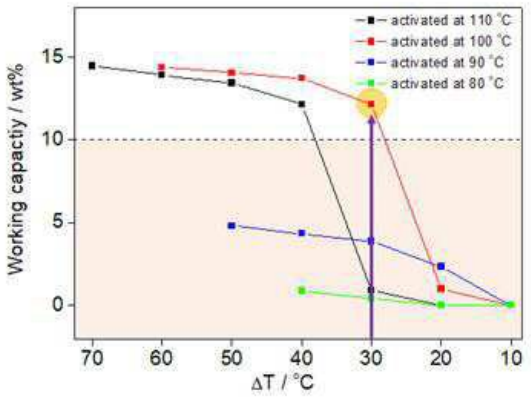
도면3


100% CO_2
(a)
Weight changed
Temperature
Weight changed / wt%
Temperature / °C
Time / min
100% CO_2
(b)
Weight changed
Temperature
Weight changed / wt%
Temperature / °C
Time / min

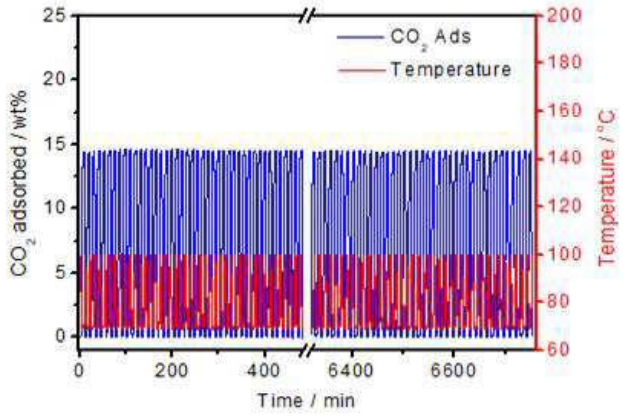
도면4


(a)
60 °C
120 °C
150 mbar
1 bar
WC
CO_2 adsorbed / mmol g^{-1}
Pressure / mbar
(b)
60 °C
120 °C
150 mbar
1 bar
WC
CO_2 adsorbed / mmol g^{-1}
Pressure / mbar

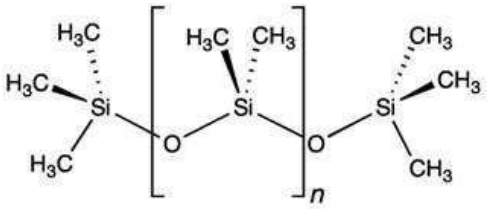
도면5


activated at 110 °C
activated at 100 °C
activated at 90 °C
activated at 80 °C
Working capactiy / wt%
15
10
5
0
70
60
50
40
30
20
10
ΔT / °C

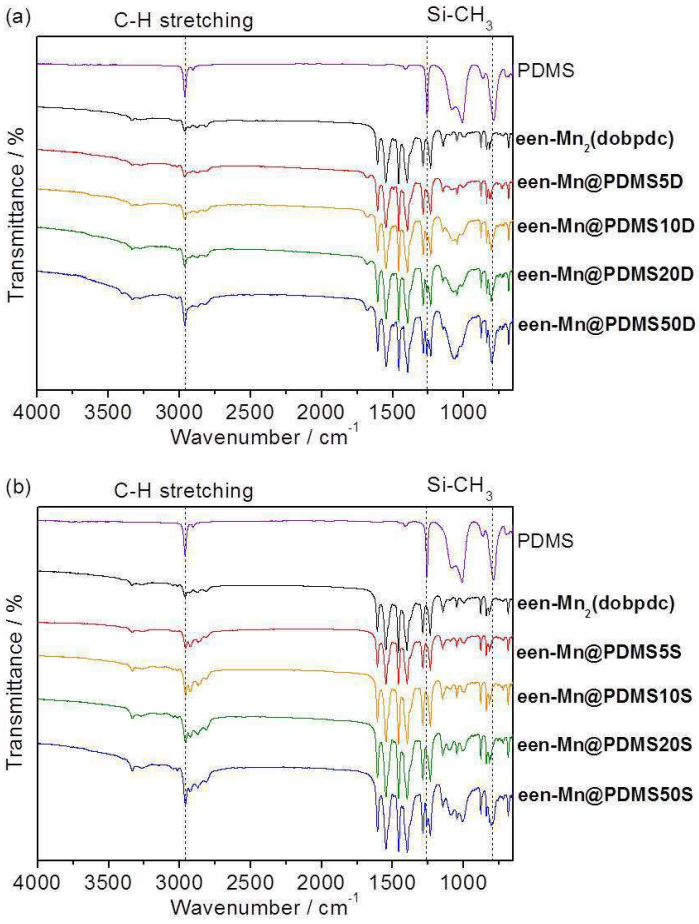
도면6


CO2 Ads
Temperature
CO2 adsorbed / wt%
Temperature / °C
25
20
15
10
5
0
200
180
160
140
120
100
80
60
0
200
400
6400
6600
Time / min

