

COF(covalent organic frameworks)의 최신 연구동향 6

Applications of COFs

앞에서 언급했던 디자인 원칙들에 기초하여 다양한 기능을 가진 여러 가지 COF 물질들이 제조되었다. 화학적·물리적 물성을 조절할 수 있는 COF 물질들은 더 많은 응용성(가스 저장, 광전기, 촉매 등)을 가진 새로운 후보 물질이라 할 수 있다[1]. 여기서는 우선 가스 저장에 응용된 사례들을 살펴보자. 아래 표는 수소, 메탄, 이산화탄소 저장에 응용된 결과들을 정리한 것이다.

Table 2 Hydrogen, methane, and carbon dioxide uptakes of COFs

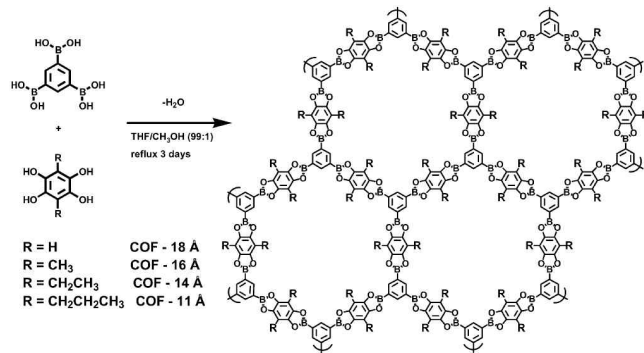
Material	BET surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (V _p , cm ³ g ⁻¹)	H ₂ uptake ^a (wt%)	CH ₄ uptake ^c (mg g ⁻¹)	CO ₂ uptake ^d (mg g ⁻¹)	Ref.
COF-1	750	0.30	1.48 ^b	40	230	133
COF-5	1670	1.07	3.58 ^b	89	870	133
COF-6	750	0.32	2.26 ^b	65	310	133
COF-8	1350	0.69	3.50 ^b	87	630	133
COF-10	1760	1.44	3.92 ^b	80	1010	133
COF-102	3620	1.55	7.24 ^b	187	1200	133
COF-103	3530	1.54	7.05 ^b	175	1190	133
COF-1	628	0.36	1.28 (1 bar)	—	—	99
COF-11Å	105	0.05	1.22 (1 bar)	—	—	49
COF-14Å	805	0.41	1.23 (1 bar)	—	—	49
COF-16Å	753	0.39	1.40 (1 bar)	—	—	49
COF-18Å	1263	0.69	1.55 (1 bar)	—	—	49
CTC-COF	1710	1.03	1.12 (1.05 bar)	—	—	97

^a H₂ uptake measured at 77 K. ^b H₂ uptake at saturation. ^c CH₄ uptake at 35 bar and 298 K. ^d CO₂ uptake at 55 bar and 298 K.

