(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0164835
(43) 공개일자 2022년12월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/26 (2006.01) *B01D 53/04* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) *B01J 20/32* (2006.01)
F24F 3/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/261 (2013.01)
B01D 53/04 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2021-0072544
(22) 출원일자 2021년06월04일
심사청구일자 2021년06월04일

(71) 출원인
한림대학교 산학협력단
강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)
주식회사 나노이노텍
서울특별시 구로구 디지털로26길 123 ,411호(구로동)
(72) 발명자
김승도
서울특별시 서초구 서초중앙로 200, 21동 1006호 (서초동, 삼풍아파트)
최성찬
경기도 성남시 분당구 내정로 186, 106동 1404호 (수내동, 파크타운)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김남혁

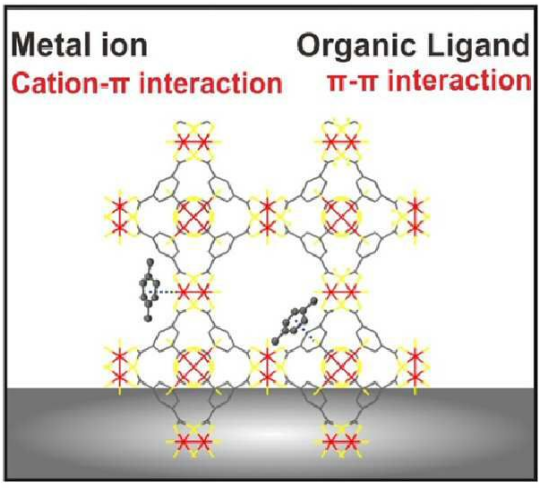
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 포집 및 휘발성 유기 화합물 흡수를 위한 구리 기반 배위 고분자 입자 표면 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 이산화탄소를 포집하고 및 휘발성 유기 화합물을 흡수하기 위한 구리 기반 배위 고분자 입자 표면 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 부직포 표면에 코팅된 구리 기반 배위 고분자 입자 표면을 포함하는 신규한 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도10



p-Xylene Capture Mechanism

(52) CPC특허분류
B01J 20/28028 (2013.01)
B01J 20/321 (2013.01)
B01J 20/3268 (2013.01)
F24F 3/1411 (2021.01)
B01D 2257/504 (2013.01)
B01D 2257/708 (2013.01)
(72) 발명자
조성갑
강원도 춘천시 동내면 학곡서1길 19, 301동 404호 (신아아파트)
김의건
서울특별시 동대문구 휘경로 60, 106동 1005호(휘경동, 휘경에스케이뷰)
조성락
서울특별시 강동구 양재대로 1650, 107동 601호(명일동, 래미안 솔베뉴)
최용찬
서울특별시 송파구 삼학사로9길 25-1, 402호(삼전동, 동원빌라)
강은실
강원도 원주시 남원로527번길 61, 102동 201호(명륜동, 단구아파트)
윤소영
강원도 춘천시 옥천길40번길 36, 303호(옥천동, 석양힐빌라)
레티감반
강원도 춘천시 한림대학길 1, 중개의과학연구원 3층 301호 (옥천동, 한림대학교)

명 세 서

청구범위

청구항 1

구리 기반 배위 고분자 입자가 표면에 코팅된 부직포 섬유를 포함하는 기체 흡착제.

청구항 2

제1항에 있어서,

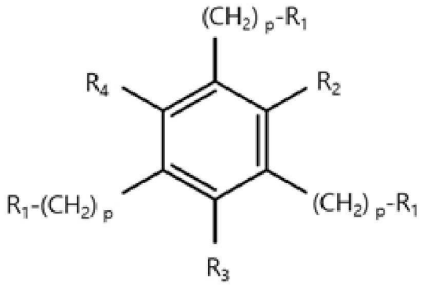
상기 구리 기반 배위 고분자 입자는 1 또는 4개의 방향족 고리를 갖는 리간드를 포함하는 것인, 흡착제.

청구항 3

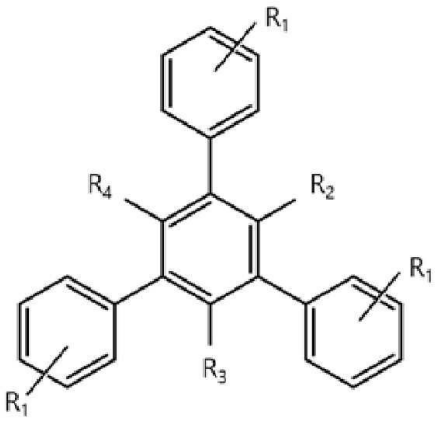
제2항에 있어서,

상기 리간드는 하기 화학식 1 내지 2로 표시되는 것에서 선택된 어느 하나 이상인, 흡착제:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 내지 2에서,

R_1은 -F, -Cl, -Br, -I, $-S^-$, $-O^-$, $-NO_2$, -CN, $-SO_3^-$, $-COO^-$ 또는 $-COCl^-$이고;

R_2 내지 R_4는 서로 독립적으로 -H, $-CH_3$ 또는 $-C_2H_5$이고;

p는 0 내지 3이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 부직포 섬유는 녹는점이 115℃ 이상인 것인, 흡착제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 부직포 섬유는 축합폴리머 소재인, 흡착제.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 기체는 휘발성 유기 화합물 및 이산화탄소에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것인, 흡착제.

청구항 7

구리 기반 배위 고분자 입자를 포함하는 용액에 부직포 섬유를 담그는 단계;

115℃ 내지 140℃에서 4시간 내지 12시간동안 처리하는 단계; 및

세척 및 건조하는 단계;를 포함하는, 기체 흡착제 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 구리 기반 배위 고분자 입자는 1 또는 4개의 방향족 고리를 갖는 리간드를 포함하는 것인, 흡착제 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 기체는 휘발성 유기 화합물 및 이산화탄소에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것인, 흡착제 제조방법.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된, 흡착제.

청구항 11

제1항 내지 제6항 및 제10항 중 어느 한 항의 흡착제를 포함하는 공기청정기.

청구항 12

제1항 내지 제6항 및 제10항 중 어느 한 항의 흡착제를 포함하는 공기조화기.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이산화탄소를 포집하고 및 휘발성 유기 화합물을 흡수하기 위한 구리 기반 배위 고분자 입자 표면 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 부직포 표면에 코팅된 구리 기반 배위 고분자 입자 표면을 포함하는 신규한 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 환경 오염으로 인하여 공기질에 대한 관심이 높아지고 있지만, 현재 이산화탄소와 휘발성 유기 화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)를 효과적으로 처리할 수 있는 기능을 가진 필터 또는 장치가 부족하여, 상기 기능을 가진 청정기 개발이 절실하다.

[0003] 이를 해결하기 위한 소재 중, 부직포 섬유는 무작위로 쌓인 섬유에 의해 형성된 굴곡 진 채널이 여과 증가에 유리하기 때문에 상업적인 공기 여과 기질로 널리 사용되나, 단일 소재인 한계를 가지고, 구리 기반의 배위 고분자 입자는 흡착제 재료로 사용될 수 있으나, 분말 형태인 관계로 오염 물질이 포함된 기체에 적용하기 어려운 문제를 가지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2014-0035354호

(특허문헌 0002) 미국특허 US9,433,919B2호

(특허문헌 0003) PCT WO2012/131483A1호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 안정적으로 이산화탄소를 포집하고 및 휘발성 유기 화합물을 흡수하기 위한 구리 기반 배위 고분자 입자 표면 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제들은 이상에서 언급된 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

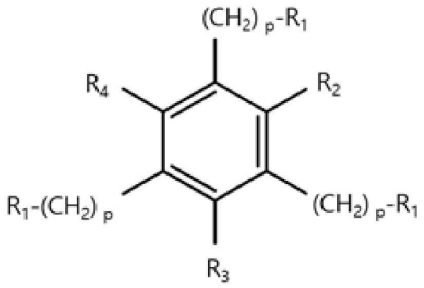
과제의 해결 수단

[0007] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면 구리 기반 배위 고분자 입자가 표면에 코팅된 부직포 섬유를 포함하는 기체 흡착제가 제공된다.

