(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0076194
(43) 공개일자 2014년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C08G 61/12* (2006.01) *C08J 9/00* (2006.01)
*B01J 20/26* (2006.01) *C01B 31/20* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0144479
(22) 출원일자 2012년12월12일
심사청구일자 2012년12월12일

(71) 출원인
**한국과학기술원**
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
**자페르 야부즈**
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
**하스무크 파텔**
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
(74) 대리인
**이처영**

전체 청구항 수 : 총 7 항

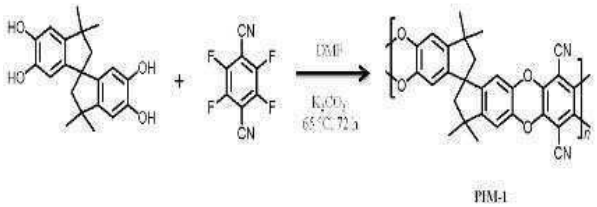
(54) 발명의 명칭 **아미독심 미소공성 고분자 및 그 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명은 아미독심 미소공성 고분자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 이산화탄소 흡착능이 우수한 아미독심 미소공성 고분자, 그 제조방법 및 상기 아미독심 미소공성 고분자를 이용한 이산화탄소 흡착 또는 포집 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 아미독심 미소공성 고분자는 미소공성 고분자에 비해 비표면적이 상승하고, 이산화탄소 흡착능이 우수함으로써, 이를 이용한 배기 가스에 포함된 이산화탄소량을 감소시킬 수 있는 효과가 있다.

*대 표 도* - 도1




PIM-1

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | 2011-0032170 |
| 부처명 | 미래창조과학부 |
| 연구사업명 | 기후변화대응기술개발사업(Korea CCS 2020 사업) |
| 연구과제명 | 저비용 공유결합유기고분자를 이용한 이산화탄소 포집 및 분리 |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 주관기관 | 한국과학기술원 |
| 연구기간 | 2013.06.01 ~ 2014.05.31 |

## *특허청구의 범위*

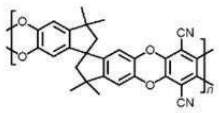
### 청구항 1

다음 단계를 포함하는 미소공성 고분자의 제조방법:

(a) 화학식 1로 표시되는 미소공성 고분자를 용매에 녹인 다음, 하이드록실 아민을 첨가하여 반응 시키는 단계; 및

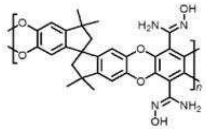
(b) 화학식 2로 표시되는 아미독심 미소공성 고분자를 수득하는 단계.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 n은 1~100000 사이의 정수임

[화학식 2]



상기 화학식 2에서 n은 1~100000 사이의 정수임

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 용매는 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 다이클로로메테인(dichloromethane) 및 클로로포름(chloroform)으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 미소공성 고분자의 제조방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계는 (a) 단계에서 수득된 반응물에 에탄올을 첨가하여 침전물을 회수한 다음, 회수된 침전물을 세척용액으로 세척하고 필터링하여 화학식 2로 표시되는 아미독심 미소공성 고분자를 수득하는 것을 특징으로 하는 미소공성 고분자의 제조방법.

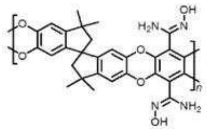
### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 세척용액은 에탄올, 물 및 아세톤으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

이산화탄소 흡착능을 가지는 화학식 2로 표시되는 아미독심 미소공성 고분자

[화학식 2]



상기 화학식 2에서 n은 1~100000 사이의 정수임

**청구항 6**

제5항에 있어서, 376$m^2g^{-1}$의 미소공 비표면적을 갖고, 273~298K에서 72.4~120.5mg $g^{-1}$의 이산화탄소 흡착능을 가지는 것을 특징으로 하는 화학식 2로 표시되는 아미독심 미소공성 고분자.