1. Hydrogen storage

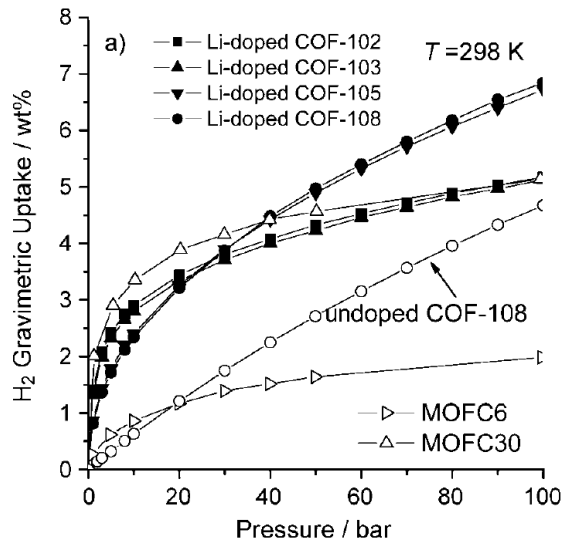
환경오염을 증가시키고 지구온난화를 초래하는 화석연료에 대한 사용을 줄이기 위한 노력 중에 하나로 높은 화학 에너지 밀도를 갖고 있으면서 연소 시 오염 물질을 방출하지 않는 깨끗한 에너지원인 수소에 대한 연구가 활발하다. 특히, 수소를 저장하는 것이 매우 중요한 이슈 중에 하나이며 자동차 연료로 사용하기 위해서도 필수적이라 할 수 있다. 많은 연구자들은 수소 저장을 위하여 다공성 물질들을 연구하였으며 여기서 논의 중인 COF 물질들을 이용한 수소 저장에 연구가 활발하다. 일반적으로 COF 물질은 큰 표면적을 가지고 있기 때문에 높은 수소 흡수(uptake) 능력을 가지고 있다. 위에 표에서 다양한 COF 물질들의 수소 흡수 능력 값들을 볼 수 있다. 예를 들어 2차원 COF들 중에서 BET 표면적이 1263 m²/g인 COF-18Å은 가장 높은 수소 흡수능(1.55 wt% at 1bar, 77K)을 보였다. 반면에 표면적이 105 m²/g인 COF-11Å은 수소 흡수능이 1.22 wt% (at 1bar, 77K)였다[2]. (다음 그림 참조) 3차원의 COF 구조는 더 높은 표면적과 낮은 밀도를 갖기 때문에 더 우수한 수소 저장능력을 가질 것으로 예상된다. 실제 3차원 COF-102는 7.24 wt% (~35bar, 77K)로 가장 높은 수소 흡수능을 보였다. 이 물질의 BET 표면적은 3520 m²/g였다[3].

미국 에너지부(DOE)는 2017년까지 작동 온도 -40~60°C, 최대압력 100기압 하에서 수소 저장 목표치를 5.5 wt%로 설정하였다. 그러나 지금까지 대부분의 수소 흡수 결과들은 77 K에서 측정된 것으로 실제 작동 온도와는 거리가 멀다.



Scheme 1. Synthesis of alkyl functionalized covalent organic frameworks (COFs) through condensation of benzene-1,3,5-triboric acid and 2,6-disubstituted-1,2,4,5-tetrahydroxybenzene in THF and methanol.

그럼에도 불구하고 COF system에 대한 이론적 연구 중에서 금속이 도핑된 COF는 273~298 K의 온도에서 목표치에 도달할 수 있을 것으로 예측한다. 특히, Li-doped COF-105와 COF-108은 298 K와 100 bar에서 수소 흡수 능력이 6.84와 6.73 wt%로 계산되었다[4]. 아래 그림은 위의 예측치를 보여주는 결과이다.



COF를 이용한 수소 저장에 대한 연구 결과들은 우수한 저장 능력을 보여주고 있지만 아직까지 실제 적용하는데 많은 어려움이 있으며 이를 극복하기 위한 많은 노력이 요구된다.

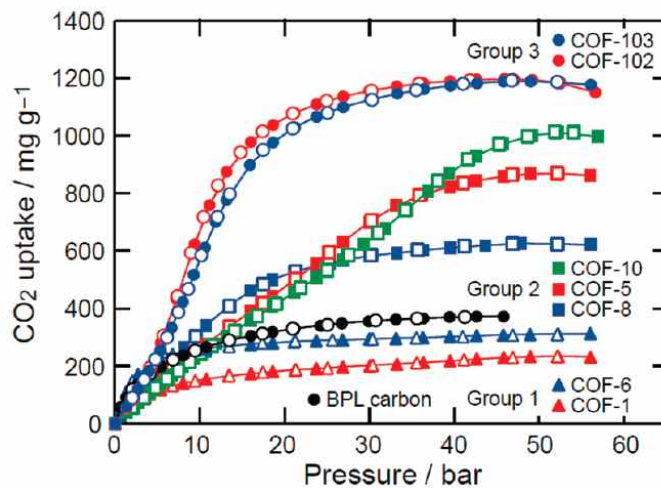
2. Methane storage

천연가스의 주성분인 메탄은 화석 연료에 비하여 양이 풍부하고 가격이 저렴하다. LNG 버스와 자동차들이 현재 운행 중에 있으나 더 효과적이고 안전한 저장 설비에 대한 연구가 필요하다. 미국 에너지부(DOE)의 메탄 저장을 위한 목표치는 298 K와 35 bar에서 180 cm³이다. 위에 표에 특정 COF 물질에서의 메탄 저장 능력이 정리되