[0008] 또한 본 발명에서, 상기 구리 기반 배위 고분자 입자는 1 또는 4개의 방향족 고리를 갖는 리간드를 포함하는 것일 수 있다.

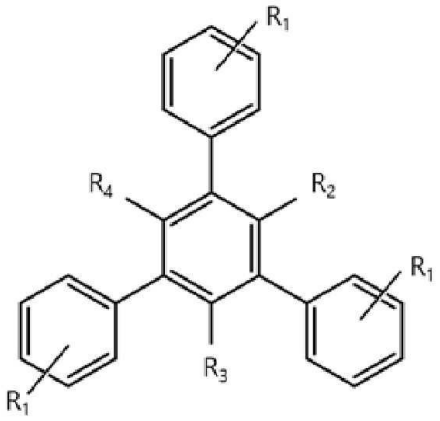
[0009] 또한 본 발명에서, 상기 리간드는 하기 화학식 1 내지 2로 표시되는 것에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다:

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] [화학식 2]



[0013]

[0014] 상기 화학식 1 내지 2에서, R_1은 -F, -Cl, -Br, -I, $-S^-$, $-O^-$, $-NO_2$, -CN, $-SO_3^-$ $-COO^-$ 또는 $-COCl^-$이고; R_2 내지 R_4는 서로 독립적으로 -H, $-CH_3$ 또는 $-C_2H_5$이고; p는 0 내지 3이다.

[0015] 또한 본 발명에서, 상기 부직포 섬유는 녹는점이 115℃ 이상인 것일 수 있다.

[0016] 또한 본 발명에서, 상기 부직포 섬유는 축합폴리머 소재일 수 있다.

[0017] 또한 본 발명에서, 상기 기체는 휘발성 유기 화합물 및 이산화탄소에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 구리 기반 배위 고분자 입자를 포함하는 용액에 부직포 섬유를 담그는 단계; 115℃ 내지 140℃에서 4시간 내지 12시간동안 처리하는 단계; 및 세척 및 건조하는 단계;를 포함하는, 기체 흡착제 제조방법을 제공할 수 있다.

[0019] 또한 본 발명에서, 상기 구리 기반 배위 고분자 입자는 1 또는 4개의 방향족 고리를 갖는 리간드를 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 또한 본 발명에서, 상기 기체는 휘발성 유기 화합물 및 이산화탄소에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 본 발명의 방법에 의해 제조된, 흡착제를 제공하는 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 본 발명의 흡착제를 포함하는 공기청정기를 제공하는 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 본 발명의 흡착제를 포함하는 공기조화기를 제공하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명은 이산화탄소를 포집하고 및 휘발성 유기 화합물을 흡수하기 위한 구리 기반 배위 고분자 입자 표면을 제공하여 효과적으로 이산화탄소 및 휘발성 유기 화합물을 제거할 수 있다.

[0025] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급된 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 구리 기반 배위 고분자 입자(Cu-CPP)로 데코레이트된 부직포 섬유(NWF) 표면을 정상 소재 성장 방법(in situ growth method)에 의해 합성되는 것을 나타낸 것이다.

도 2는 Cu-CPP 코팅을 하기 전 부직포 섬유의 표면 형태를 주사 전자 현미경(SEM)으로 확인한 것이다.

도 3은 Cu-CPP 코팅을 한 후 부직포 섬유의 표면 형태를 주사 전자 현미경으로 확인한 것이다.

도 4는 Cu-CPP 코팅을 한 후 Cu-CPP/NWF의 에너지 분산 스펙트럼 매핑을 실시한 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 Cu-CPP 코팅을 한 후 Cu-CPP/NWF 구조의 결정도를 추가로 평가하고 부직포 섬유에서 Cu-CPP의 존재를 확인하기 위하여, X-선 회절(XRD) 분석을 실시한 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 BET 표면적의 변화에 따른 질소 기체 흡수 능력을 평가를 실시한 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 Cu-CPP/NWF의 p-자일렌 흡착 효율을 확인하기 위한 장비를 나타낸 모식도이다.

도 8은 Cu-CPP/NWF의 p-자일렌 흡착 효율을 확인한 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 Cu-CPP/NWF의 p-자일렌 흡착 효율을 확인한 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 Cu-CPP의 p-자일렌 흡착 메커니즘을 모식도로 나타낸 것이다.

도 11은 BET 표면적의 변화에 따른 이산화탄소 기체 흡수 능력을 평가한 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 Cu-CPP의 이산화탄소 흡착 메커니즘을 모식도로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 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. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0028]

[0029] 본 발명에서, 용어 “구리 기반 배위 고분자 입자(Cu-based coordination polymer particles; Cu-CPP)”는 유기 리간드에 배위된 구리 이온 또는 클러스터로 구성된 화합물을 총칭하는 것으로, 루이스 산으로 작용하는 구리 이온과 루이스 염기로 작용하는 유기 화합물 간 형성하는 다양한 구조에 따라 상이한 기질 선택성 및 효율성을 보이는 이종 촉매로 사용될 수 있다.

[0030] 본 발명에서, 용어 “휘발성 유기 화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)”은 증기압이 높아 대기 중으로 쉽게 증발되는 액체 또는 기체상 유기화합물의 총칭으로, 광화학 스모그를 유발할 뿐 아니라 발암성 물질이고, 지구온난화의 원인 물질이므로 국가마다 배출을 줄이기 위해 정책적으로 관리하고 있는 것이다.

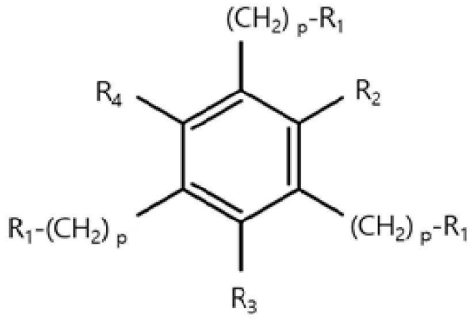
[0031]

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따라, 구리 기반 배위 고분자 입자가 표면에 코팅된 부직포 섬유를 포함하는 기체 흡착제가 제공된다.

[0033] 본 발명에서, 상기 구리 기반 배위 고분자 입자는 1 또는 4개의 방향족 고리를 갖는 리간드를 포함하는 것일 수 있다.