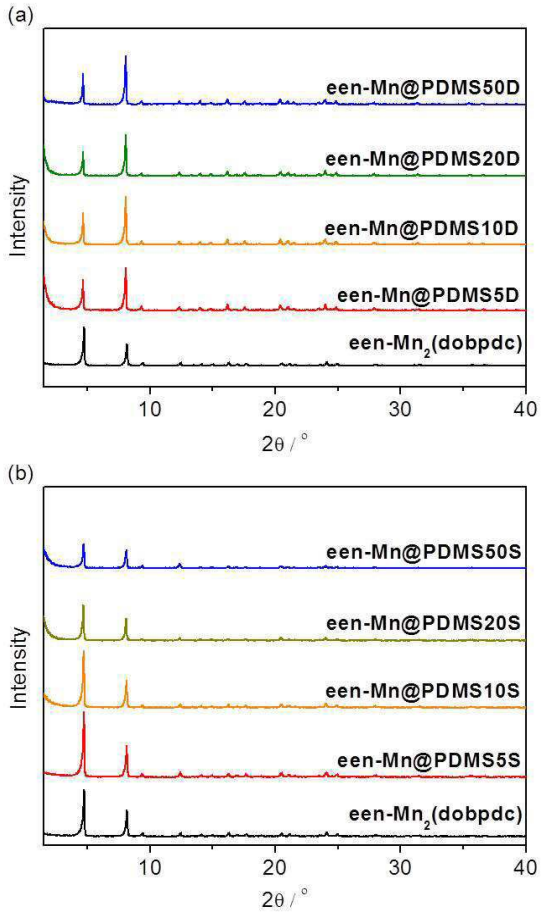
도면7


H3C
H3C
H3C
Si
O
H3C
CH3
Si
O
CH3
CH3
Si
CH3
CH3
n

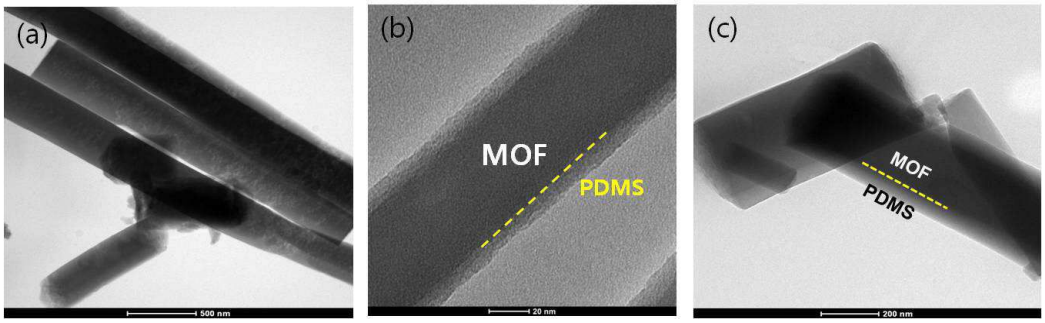
도면8


(a)
C-H stretching
Si-CH3
PDMS
een-Mn2(dobpdc)
een-Mn@PDMS5D
een-Mn@PDMS10D
een-Mn@PDMS20D
een-Mn@PDMS50D
Transmittance / %
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000
Wavenumber / cm-1
(b)
C-H stretching
Si-CH3
PDMS
een-Mn2(dobpdc)
een-Mn@PDMS5S
een-Mn@PDMS10S
een-Mn@PDMS20S
een-Mn@PDMS50S
Transmittance / %
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000
Wavenumber / cm-1