어 있다[3]. 수소 저장 능력에서와 마찬가지로 3차원 COF 물질이 2차원 COF 물질에 비하여 메탄 저장 능력이 우수하였다. 예를 들어 298 K, 35 bar에서 3D COF-102 (187 mg/g)와 3D COF-103 (175 mg/g)의 저장 능력이 2D COF-5 (89 mg/g)보다 우수하였다. 이론적 연구들에 의하면 COF-102,103의 메탄 저장 능력이 100 bar에서 255, 260 v(STP)/v였다. 놀랍게도 Li 이온이 도핑된 COF들은 더 낮은 압력($P < 50$ bar)에서 저장 능력이 두 배로 증가하였다[5]. 현재까지 보고된 많은 COF 물질들이 미국 에너지부의 메탄 저장 목표치에 도달했음에도 불구하고 낮은 가격으로 더 쉽게 대용량을 합성할 수 있는 방법에 대한 노력들이 실제적인 응용을 위해 요구되고 있다.

3. Carbon dioxide storage

화석연료의 사용에 의한 이산화탄소 방출은 최근에 심각한 문제를 야기하고 있는 지구온난화의 주요한 원인이다. 따라서 효과적으로 이산화탄소를 포집해서 저장 또는 전환하는 연구는 매우 긴급하면서도 중요하다. 이산화탄소 저장에 대한 연구는 다공성 물질들(다공성 탄소, 실리카 및 MOF 등)을 이용하여 많은 연구가 진행되었다. 또한 저장 매체로써 다공성 COF에 대한 연구가 진행되고 있으며 최근 결과들이 위의 표에 정리되어 있다. 예를 들어 298 K, 55 bar에서 3차원 COF-102는 1200 mg/g의 저장 능력을 보였다[3]. 이 값은 MOF와 zeolite에 의해 값보다 더 높은 것이다.

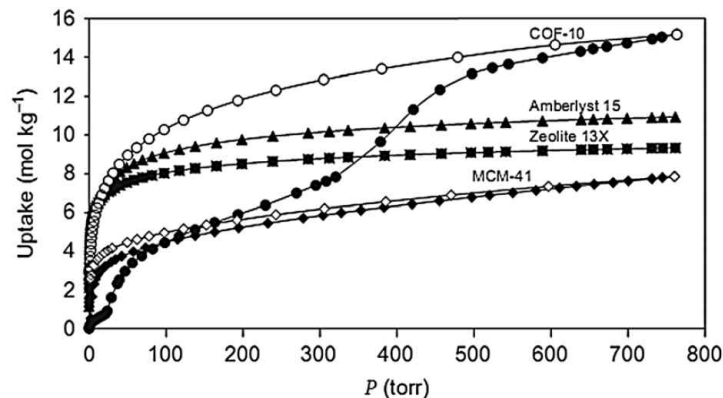


이론적 연구에 의하면 수소, 메탄 gas와 달리 이산화탄소의 흡수 능력은 전체 기공부피와 직접적으로 관련성이 있다. 위에 그림에서 알 수 있듯이 COF-102,103은 큰 기공부피를 가지기 때문에 높은 압력에서 다른 COF 물질들보다 더 많은 이산화탄소를 흡수한다. 리튬 이온이 도핑된 COF는 이산화탄소 저장 능력을 향상시키는데 매우 효과적이다[6]. Li-doped COF-102의 경우에는 298 K, 1 bar에서 COF-102의 이