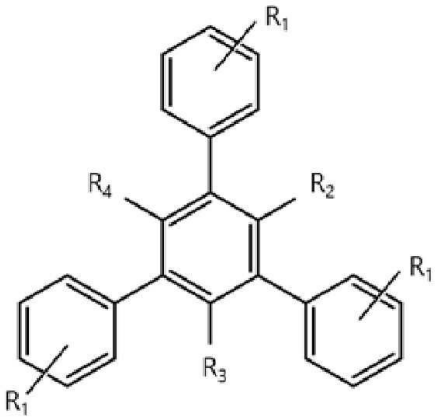
[0034] 본 발명에서, 상기 리간드는 하기 화학식 1 내지 2로 표시되는 것에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다:

[0035] [화학식 1]



[0036]

[0037] [화학식 2]

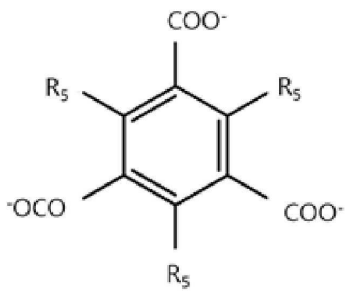


[0038]

[0039] 단, 상기 화학식 1 내지 2에서, R_1은 루이스 염기로 기능할 수 있는 원소 또는 이온이면 제한없이 포함될 수 있으나, 바람직하게는 -F, -Cl, -Br, -I, $-S^-$, $-O^-$, $-NO_2$, -CN, $-SO_3^-$ $-COO^-$ 또는 $-COCl^-$이고; R_2 내지 R_4는 서로 독립적으로 -H, $-CH_3$ 또는 $-C_2H_5$이고; p는 0 내지 3일 수 있다. 상기 화학식 1 내지 2를 포함하는 구리 기반 배위 고분자 입자는 노드의 연결 중심으로서 휘발성 유기 화합물의 방향족과 구리 금속 사이의 양이온-π 상호 작용 및 휘발성 유기 화합물의 방향족과 상기 화학식 1 내지 2 사이의 π-π 상호 작용을 통하여 상기 휘발성 유기 화합물을 흡착할 수 있는 기하학적인 구조를 제공할 수 있다. 또한, 상기 화학식 1 내지 2를 포함하는 구리 기반 배위 고분자 입자는 패들휠 구조를 통하여, 불포화된 구리 이온 중심을 제공하여 이산화탄소와 정전기 상호 작용을 통해 이산화탄소의 사중극성 모멘트를 크게 유도하고, 이산화탄소를 선택적으로 포획할 수 있는 크기의 공동을 형성할 수 있다.

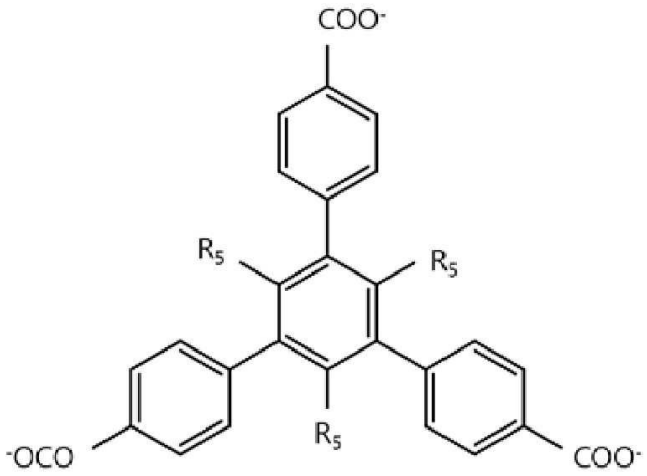
[0040] 본 발명에서, 상기 리간드는 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 것일 수 있다:

[0041] [화학식 3]



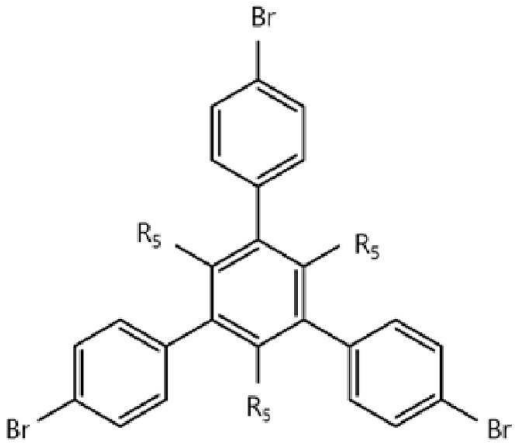
[0042]

[0043] [화학식 4]



[0044]

[0045] [화학식 5]



[0046]

[0047] 단, 상기 화학식 3 내지 5에서, R_5는 -H 또는 $-CH_3$이다.

[0048] 본 발명에서, 상기 리간드는 트라이메스산(benzene-1,3,5-tricarboxylic acid; Trimesic acid), 1,3,5-트리스(브로모메틸)-2,4,6-트리메틸벤젠(1,3,5-Tris(bromomethyl)-2,4,6-trimethylbenzene; $C_{12}H_{15}Br_3$) 및 1,3,5-트리스(4-카르복시페닐)벤젠(1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzene; H_3BTB)에서 선택된 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

[0049] 본 발명에서, 상기 부직포 섬유는 녹는점이 115℃ 이상인 것일 수 있다. 상기 부직포 섬유의 녹는점이 115℃ 미만일 경우, 상기 구리 기반 배위 고분자 입자가 상기 부직포 표면에 코팅되는 과정에서 변성이 일어날 수 있다.

[0050] 본 발명에서, 상기 부직포 섬유는 축합폴리머 소재일 수 있고, 바람직하게는 폴리에스테르 및 폴리아미드에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다. 모노머의 축합중합에 의해 제조된 상기 축합폴리머는 모노머의 첨가중합에 의해 제조된 폴리머에 비해 내열성이 높은 효과를 가져 안정적으로 흡착제의 표면 구조를 제공할 수 있다.

[0051] 본 발명에서, 상기 기체는 휘발성 유기 화합물 및 이산화탄소에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는 상기 휘발성 유기 화합물은 방향족 화합물(aromatic compounds)일 수 있다.

[0052] 본 발명에서, 휘발성 유기 화합물은 벤젠, 에틸렌글리콜, 포름알데히드, 메틸렌클로라이드, 테트라클로로에틸렌, 톨루엔, 자일렌 및 1,3-부타디엔에서 선택된 어느 하나 이상인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는 p-자일렌(p-Xylene)일 수 있다. 상기 휘발성 유기 화합물 및 이산화탄소는 본 발명의 구리 기반 배위 고분자 입자 표면에 포획 또는 흡수되어 공기의 질을 향상시킬 수 있다.

[0053]

[0054] 본 발명의 다른 일 실시예에 따라, 구리 기반 배위 고분자 입자를 포함하는 용액에 부직포 섬유를 담그는 단계; 115℃ 내지 140℃에서 4시간 내지 12시간 동안 처리하는 단계; 및 세척 및 건조하는 단계;를 포함하는, 흡착제 제조방법이 제공될 수 있다. 상기 처리하는 단계에서, 처리 온도가 115℃ 미만일 경우 반응이 충분히 일어나지 않을 수 있고, 140℃ 이상일 경우 상기 구리 기반 배위 고분자 입자가 고르게 분포되지 않아 표면적이 극대화되지 않을 수 있다. 또한, 상기 처리하는 단계에서, 처리 시간이 4시간 미만일 경우 반응이 충분히 일어나지 않을 수 있고, 12시간 이상일 경우 상기 구리 기반 배위 고분자 입자의 표면적이 극대화되지 않을 수 있다.

[0055] 본 발명에서, 상기 구리 기반 배위 고분자 입자는 1 또는 4개의 방향족 고리를 갖는 리간드를 포함하는 것일 수 있다.

[0056] 본 발명에서 상기 구리 기반 배위 고분자 입자는 앞서 기술한 화학식 1 내지 2에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있고, 바람직하게는 앞서 기술한 화학식 3 내지 5에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.

[0057] 본 발명에서, 상기 부직포 섬유는 녹는점이 115℃ 이상인 것일 수 있다. 상기 부직포 섬유의 녹는점이 115℃ 미만일 경우, 구리 기반 배위 고분자 입자가 상기 부직포 표면에 코팅되기 위하여 상기 처리되는 과정에서 변성이 일어날 수 있다.

[0058] 본 발명에서, 상기 기체는 휘발성 유기 화합물 및 이산화탄소에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0059] 본 발명에서, 생략된 나머지 기재들은 앞서 기재된 구리 기반 배위 고분자 입자가 표면에 코팅된 부직포 섬유를 포함하는 흡착제와 마찬가지로 해석될 수 있다.

[0060]

[0061] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따라, 본 발명의 방법에 의해 제조된 흡착제가 제공될 수 있다.