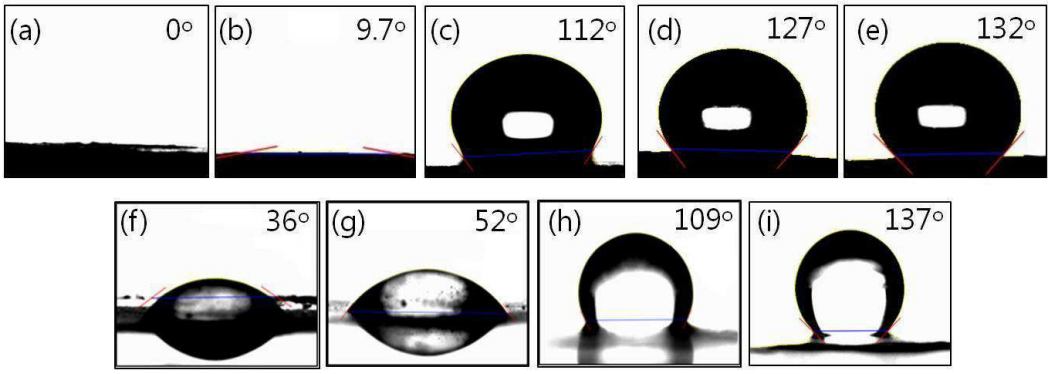
도면9


(a)
een-Mn@PDMS50D
een-Mn@PDMS20D
een-Mn@PDMS10D
een-Mn@PDMS5D
een-Mn2(dobpdc)
Intensity
10
20
30
40
2θ / °
(b)
een-Mn@PDMS50S
een-Mn@PDMS20S
een-Mn@PDMS10S
een-Mn@PDMS5S
een-Mn2(dobpdc)
Intensity
10
20
30
40
2θ / °