**청구항 7**

제5항 또는 제6항의 화학식 2로 표시되는 아미독심 미소공성 고분자를 이용하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 흡착 또는 포집 방법.

## *명 세 서*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 아미독심 미소공성 고분자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 이산화탄소 흡착능이 우수한 아미독심 미소공성 고분자, 그 제조방법 및 상기 아미독심 미소공성 고분자를 이용한 이산화탄소 흡착 또는 포집 방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 미소공성 고분자(Polymers of Intrinsic Microporosity, PIMs)는 미세 세공과 연속적인 사슬을 통해 만들어지며, 세공의 크기와 모양, 비표면적, 사슬의 균일도에 따라 가스 흡착 및 분리, 촉매, 멤브레인 박막 등에 널리 응용되고 있다 (McKeown, N.B. and Budd, P.M., *Chem. Soc.*, 35:675, 2006). 미소공성 고분자는 세공에 따른 높은 비표면적과 이화학적 안정성이 특징이며, 최근에는 이를 이용하여 다양한 온도, 압력 조건에서의 이산화탄소 포집에 관해 많이 연구되고 있다(Dawson, R. et al., *Prog. Polym. Sci.*, 37:530, 2012). 특히, 니트릴(-C≡N) 작용기가 가지는 이산화탄소와의 강한 결합력은 미세공성 고분자의 효과적인 이산화탄소 포집 및 저장을 위한 대안으로 주목받고 있다. 따라서, 이산화탄소의 흡착 능력을 개선하기 위한 방안으로 미소공성 고분자에 다양한 작용기를 결합하는 방식에 대한 연구가 활발히 진행중에 있다. 많은 연구에서 높은 비표면적을 보이는 다공성 고분자를 이용하여 다양한 온도, 압력 조건에서의 이산화탄소 포집 및 저장능력이 발표된 바 있으며, 이러한 연구를 통하여 미소공성 구조와 친이산화탄소의 작용기의 유무가 효과적인 이산화탄소의 흡착에 가장 중요한 요소임이 입증되었다. 그러나 작용기를 이용한 개질 변경은 미소공성 고분자의 비표면적의 감소와 세공의 폐색을 가져온다는 점에서 문제점이 있다. 따라서, 비표면적을 더욱 증진시키는 동시에 이산화탄소 포집 및 저장능력을 개선할 수 있는 합성 방법과 그 흡착 물질에 관한 연구가 필요한 실정이다.

[0003] 한편, 최근에는 니트릴기의 개질 변경을 통하여 테트라졸, 티오아미드, 아지드, 히드록실 및 카르복실기와 결합된 구조가 발표된 바 있다(Katsoulidis, A.P. and Kanatzidis, M.G., *Chem. Mater.*, 23:1818, 2011);(Rabani, M.G. et al., *Chem. Commun..*, 48:1141, 2012). 특히, 아미독심은 니트릴기로 구성된 작용기로써, 높은 비표면적과 우수한 이산화탄소 포집 및 저장능력이 특징이다. 따라서, 아미독심 작용기를 이용하면 이전의 작용기를 이용한 개질 변경이 갖는 문제점을 개선시킬 수 있을 것으로 기대되고 있다.

[0004] 이에, 본 발명자들은 이산화탄소 흡착능이 우수한 아미독심 미소공성 고분자를 합성하고자 예의 노력한 결과, 미소공성 고분자를 합성하고, 수득된 미소공성 고분자에 하이드록실아민(hydroxylamine)을 첨가하여 반응시킬 경우, 비표면적이 증가하고 이산화탄소 흡착능이 증가된 아미독심 미소공성 고분자를 제조할 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

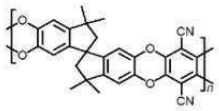
[0005] 본 발명의 목적은 이산화탄소 흡착능을 가지는 아미독심 미소공성 고분자 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 아미독심 미소공성 고분자를 이용하여 이산화탄소를 흡착 또는 포집하는 방법을 제공하는데 있다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 화학 식1로 표시되는 미소공성 고분자를 용매에 녹인 다음, 하이드록실 아민을 첨가하여 반응 시키는 단계; 및 (b) 화학식 2로 표시되는 아미독심 미소공성 고분자를 수득하는 단계를 포함하는 미소공성 고분자의 제조방법을 제공한다.