[0062]

[0063] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따라, 본 발명의 흡착제를 포함하는 여과막, 여과기, 공기청정기, 에어컨, 공기조화기 등이 제공될 수 있다.

[0064]

[0065] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하나 하기 실시예에 의해 본 발명이 제한되지 아니함은 자명하다.

[0066]

[0067] **제조예 1**

[0068] 도 1을 참조하여, 구리 기반 배위 고분자 입자(Cu-CPP)로 데코레이트된 부직포 섬유(NWF) 표면을 정상 소재 성장 방법(in situ growth method)에 의해 합성되었다. 구체적으로는 2.18g의 $Cu(NO_3)_2.3H_2O$를 60mL의 수용액에 용해시킨 다음 유기 리간드로 트라이메스산(Trimesic acid) 1.05g을 포함하는 60mL의 에탄올 용액을 부었다. 혼합 용액을 4분 동안 볼텍싱하고, 흔들고, 초음파 처리하였다. 다음으로 길이 16cm, 너비 12cm의 깨끗한 부직포 섬유(NWF)를 용액에 완전히 담그어 구리 기반 배위 고분자 입자(Cu-CPP)가 로드되어 담금 피막법(dip-coating method)을 준비하였다. 상기 부직포 섬유에서 Cu-CPP의 성장은 열수 합성 오토클레이브 반응기를 사용하여 120℃, 6시간 동안 수행되었다. 완료 후 최종 생성물인 Cu-CPP/NWF를 에탄올로 여러 번 세척하여 잔류 반응물을 제거하고 실온에서 진공 건조하였다.

[0069] 도 1에서 나타난 바와 같이, 흰색의 부직포 섬유(NWF) 표면에 구리 기반 배위 고분자 입자(Cu-CPP)가 형성되어 밝은 파란색으로 변화된 것(Cu-CPP/NWF)을 확인하였다.

[0070]

[0071] **제조예 2**

[0072] 제조예 2의 구리 기반 배위 고분자 입자(Cu-CPP) 표면을 제조하기 위하여, 상기 제조예 1의 정상 소재 성장 방법을 사용하되, 부직포 섬유 소재로 폴리아미드를 사용하였다.

[0073]

[0074] **제조예 3**

[0075] 제조예 3의 구리 기반 배위 고분자 입자(Cu-CPP) 표면을 제조하기 위하여, 상기 제조예 1의 정상 소재 성장 방법을 사용하되, 부직포 섬유 소재로 폴리카보네이트를 사용하였다.

[0076]

[0077] **제조예 4**

[0078] 제조예 4의 구리 기반 배위 고분자 입자(Cu-CPP) 표면을 제조하기 위하여, 상기 제조예 1의 정상 소재 성장 방법을 사용하되, 1,3,5-트리스(브로모메틸)-2,4,6-트리메틸벤젠(1,3,5-Tris(bromomethyl)-2,4,6-trimethylbenzene; $C_{12}H_{15}Br_3$)을 사용하여 Cu-CPP를 제조하였다.

[0079]

[0080] **제조예 5**

[0081] 제조예 5의 구리 기반 배위 고분자 입자(Cu-CPP) 표면을 제조하기 위하여, 상기 제조예 1의 정상 소재 성장 방법을 사용하되, 1,3,5-트리스(4-카르복시페닐)벤젠(1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzene; H_3BTB)을 사용하여 Cu-CPP를 제조하였다.

[0082]

[0083] **비교예 1**

[0084] 비교예 1의 구리 기반 배위 고분자 입자(Cu-CPP) 표면을 제조하기 위하여, 상기 제조예 1의 정상 소재 성장 방법을 사용하되, 부직포 섬유 소재로 폴리에틸렌을 사용하였고, 오토클레이브 반응기에서 105℃, 6시간 동안 Cu-CPP를 성장시켰다.

[0085]

[0086] **비교예 2**

[0087] 비교예 2의 구리 기반 배위 고분자 입자(Cu-CPP) 표면을 제조하기 위하여, 상기 제조예 1의 정상 소재 성장 방법을 사용하되, 부직포 섬유 소재로 폴리프로필렌을 사용하였고, 오토클레이브 반응기에서 105℃, 6시간 동안 Cu-CPP를 성장시켰다.

[0088]

[0089] **비교예 3**

[0090] 비교예 3의 구리 기반 배위 고분자 입자(Cu-CPP) 표면을 제조하기 위하여, 상기 제조예 1의 정상 소재 성장 방법을 사용하되, 오토클레이브 반응기에서 120℃, 3시간 동안 Cu-CPP를 성장시켰다.

[0091]

[0092] **비교예 4**

[0093] 비교예 4의 구리 기반 배위 고분자 입자(Cu-CPP) 표면을 제조하기 위하여, 상기 제조예 1의 정상 소재 성장 방법을 사용하되, 오토클레이브 반응기에서 120℃, 20시간 동안 Cu-CPP를 성장시켰다.

[0094]

[0095] **비교예 5**

[0096] 비교예 5의 구리 기반 배위 고분자 입자(Cu-CPP) 표면을 제조하기 위하여, 상기 제조예 1의 정상 소재 성장 방법을 사용하되, 오토클레이브 반응기에서 160℃에서 6시간동안 Cu-CPP를 성장시켰다.

[0097]

[0098] **비교예 6**

[0099] 비교예 6의 구리 기반 배위 고분자 입자(Cu-CPP) 표면을 제조하기 위하여, 상기 제조예 1의 정상 소재 성장 방법을 사용하되, 유기 리간드로 4,4′-옥시비스벤조산(oxybis benzoic acid; H_2Oba)을 사용하여 Cu-CPP를 제조하였다.

[0100]

[0101] **비교예 7**

[0102] 비교예 7의 구리 기반 배위 고분자 입자(Cu-CPP) 표면을 제조하기 위하여, 상기 제조예 1의 정상 소재 성장 방법을 사용하되, 유기 리간드로 2,5-디히드록시테레프탈산(2,5-dihydroxyterephthalic acid; dhtp)을 사용하여 Cu-CPP를 제조하였다.

[0103]

[0104] **비교예 8**

[0105] 비교예 8의 구리 기반 배위 고분자 입자(Cu-CPP) 표면을 제조하기 위하여, 상기 제조예 1의 정상 소재 성장 방법을 사용하되, 유기 리간드로 푸마릭산을 사용하여 Cu-CPP를 제조하였다.

[0106]

[0107] **비교예 9**

[0108] 비교예 9의 구리 기반 배위 고분자 입자(Cu-CPP) 표면을 제조하기 위하여, 상기 제조예 1의 정상 소재 성장 방법을 사용하되, 유기 리간드로 프로페인다이온산을 사용하여 Cu-CPP를 제조하였다.

[0109]

[0110] **실험예 1**

[0111] 상기 제조예 1 내지 5, 비교예 1 내지 9 및 활성탄의 흡착 능력을 비교하기 위하여, 브루나우어-에멋-텔러 표면적(Brunauer-Emmett-Teller Surface Area; BET 표면적; SBET), 공극 부피(VBJH) 및 평균 공극 지름을 측정하여 하기 표 1 내지 3에 나타내었다.