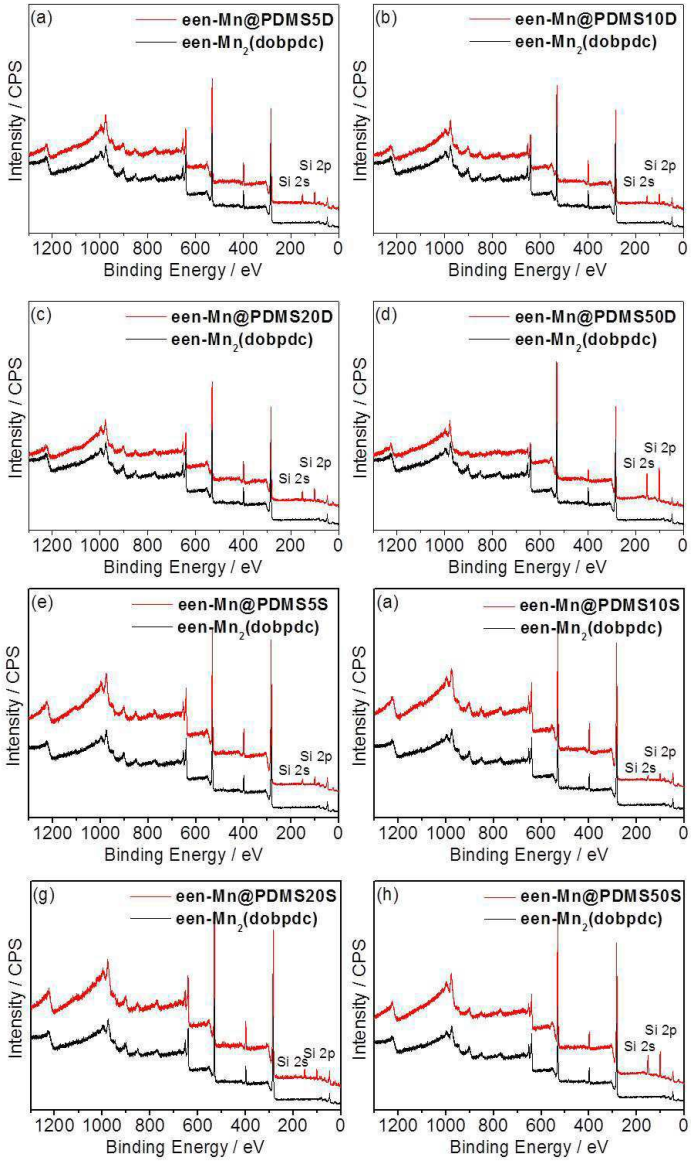
도면10


(a)
(b)
MOF
PDMS
(c)
MOF
PDMS

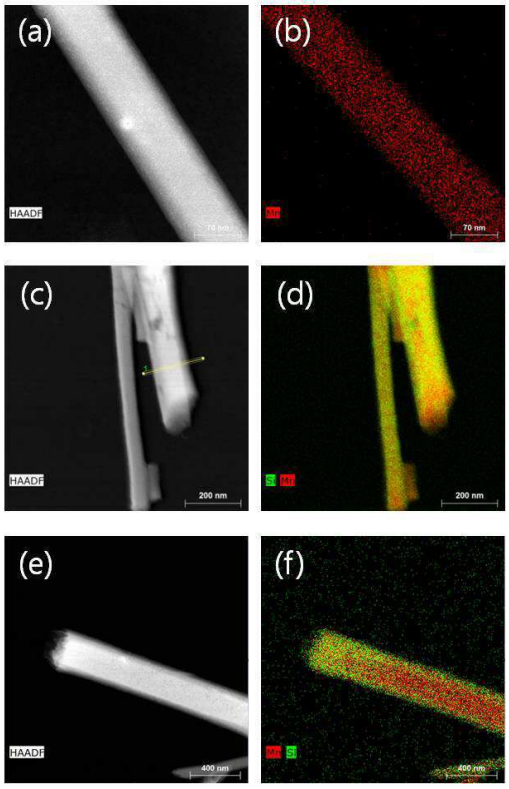
도면11


(a) 0°
(b) 9.7°
(c) 112°
(d) 127°
(e) 132°
(f) 36°
(g) 52°
(h) 109°
(i) 137°

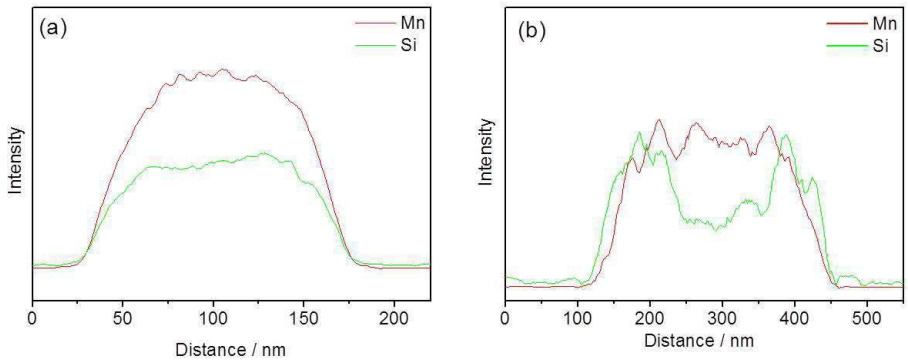
도면12


(a) een-Mn@PDMS5D
een-Mn2(dobpdc)
(b) een-Mn@PDMS10D
een-Mn2(dobpdc)
(c) een-Mn@PDMS20D
een-Mn2(dobpdc)
(d) een-Mn@PDMS50D
een-Mn2(dobpdc)
(e) een-Mn@PDMS5S
een-Mn2(dobpdc)
(a) een-Mn@PDMS10S
een-Mn2(dobpdc)
(g) een-Mn@PDMS20S
een-Mn2(dobpdc)
(h) een-Mn@PDMS50S
een-Mn2(dobpdc)
Intensity / CPS
Binding Energy / eV
1200 1000 800 600 400 200 0
Si 2p
Si 2s