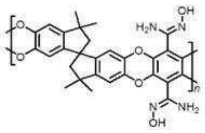
### 화학식 1



[0008]

[0009] 상기 화학식 1에서 n은 1~100000 사이의 정수임

### 화학식 2



[0010]

[0011] 상기 화학식 2에서 n은 1~100000 사이의 정수임

[0012] 본 발명은 또한, 이산화탄소 흡착능을 가지는 화학식 2로 표시되는 아미독심 미소공성 고분자를 제공한다.

[0013] 본 발명은 또한, 화학식 2로 표시되는 아미독심 미소공성 고분자를 이용하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 흡착 또는 포집 방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 아미독심 미소공성 고분자는 미소공성 고분자에 비해 비표면적이 상승하고, 이산화탄소 흡착능이 우수함으로써, 이를 이용하여 연소 후 배기 가스에 포함된 이산화탄소량을 감소시킬 수 있는 효과가 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 미소공성 고분자를 합성하기 위한 반응식이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 아미독심 미소공성 고분자를 합성하기 위한 반응식이다.

도 3은 미소공성 고분자 및 아미독심 미소공성 고분자의 FTIR 및 $^{1}H$ NMR분석 그래프이다.

도 4는 미소공성 고분자와 아미독심 미소공성 고분자의 비표면적을 분석한 BET 그래프이다.

도 5은 미소공성 고분자와 아미독심 미소공성 고분자의 온도에 따른 이산화탄소 흡착능을 분석한 그래프이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명에서는 합성된 미소공성 고분자에 하이드록실 아민(hydroxyl amine)을 첨가하여 반응시킬 경우, 비표면적이 증가하고 이산화탄소 흡착능이 증가된 아미독심 미소공성 고분자를 제조할 수 있다는 것을 확인하고자 하였다.

[0017] 본 발명에서 흡착이라 함은, 이산화탄소 기체가 고분자 표면에 달라붙는 현상을 의미한다.

[0018] 본 발명에서 포집이라 함은, 흡착되어 있는 상태를 의미한다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에서는 테트라플로오로테레프탈로니트릴(tetrafluoroterephthalonitrile), 5,5',6,6'-테트라하이드록시(tetrahydroxy)-3,3,3'3'테트라메틸(tetramethyl-1,1'-스파이로비신덴(spirobisindane) 및 무수 N,N-디메틸포마마이드(dimethylformamaide)을 반응시켜 화학식1 로 표시되는 미소공성 고분자를 수득하고, 미소공성 고분자를 개질변경 시켜 화학식2 로 표시되는 아미독심 미소공성 고분자를 제조하였다. 그리고 제조된 상기 아미독심 미소공성 고분자는 비표면적이 증가되고, 이산화탄소 흡착능이 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0020] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 화학식1 로 표시되는 미소공성 고분자를 용매에 녹인 다음, 하이드록실 아민을 첨가하여 반응 시키는 단계; 및 (b) 화학식2 로 표시되는 아미독심 미소공성 고분자를 수득하는 단계를 포함하는 미소공성 고분자의 제조방법에 관한 것이다.