[0112]

표 1

[0113]

항목	제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5
유기 리간드	트라이메스산	트라이메스산	트라이메스산	$C_{12}H_{15}Br_3$	H_3BTB
부직포 섬유 소재	폴리에스테르	폴리아미드	폴리카보네이트	폴리에스테르	폴리에스테르
성장 조건	120℃, 6시간	120℃, 6시간	120℃, 6시간	120℃, 6시간	120℃, 6시간
SBET(m^2/g)	1318.1	1316.1	1185.0	1063.4	912.3
VBJH(cm^3/g)	0.53	0.40	0.43	0.48	0.46
평균 공극 지름(Å)	16.14	17.22	14.67	12.44	13.42

표 2

[0114]

항목	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
유기 리간드	트라이메스산	트라이메스산	트라이메스산	트라이메스산	트라이메스산
부직포 섬유 소재	폴리에틸렌	폴리프로필렌	폴리에스테르	폴리에스테르	폴리에스테르
성장 조건	105℃, 6시간	105℃, 6시간	120℃, 3시간	120℃, 20시간	160℃, 6시간
SBET(m^2/g)	631.50	764.1	445.0	715.9	1042.8
VBJH(cm^3/g)	0.31	0.35	0.21	0.30	0.39
평균 공극 지름(Å)	11.21	10.61	11.25	11.56	11.41

표 3

[0115]

항목	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	활성탄
유기 리간드	H_2OBa	dhtp	푸마릭산	프로페인다이온산	-
부직포 섬유 소재	폴리에스테르	폴리에스테르	폴리에스테르	폴리에스테르	-
성장 조건	120℃, 6시간	120℃, 6시간	120℃, 6시간	120℃, 6시간	-
SBET(m^2/g)	448.8	408.5	306.8	416.2	526.80
VBJH(cm^3/g)	0.41	0.49	0.37	0.43	0.29
평균 공극 지름(Å)	6.74	8.50	4.57	5.65	22.25

[0116] 상기 표 1 내지 3에서 나타난 바와 같이, 제조예 1 내지 5의 BET 표면적(SBET)은 900m^2/g 이상, 기공 부피(VBJH)는 0.4cm^2/g 이상으로, 이는 비교예 1 내지 9 및 활성탄의 BET 표면적 및 기공 부피에 비해 높은 경향성을 보이며, 제조예 1 내지 5의 평균 공극 지름 역시 12Å 이상으로, 비교예 1 내지 9에 비하여 현저히 높은 수치인 바, 트라이메스산 또는 dhtp 유기 리간드를 사용하여 Cu-CPP를 제조한 후 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리카보네이트 또는 폴리페닐렌옥사이드 소재의 부직포 섬유 소재에 120℃, 6시간 성장시킨 구리 표면의 경우, 표면 특성이 뛰어난 효과를 확인할 수 있었다.

[0117]

[0118] **실험예 2**

[0119] 실시예 1에 따라 Cu-CPP 코팅을 하기 전 부직포 섬유(NWF)의 표면 형태를 주사 전자 현미경(SEM)으로 확인하여 도 2와 같이 나타내었고, Cu-CPP 코팅을 한 후 부직포 섬유(NWF)의 표면 형태를 주사 전자 현미경(SEM)으로 확인하여 도 3과 같이 나타내었다.

[0120] 도 2에 나타난 것처럼, Cu-CPP 코팅 전 부직포 섬유의 경우 깨끗하고 매끄러운 표면과 물결 모양의 채널을 나타내었고, 도 3에 나타난 것처럼, 실시예 1에 따라 Cu-CPP 코팅을 한 후 결과물에서는 Cu-CPP 마이크로 결정의 외관이 명확하게 감지되었다. 상기 Cu-CPP 결정은 부직포 섬유(NWF)를 조밀하게 덮고 있으며 개별적으로 8면체 토폴로지를 사용하여 직경이 약 12㎛ 정도로 나타났다.

[0121]

[0122] **실험예 3**

[0123] 실시예 1에 따라 Cu-CPP 코팅을 한 후 Cu-CPP/NWF의 에너지 분산 스펙트럼 (energy-dispersive spectrum; EDS) 매핑을 실시하여 도 4와 같이 나타내었다.

[0124] 도 4에 나타난 것처럼, 부직포 섬유를 형성하는 주요 원소인 탄소와 산소 피크가 표시되었고 구리 피크 역시 표시되어, 상기 Cu-CPP/NWF를 구성하는 모든 원소가 필터의 전체 표면에 균일하게 분포된 것으로 나타난 바, Cu-CPP가 부직포 섬유에서 성공적으로 성장한 것을 확인할 수 있었다.

[0125]

[0126] **실험예 4**

[0127] 실시예 1에 따라 Cu-CPP 코팅을 한 후 Cu-CPP/NWF 구조의 결정도를 추가로 평가하고 부직포 섬유에서 Cu-CPP의 존재를 확인하기 위하여, X-선 회절(XRD) 분석을 실시한 결과를 도 5에 나타내었다.

[0128] 도 5에서 나타난 바와 같이. Cu-CPP에 의한 2Θ = 6.7°, 9.5°, 11.6°, 13.4°, 14.6°, 17.3°, 18.9°, 25.8° 및 29.2° 에서 회절 피크가 나타난 바, 부직포 섬유 필터에서 결정질 Cu-CPP가 성공적으로 성장한 것을 확인하였다.

[0129]

[0130] **실험예 5**

[0131] BET 표면적의 변화에 따른 질소 기체 흡수 능력을 평가하였다. 구체적으로는 제조예 1에 따른 Cu-CPP/NWF(또는

Cu-CPP 마이크로 결정) 및 비교예 3에 따른 Cu-CPP/NWF 및 구리 코팅되지 않은 부직포 섬유 각각의 질소 기체 흡수 등온선을 측정하여 도 6에 나타내었다.

[0132] 도 6에 나타난 바와 같이, 제조예 1과 같이 BET 표면적이 약 1,318m^2/g인 경우, 비교예 1과 같이 BET 표면적이 약 445m^2/g인 경우에 비하여 3배 정도의 질소 기체 흡수 능력을 가지는 바, BET 표면적이 큰 경우 Cu-CPP/NWF의 필터 기능이 큰 것을 확인할 수 있었다.

[0133]

[0134] **실험예 6**

[0135] Cu-CPP/NWF의 p-자일렌 흡착 효율을 확인하기 위하여 도 7과 같이 유동 흡착 장비를 사용하여 검사하였다. 구체적으로는, 유량조절기를 사용하여 p-자일렌 오염물질(서울 특수 가스 Co., Ltd.)의 농도를 4ppm/분으로 조정하였다. 공기와 상기 p-자일렌과 같은 휘발성 유기 화합물(VOCs)의 혼합물은 총 유속이 50mL/분으로 인라인 스테틱 믹서(inline static mixer)로 운반되었다. 관형 흐름조(Plug Flow Reactor; PFR) (390x90x40mm^3, 대한민국 Chemre)는 흡수제로 사용된 Cu-CPP/NWF 필터를 포장하는 데 사용되었다. 상기 Cu-CPP/NWF 필터는 제조예 1에 의해 제조된 것을 사용하였고, 실험 조건은 25℃(298K), RH = 0%에서 수행되었다. 대조구로는 부직포 섬유(NWF)를 사용하여 흡수된 p-자일렌의 양을 GC/MS로 측정하여 도 8 및 도 9에 나타내었다.

[0136] 도 8 및 도 9에 나타난 바와 같이, 대조구로 사용된 부직포 섬유(NWF)는 흡수 능력이 없는데 비하여, Cu-CPP/NWF 필터는 350분 동안 최대 100% p-자일렌을 흡수하여, 발암성 휘발성 유기 화합물을 오염 제거를 위한 고효율 및 친환경 공정에 활용할 수 있음을 확인하였다.

[0137]

[0138] **실험예 7**

[0139] 도 10은 Cu-CPP가 p-자일렌을 흡착하는 메커니즘을 나타낸 것이다. 구리 양이온으로 구성된 Cu-CPP는 노드의 연결 중심으로서 p-자일렌의 방향족과 금속 사이의 양이온-π 상호 작용을 통해 흡착할 수 있으므로, 본 발명의 Cu-CPP는 휘발성 유기 화합물 오염 물질 흡착 효과가 있음을 확인할 수 있었다. 이온 또한 Cu-CPP는 유기 링커로 1,3,5-벤젠트리카복실산을 가지고 있는데, 이는 p-자일렌의 페닐 고리와 Cu-CPP 구조 사이의 π-π 상호 작용으로 인해 흡착에 효과적으로 작용하였다. 더욱이, Cu-CPP의 큰 공동과 풍부한 가스 흡수 위치는 매우 높은 표면적과 함께 오염 물질의 흡착에 긍정적인 기여를 제공하였다.