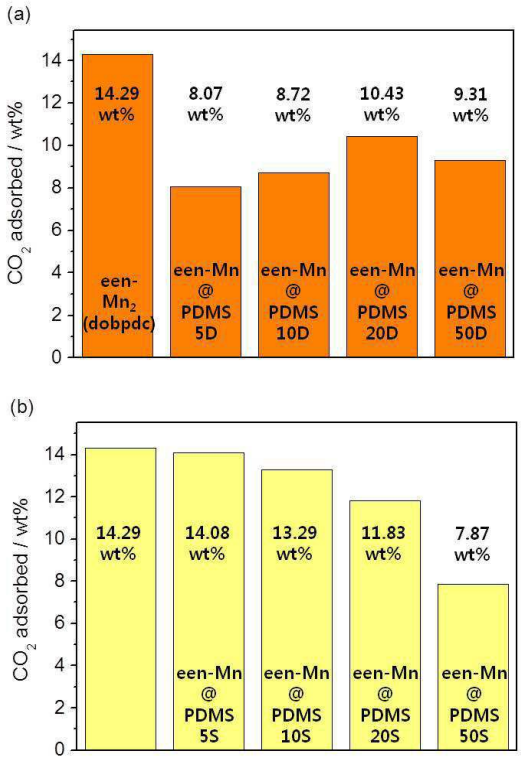
도면13


(a)
HAADF
(b)
70 nm
(c)
HAADF
200 nm
(d)
200 nm
(e)
HAADF
400 nm
(f)
400 nm

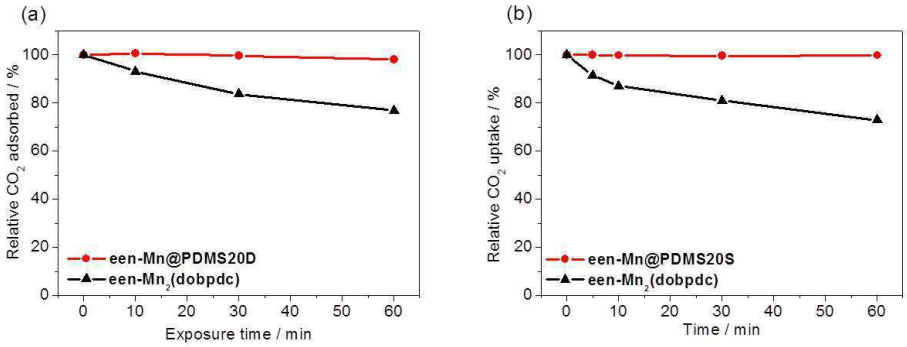
도면14


(a)
Mn
Si
Intensity
0
50
100
150
200
Distance / nm
(b)
Mn
Si
Intensity
0
100
200
300
400
500
Distance / nm

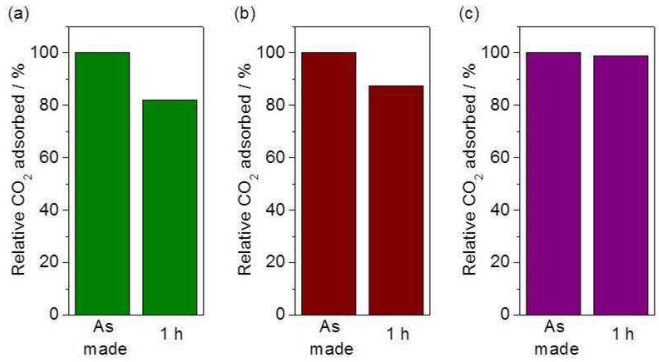
도면15


(a)
CO2 adsorbed / wt%
14.29 wt%
een-Mn2(dobpdc)
8.07 wt%
een-Mn @ PDMS 5D
8.72 wt%
een-Mn @ PDMS 10D
10.43 wt%
een-Mn @ PDMS 20D
9.31 wt%
een-Mn @ PDMS 50D
(b)
CO2 adsorbed / wt%
14.29 wt%
14.08 wt%
een-Mn @ PDMS 5S
13.29 wt%
een-Mn @ PDMS 10S
11.83 wt%
een-Mn @ PDMS 20S
7.87 wt%
een-Mn @ PDMS 50S

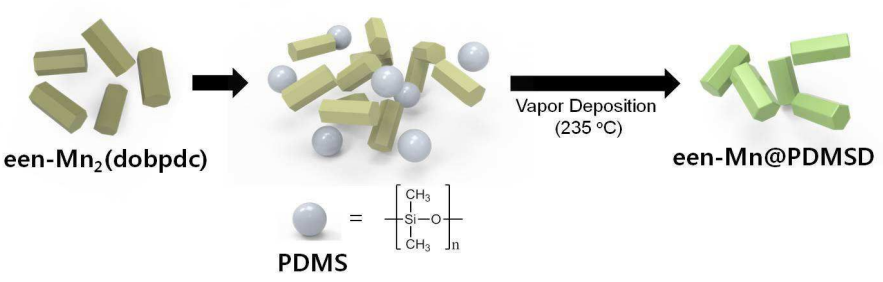
도면16


(a)
Relative CO2 adsorbed / %
een-Mn@PDMS20D
een-Mn2(dobpdc)
Exposure time / min
(b)
Relative CO2 uptake / %
een-Mn@PDMS20S
een-Mn2(dobpdc)
Time / min

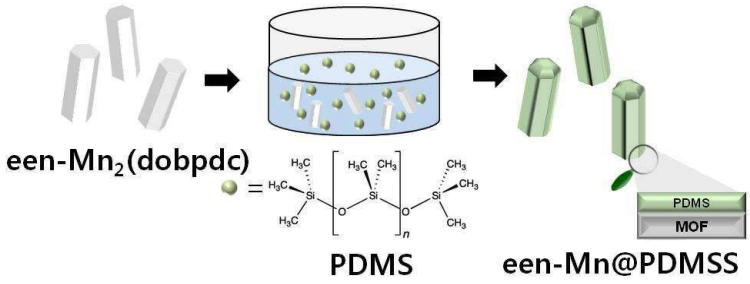
도면17



도면18



도면19



도면20