[0021] 화학식 1로 표시되는 미소공성 고분자는 통상적인 방법(Budd et al., Advanced materials, 16:456, 2004)으로 제조될 수 있다. 이를 더욱 상세하게 설명하면 (a) 테트라플로오로테레프탈로니트릴(tetrafluoroterephthalonitrile), 5,5',6,6'-테트라하이드록시(tetrahydroxy)-3,3,3'3'테트라메틸(tetramethyl-1,1'-스파이로비신덴(spirobisindane) 및 무수 N,N-디메틸포마마이드(dimethylformamaide)에 포타슘 카보네이트(potassium carbonate)를 첨가하고 60~70에서 반응시키는 단계; (b) 반응물에 증류수를 첨가하고 필터링하여 침전물을 회수하는 단계; 및 (c) 세척용액으로 침전물을 씻어내고, 필터링하는 단계를 수행하여 제조할 수 있다.

[0022] 상기 용매는 화학식 1로 표시되는 미소공성 고분자를 녹이기 위한 용매로써 미소공성 고분자를 용해할 수 있는 용매는 모두 가능하며, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 다이클로로메테인(dichloromethane) 및 클로로포름(chloroform)으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0023] 또한, 화학식 2로 표시되는 아미독심 미소공성 고분자는 (a) 단계에서 수득된 반응물에 에탄올을 첨가하여 침전물을 회수한 다음, 회수된 침전물을 세척용액으로 세척하고 필터링하여 화학식 2로 표시되는 아미독심 미소공성 고분자를 수득하는 것을 특징으로 제조될 수 있다.

[0024] 화학식 2로 표시되는 아미독심 미소공성 고분자에 첨가해 주는 하이드록실아민(hydroxylamine)은 주사기를 이용하여 한 방울씩 떨어뜨려 주는 것이 바람직하며, 반응시키는 온도는 60~70℃인 것이 바람직하다. 만일, 반응온도가 60℃미만 이거나 70℃를 초과할 경우, 수득되는 침전물의 양이 적거나 없는 문제점이 있다.

[0025] 상기 세척용액은 침전물의 불순물을 씻어내기 위한 것으로써 특별한 제한 없이 사용할 수 있으나, 에탄올, 물 및 아세톤으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0026] 본 발명의 다른 실시예에서는, 상기 화학식 2로 표시되는 아미독심 미소공성 고분자의 이산화탄소 흡착능을 비표면적과 공극률을 측정할 수 있는 Micromeritics ASAP 2020를 이용하여 확인하였다.

[0027] 따라서, 본 발명은 다른 관점에서, 이산화탄소 흡착능을 가지는 화학식2 로 표시되는 아미독심 미소공성 고분자

에 관한 것이다.

[0028] 본 발명에 있어서, 화학식 2로 표시되는 아미독심 미소공성 고분자는 376$m^2g^{-1}$의 미소공 비표면적을 갖고, 273~298K에서 72.4~120.5mg $g^{-1}$의 이산화탄소 흡착능을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0029] 한편, 본 발명에서는 상기 화학식 2로 표시되는 아미독심 미소공성 고분자가 우수한 이산화탄소 흡착능을 가지고 있으므로, 이를 이용할 경우, 연소 후 포집 공정에 적용되어 배기가스에 포함된 이산화탄소를 흡착하는데 사용될 수 있을 것으로 예측된다.

[0030] 따라서, 본 발명은 또 다른 관점에서, 상기 화학식 2로 표시되는 아미독심 미소공성 고분자를 이용하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 흡착 또는 포집 방법에 관한 것이다.

[0031] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시에에 국한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0032] **실시예 1. 미소공성 고분자의 합성**

[0033] 테트라플로오로테르프탈로니트릴(tetrafluoroterephthalonitrile) 2g(10mmol), 5,5',6,6'-테트라하이드록시(tetrahydroxy)-3,3,3'3'테트라메틸(tetramethyl-1,1'-스파이로비신덴(spirobisindane) 3.4g(10mmol) 및 무수 N,N-디메틸포마마이드(dimethylformamaide)(70ml)의 반응물을 준비하고, 65℃에서 반응물을 섞어주면서 포타슘 카보네이트(potassium carbonate) 4.15g를 첨가하여 72시간 동안 반응시켰다. 상기 수득한 반응물에 물 650ml을 첨가한 후, 필터하여 침전물을 얻었다.