[0140]

[0141] **실험예 8**

[0142] BET 표면적의 변화에 따른 이산화탄소 기체 흡수 능력을 평가하였다. 구체적으로는 구체적으로는 제조예 1에 따른 Cu-CPP/NWF(또는 Cu-CPP 마이크로 결정) 및 비교예 3에 따른 Cu-CPP/NWF 및 구리 코팅되지 않은 NWF 각각이 0bar 내지 1bar에서 이산화탄소를 흡수하는 능력을 확인하여 도 11에 나타내었다.

[0143] 도 11에 나타난 바와 같이, 순수한 부직포 섬유는 이산화탄소 흡착 활성이 없는 반면, Cu-CPP 마이크로 결정은 상대적으로 34.47cm^3/g의 높은 흡착 용량으로 우수한 흡착 성능을 나타내었다. 그러나, Cu-CPP 마이크로 결정은 분말 형태이므로 파이프를 막고 실제 적용에서 큰 가스 저항을 일으킬 수 있으므로 동적 프로세스 및 실제 적용에서 Cu-CPP/NWF를 사용하는 것이 바람직하다. 비교예 3의 경우, 19.81cm^3/g의 흡착 용량을 가져, 순수한 부직포 섬유에 비해 높은 이산화탄소 흡착 용량을 가지는 것을 확인하였다.

[0144]

[0145] **실험예 9**

[0146] 도 12는 Cu-CPP의 이산화탄소 흡착 메커니즘을 모식도로 나타낸 것이다. 상기 이산화탄소 흡착 메커니즘은 섬유에 증착된 Cu-CPP의 높은 다공성, 큰 비표면적 및 풍부한 개방 금속 사이트로 확인되었다. 그 중 Cu-CPP의 이산화탄소 흡착 메커니즘에 기여한 두 개의 주요 흡착 사이트는 열린 금속 사이트와 작은 케이지 창 사이트이다. 상기 사이트는 첫째, 열린 금속 이온은 패들휠 구조(paddlewheel structure)를 통하여 동등하게 불포화된 구리 이온 중심을 노출시킬 수 있었고, 이는 정전기 상호 작용을 통한 이산화탄소의 분극화 및 이산화탄소가 사중극성 모멘트를 크게 가지도록 유도하여, 가장 강한 결합 부위를 가지는 것에 기여하였다. 둘째, 적절한 창 크기를

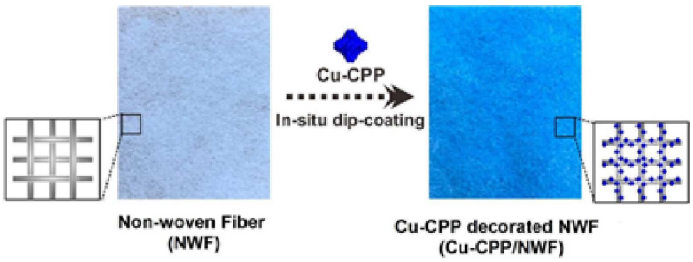
가진 고유 공동을 통해 우선적으로 이산화탄소 분자를 포획할 수 있었다.

[0147]

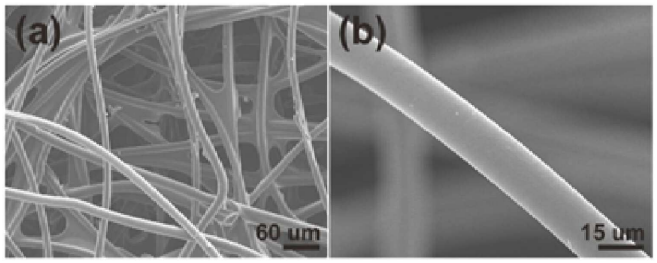
[0148] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시예일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