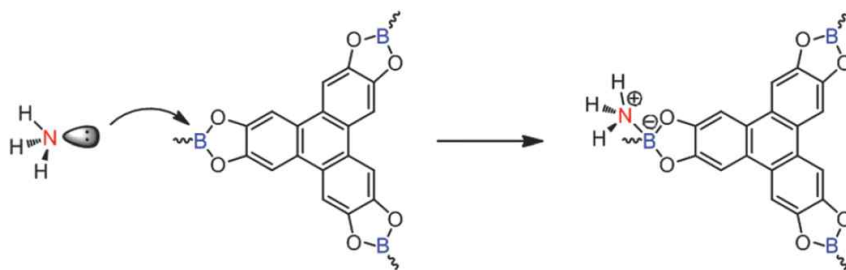
산화탄소 흡수능보다 여덟 배나 증가함을 알 수 있었다. 또한, MOF의 기공에 극성의 시아노기와 질소를 도입하면 이산화탄소 저장 능력이 상향됨이 보고되었다[7]. 이와 같은 극성 작용기를 COF의 기공에 도입한다면 이산화탄소 저장 능력을 향상시킬 수 있을 것이다.

4. Ammonia storage

질소 비료의 생산에서와 같이 암모니아는 산업 현장에서 널리 사용되고 있는 물질이다. 상업적 수송을 위해서는 압축된 액체 암모니아가 종종 필요하다. 그러나 액체 암모니아는 독성과 부식성 때문에 취급하기에 어려움이 있다. 따라서 흡착제 안에 효율적으로 암모니아를 저장하는 것이 이러한 어려움을 극복하는 실제적인 방법이다. Yaghi와 그 동료들은 다른 다공성 물질과 비교해서 아주 큰 암모니아를 저장할 수 있는 COF-10이라는 물질을 합성하였다[8]. 이 물질의 암모니아 저장 능력은 298 K, 1 bar에서 15 mol/kg으로 지금까지 보고된 다공성 물질들 중에서 제일 뛰어났다(아래 그림 참조, Amberlyst 15 = 11, Zeolite 13X = 9, MCM-41 = 7.9 mol/kg)



또한, 암모니아 탈착 후에 재흡수 능력이 약 4.5% 정도 감소하는 가역적인 흡·탈착 특성을 보여주었다. 이런 결과는 분자적으로 잘 정렬된 COF는 그 벽에 기능기를 포함하고 있어서 암모니아 분자와 같은 여러 가지 가스들과 반응하여 특정 가스를 저장할 수 있음을 보여준다. 실제 흡착될 때 COF-10의 높은 암모니아 저장 능력은 아래 그림처럼 NH₃-borane 배위결합의 형성에 의해 설명될 수 있다. COF에 존재하는 붕소는 Lewis 산이고 Lewis 염기인 암모니아와 배위결합에 의해 흡수되게 된다.



References

- [1] S.-Y. Ding and W. Wang, "Covalent Organic Frameworks (COFs): from Design to Applications," *Chem. Soc. Rev.*, 42, 548, 2013.
- [2] R. W. Tilford, S. J. Mugavero III, P. J. Pellechia, and J. J. Lavigne, "Tailoring Microporosity in Covalent Organic Frameworks," *Adv. Mater.*, 20, 2741, 2008.
- [3] Hiroyasu Furukawa and Omar M. Yaghi, "Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications," *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 8875, 2009.
- [4] D. Cao, J. Lan, W. Wang, and B. Smit, "Lithium-Doped 3D Covalent Organic Frameworks: High-Capacity Hydrogen Storage Materials," *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48, 4730, 2009.
- [5] J. Lan, D. Cao, and W. Wang, "High Uptakes of Methane in Li-Doped 3D Covalent Organic Frameworks," *Langmuir*, 26, 220, 2010.
- [6] J. Lan, D. Cao, W. Wang, and B. Smit, "Doping of Alkali, Alkaline-Earth, and Transition Metals in Covalent-Organic Frameworks for Enhancing CO₂ Capture by First-Principles Calculations and Molecular Simulations," *ACS Nano*, 4, 4225, 2010.
- [7] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O' Keeffe, and O. M. Yaghi, "Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties," *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 3875, 2009.
- [8] C. J. Doonan, D. J. Tranchemontagne, T. G. Glover, J. R. Hunt, and O. M. Yaghi, "Exceptional ammonia uptake by a covalent organic framework," *Nat. Chem.*, 2, 235, 2010.