[0034] 상기 수득한 침전물을 클로로포름(chloroform)(160ml)에 녹이고 메탄올(methanol)(500ml)을 첨가시켜 침전물을 얻었다. 상기 수득된 침전물을 침전-재결정화 하기 위해 테트라하이드로퓨란(tetrahdrofuhan)(200ml)에 녹이고, 아세톤-테트라하이드로퓨란(acetone-tetrahydrofuran)(600ml), 2:1 v/v를 첨가하였다.

[0035] 그리고 1,4-다이옥산(dioxane)(80ml), 아세톤(80ml), 물(100ml) 및 에탄올(50ml)을 차례로 각각 세척한 후, 진공 필터를 이용하여 침전물을 얻었다. 상기 수득한 침전물을 110℃ 오븐에 하루동안 말려, 노란색 가루의 미소공성 고분자를 얻을 수 있었다 (Yield: 64.8%, 3.5g)(도 1).

[0036] **실시예 2. 미소공성 고분자를 이용한 아미독심 미소공성 고분자의 합성**

[0037] 실시예 1에서 수득된 미소공성 고분자 0.6g을 테트라하이드로퓨란(tetrahdrofuhan)(40ml)에 넣고 65℃에서 섞어주면서 하이드록실아민(hydroxylamine)(6.0ml)을 첨가한 후, 반응온도 69℃에서 20시간 동안 반응시켰다. 상기 수득한 반응물에 에탄올(150ml)을 첨가하여 흰 침전물을 얻을 수 있었고, 얻은 침전물은 필터를 이용하여 걸러주었다. 상기 수득한 침전물을 110℃ 오븐에 3시간 동안 말려 흰 가루형태의 아미독심 미소공성 고분자를 얻을 수 있었다 (Yield: 96.7%,0.58g)(도 2).

[0038] **실시예 3. 미소공성 고분자와 아미독심 미소공성 고분자의 구조분석**

[0039] 실시예 1과 실시예 2를 통해 수득한 미소공성 고분자와 아미독심 미소공성 고분자는 FTIR spectra와 $^1$H NMR spectra를 이용하여 구조분석한 결과, 도 3에 나타난 바와 같이, 미소공성 고분자는 2239 $cm^{-1}$에서 질산기를 관찰할 수 있었고, 반면, 아미독심 미소공성 고분자는 3482 $cm^{-1}$와 3340 $cm^{-1}$에서 질산그룹의 안티심메트릭(antisymmetric)과 심메트릭(symmetric)이 각각 관찰되었다.

[0040] 또한, 아미독심 미소공성 고분자의 3175 $cm^{-1}$에서 O-H기, 1656 $cm^{-1}$와 914 $cm^{-1}$는 각각 C=N과 N-O기를 확인하였다. 따라서, 미소공성 고분자에 비해 아미독심 미소공성 고분자에서 많은 O-H기, C=N기 및 N-O기는 니트릴이 아미독심으로 변환됨을 보여준다. 이를 통해, 미소공성 고분자에 비해 아미독심 미소공성 고분자가 친이산화탄소

작용기인 질산기와 수산기를 많이 포함하고 있다는 것을 확인하였다.

[0041] $^{1}H$ NMR spectra를 이용하여 구조 분석한 결과, 아미독심기 일부분에서 5.81ppm(-$NH_2$)와, 9.44 ppm(-OH)가 관찰되었다. 이를 통해, 질산기가 아미독심기로 개질변경 되었다는 것을 알 수 있었다.

[0042] **실시예 4. 아미독심 미소공성 고분자의 비표면적**

[0043] 실시예 2에서 제조된 아미독심 미소공성 고분자의 비표면적을 확인하기 위하여 Brunauer-Emmett-Teller(BET), Lag,muir, SAmicro을 측정하였고, 아미독심 미소공성 고분자 비표면적의 증가율을 알기위해 실시예 1에서 제조된 미소공성 고분자를 함께 측정 하여 비교하였다.