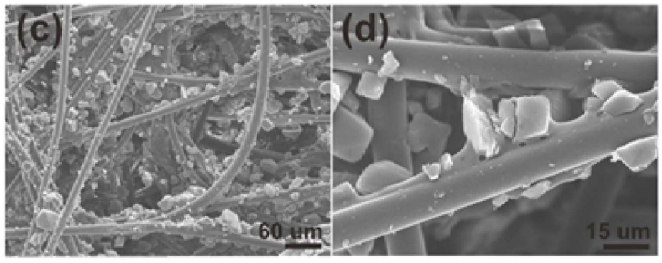
도면1



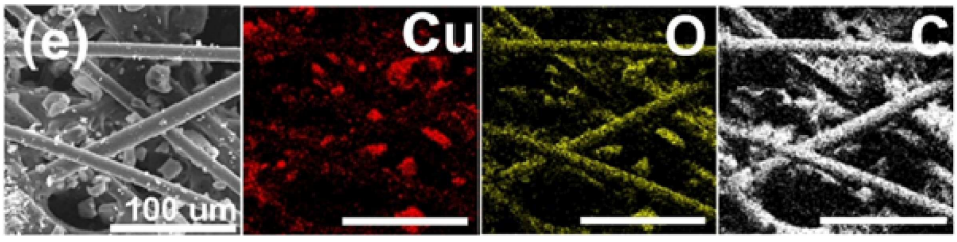
도면2



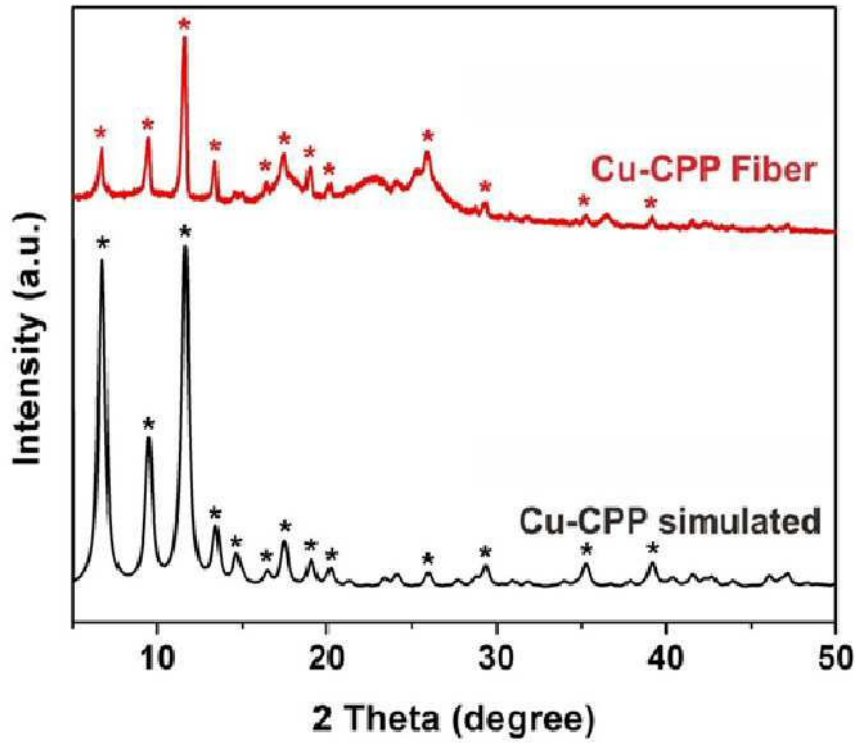
도면3



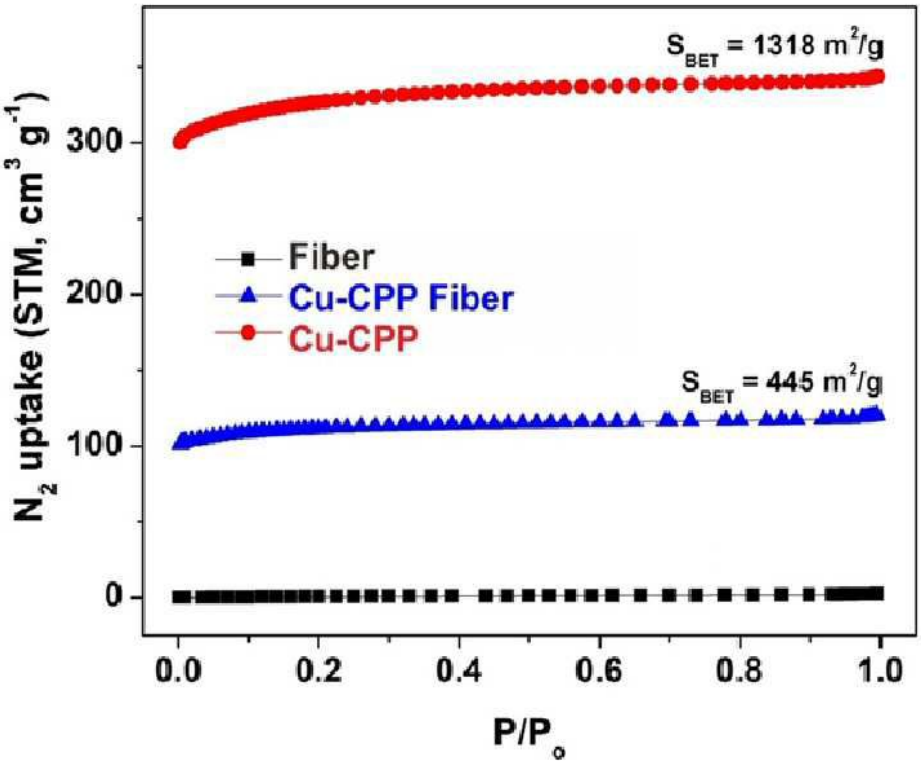
도면4



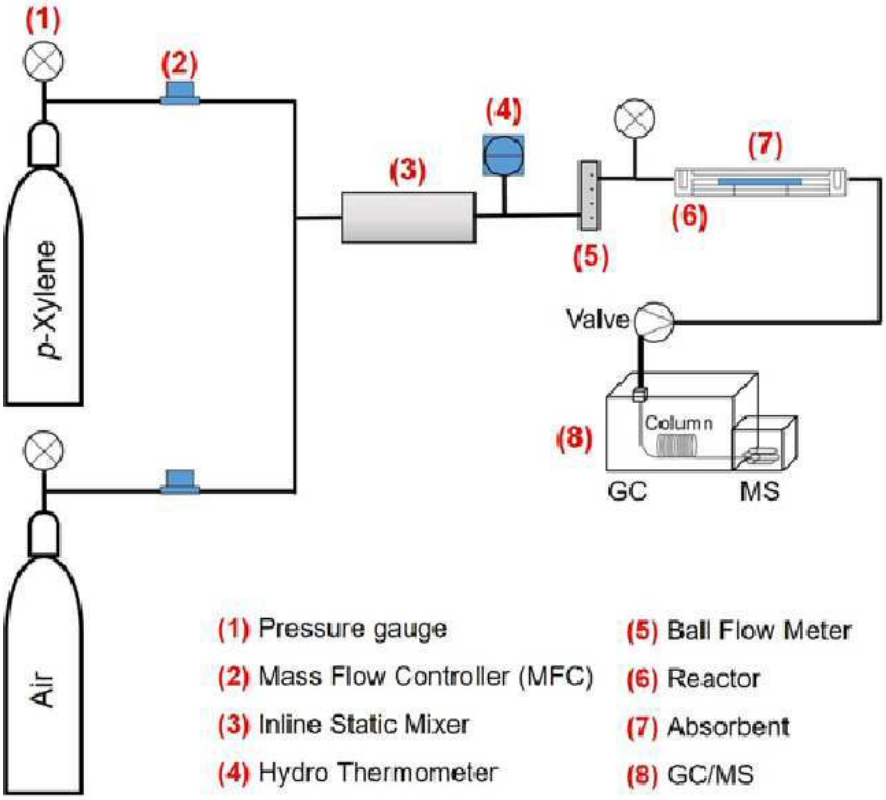
도면5


Cu-CPP Fiber
Cu-CPP simulated
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
2 Theta (degree)

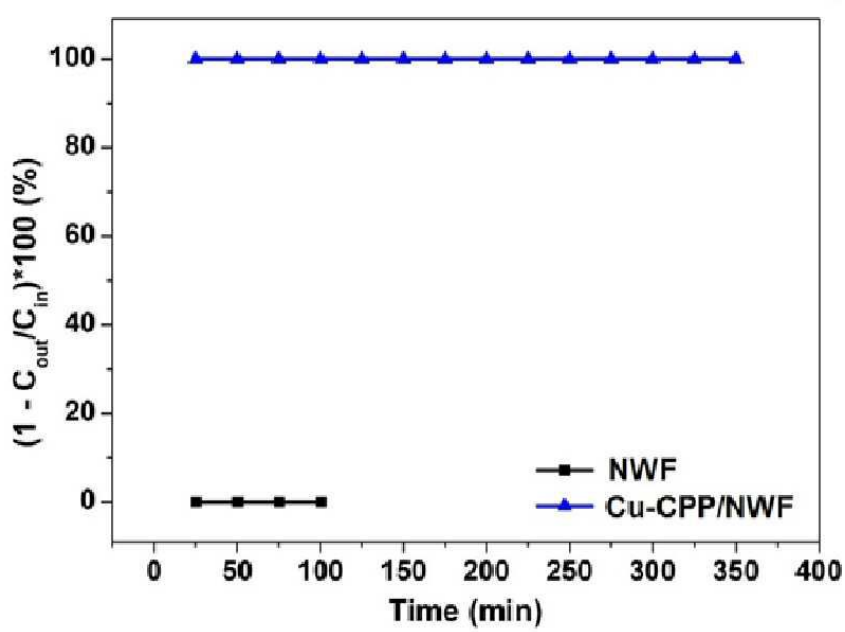
도면6


S_BET = 1318 m²/g
S_BET = 445 m²/g
Fiber
Cu-CPP Fiber
Cu-CPP
N2 uptake (STM, cm3 g-1)
300
200
100
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
P/Po

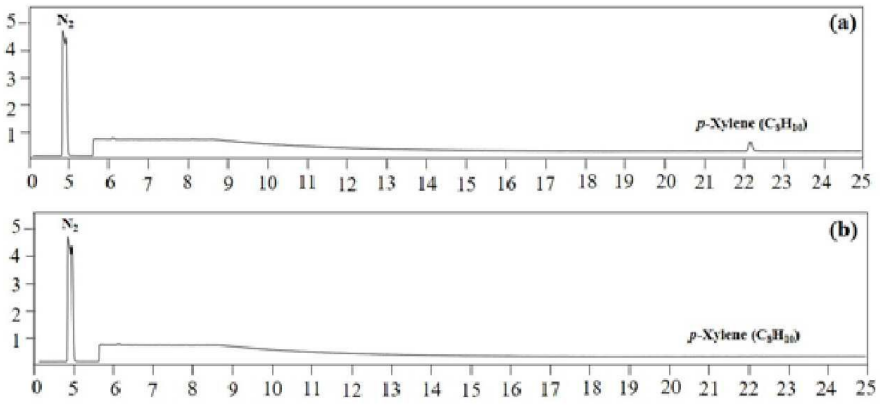
도면7


(1)
(2)
(3)
(4)
(5)
(6)
(7)
(8)
p-Xylene
Air
Valve
Column
GC
MS
(1) Pressure gauge
(2) Mass Flow Controller (MFC)
(3) Inline Static Mixer
(4) Hydro Thermometer
(5) Ball Flow Meter
(6) Reactor
(7) Absorbent
(8) GC/MS

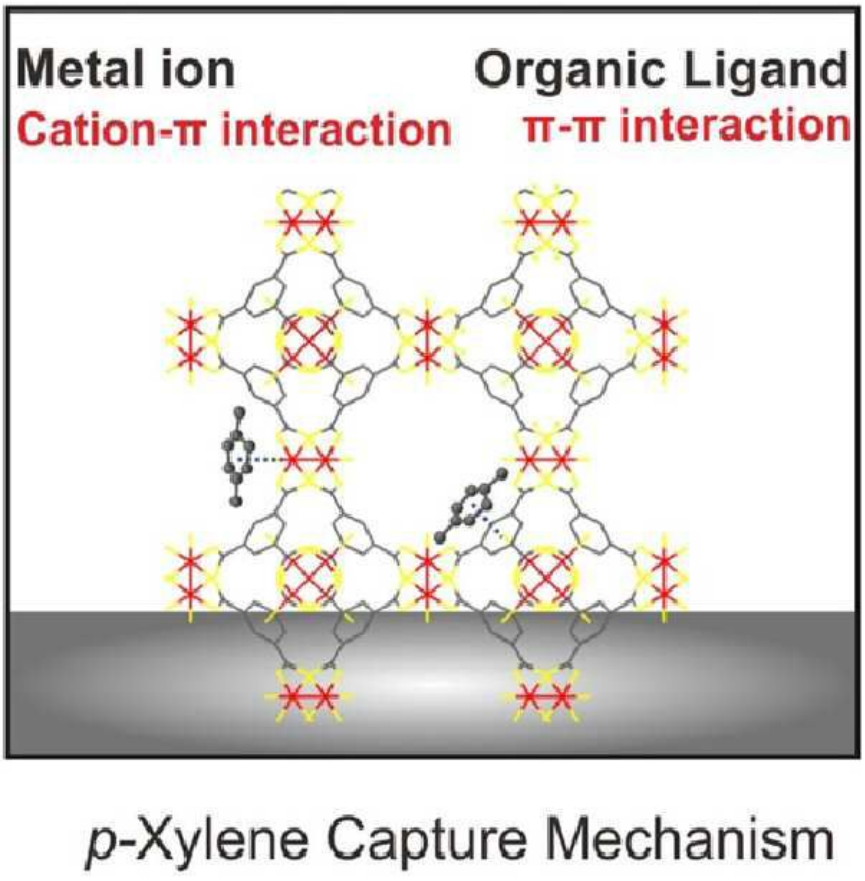
도면8


100
80
60
40
20
0
(1 - C_out/C_in)*100 (%)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
Time (min)
NWF
Cu-CPP/NWF

도면9

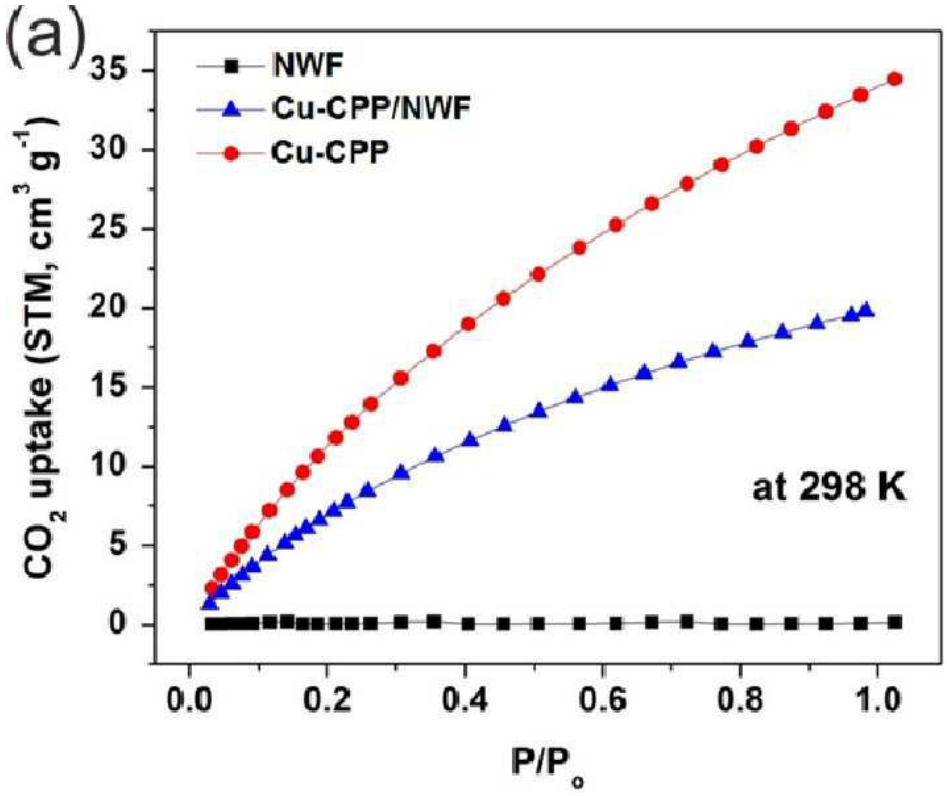


도면10

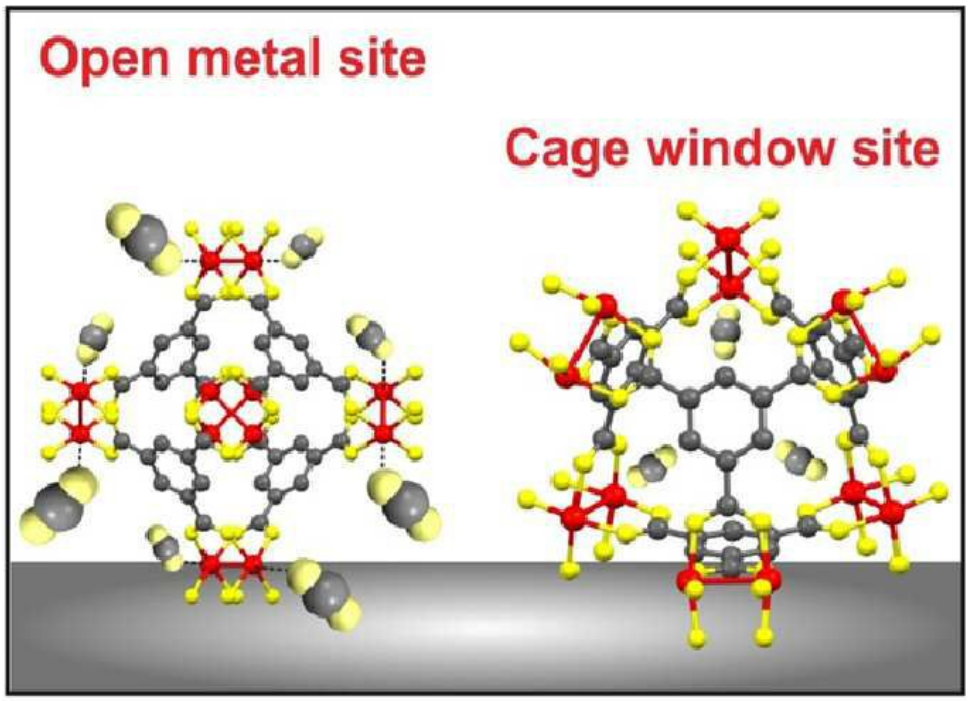


p-Xylene Capture Mechanism

도면11



도면12



CO_2 Adsorption Mechanism