[0044] 측정에 앞서 고분자는 5시간 이상 진공 조건 및 110℃에서 건조시켜 세공의 가스를 모두 제거하였다. 흡착 및 탈착 등온선은 Brunauer-Emmett-Teller(BET), Langmuir 및 공극 크기 및 공극 부피의 변수로서 추정될 수 있으며, 이 때, 미소공 비표면적은 t 방식을 통하여 결정되며, 이는 BET 등온선의 상대압력 0.01~0.1 범위 곡선에서의 기울기를 통해 추정하는 방식을 사용하였다.

[0045] 그 결과, 아미독심 미소공성 고분자는 531$m^2$ $g^{-1}$ (BET), 577$m^2$ $g^{-1}$ (Langmuir), 376$m^2$ $g^{-1}$ (미소공 비표면적)의 비표면적 특성을 보였다. 또한, 아미독심 미소공성 고분자의 공극 크기는 2.1nm, 총 공극 부피는 0.28$cm^3$ $g^{-1}$로 추정되었다.

[0046] **실시예 5. 아미독심 미소공성 고분자의 이산화탄소 흡착능**

[0047] 실시예 2에서 제조된 아미독심 미소공성 고분자의 이산화탄소 흡착능 을 확인하기 위하여 Micromeritics ASAP 2020를 이용하여 1 bar의 압력에서 이산화탄소 흡착-탈착 등온선을 273K, 298K에서 측정하였다. 흡착능 측정에 앞서 시료는 분당 1K의 가열 속도로 383K에서 5시간 동안 이상 진공 조건 (5X$10^{-3}$mmHg) 속에서 세공의 가스를 모두 제거시켰다.

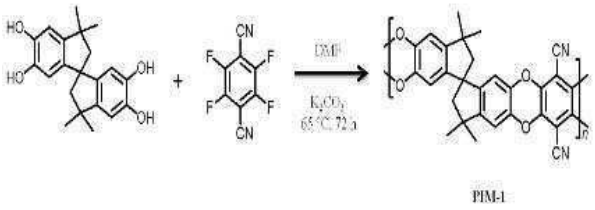
[0048] 그 결과, 도 5에 나타난 바와 같이 273K에서 미소공성 고분자는 111.4 mg $g^{-1}$, 아미독심 미소공성 고분자는 120.5 mg $g^{-1}$로 아미독심 미소공성 고분자가 미소공성 고분자에 비해 8% 더 많은 이산화탄소를 흡착 또는 포집하는 것을 확인할 수 있었다.

[0049] 또한, 298K에서 아미독심 미소공성 고분자는 72.4 mg $g^{-1}$, 미소공성 고분자는 62 mg $g^{-1}$로 아미독심 미소공성 고분자가 미소공성 고분자에 비해 17% 더 많이 이산화탄소를 흡착하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해, 아미독심 미소공성 고분자는 미소공성 고분자에 비해 이산화탄소 흡착능이 8~17% 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

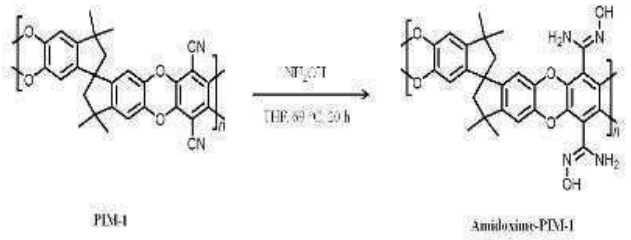
[0050] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

## 도면

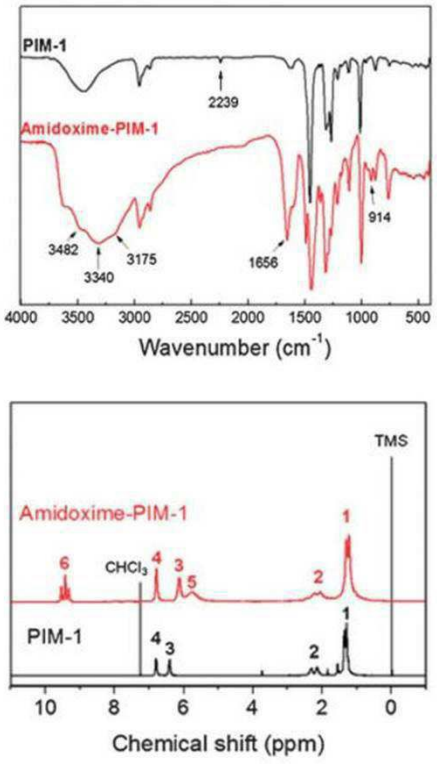
### 도면1



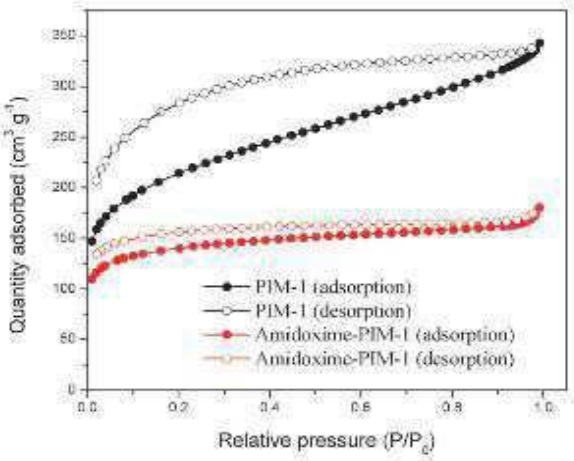

### 도면2



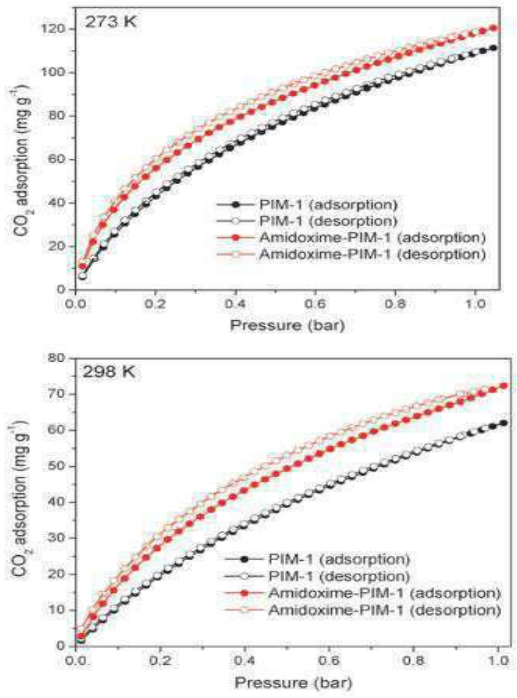

### 도면3



도면4


Quantity adsorbed (cm³ g⁻¹)
Relative pressure (P/P₀)
PIM-1 (adsorption)
PIM-1 (desorption)
Amidoxime-PIM-1 (adsorption)
Amidoxime-PIM-1 (desorption)

도면5


273 K
CO₂ adsorption (mg g⁻¹)
Pressure (bar)
PIM-1 (adsorption)
PIM-1 (desorption)
Amidoxime-PIM-1 (adsorption)
Amidoxime-PIM-1 (desorption)
298 K
CO₂ adsorption (mg g⁻¹)
Pressure (bar)
PIM-1 (adsorption)
PIM-1 (desorption)
Amidoxime-PIM-1 (adsorption)
Amidoxime-PIM-1 (desorption)