



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0007473
(43) 공개일자 2018년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 39/20 (2006.01) B01D 39/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 39/2062 (2013.01)
B01D 39/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0088535
(22) 출원일자 2016년07월13일
심사청구일자 2016년07월13일

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
기아자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
조광운
경기도 용인시 수지구 만현로 99(상현동, 만현마을 쌍용3차 아파트)604-1006
정대익
경기도 수원시 장안구 정자천로189번길 40(정자동 벽산아파트)355동 502호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
남호현

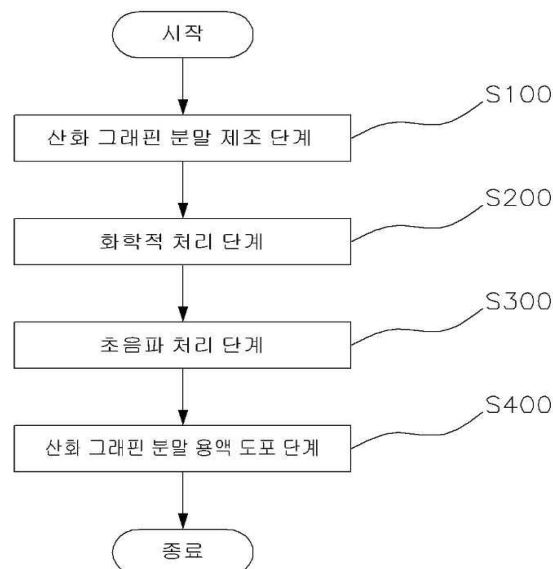
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법에 관한 것으로서, 상세하게는 산화 그래핀 분말에 화학적 처리 및 초음파 처리를 가하여 부직포 필터에 도포하는 단계를 포함함으로써 공정이 간단하고 성능 면에서도 상용화된 활성탄 필터를 대체할 수 있는 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 2239/045 (2013.01)
B01D 2239/0471 (2013.01)
B01D 2239/0618 (2013.01)
B01D 2239/10 (2013.01)
B01D 2239/1216 (2013.01)

(72) 발명자

진건수

울산광역시 북구 매산로 65 월드메르디앙아파트1단
지 110동 3403호

안호선

인천광역시 연수구 송도문화로28번길 28(송도동 글
로벌캠퍼스 푸르지오아파트) 107동 602호

명세서

청구범위

청구항 1

흑연 분말을 산화하여 산화 그래핀 분말을 얻는 제 1단계;
 상기 제 1단계의 산화 그래핀 분말을 화학적 처리하는 제 2단계;
 상기 제 2단계의 산화 그래핀 분말을 초음파 처리하는 제 3단계; 및
 상기 제 3단계의 산화 그래핀 분말이 분산된 용액을 스프레이 분사를 통해 부직포 필터에 도포하는 제 4단계;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 제 4단계 이전 또는 상기 제 4단계 중에
 상기 부직포 필터에 소혈청알부민(Bovine Serum Albumin; BSA)을 도포하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,
 상기 소혈청알부민 도포 단계는 0.3~0.6 wt%의 소혈청알부민을 5~10ml 도포하는 것을 특징으로 하는 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 제 1단계는,
 황산에 흑연, 질산나트륨 및 과망간산칼륨을 넣은 용액을 저온에서 교반 후 30~40℃에서 1시간 30분~2시간 30분 동안 반응시키는 단계;
 상기 용액에 증류수를 주입하고 95~100℃에서 20~40분 동안 반응시키는 단계; 및
 상기 용액을 진공여과 및 동결건조하여 산화그래핀 분말을 얻는 단계;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 제 2단계는,
 마이크로웨이브(microwave) 조사를 통해 미세기공을 포함한 그래핀 분말을 얻는 단계;
 상기 그래핀 분말을 수산화칼륨(KOH)과 반응시키는 단계;
 상기 수산화칼륨(KOH)과 반응된 그래핀 분말을 진공여과 및 건조하는 단계; 및
 열처리를 통해 수산화칼륨이 그래핀 간 기공을 형성하도록 하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 열처리하는 질소 또는 아르곤 가스 환경에서 600~800℃ 로 40~80분 열처리하는 것을 특징으로 하는 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 수산화칼륨의 농도는 5~10M인 것을 특징으로 하는 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 제 3단계는

상기 제 2단계의 산화 그래핀 분말 0.5~1.5g을 유기용매 80~120ml 에 용해 후 초음파 분산하는 것을 특징으로 하는 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 유기용매는 에탄올, 메탄올 또는 이소프로필알콜(isopropyl alcohol;IPA)인 것을 특징으로 하는 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 제 4단계는,

노즐직경이 0.8mm인 에어건을 이용하여 4기압 내지 7기압의 압축공기로 상기 제 3단계의 산화 그래핀 분말이 분산된 용액을 도포하는 것을 특징으로 하는 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 제 4단계에서,

상기 제 3단계의 산화 그래핀 분말이 분산된 용액의 도포질량은 22g 이상인 것을 특징으로 하는 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 산화 그래핀 분말에 화학적 처리 및 초음파 처리를 가하여 부직포 필터에 도포하는 단계를 포함함으로써 공정이 간단하고 성능 면에서도 상용화된 활성탄 필터를 대체할 수 있는 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법에 관한 것이

다.

배경 기술

- [0003] 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds ; VOCs)은 발암물질로 인체에 매우 유해하며, 장시간 머무르는 환경인 건물이나 차량 내부의 오염도를 평가하는 중요한 인자로 고려된다. 대표적인 VOCs 가스는 포름알데히드, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 스틸렌, 암모니아, 아세트알데히드 등이 있으며, 차량용 소취 필터를 개발하는데 있어서 주요 항목으로 고려된다. 이에 미국과 일본의 경우 'Pollutant Release and Transfer Register (PRTR)제도' 를 통해 이러한 환경오염 물질을 관리하고 있으며, 유럽연합의 경우 '신화학물질관리제도 (REACH system)' 를 통해 환경오염 물질을 관리하고 있다.
- [0004] 이러한 배경으로 최근 VOCs 가스에 대한 소취 연구가 활발히 수행되어 왔으며, 구체적으로는 대량생산에 적합한 활성탄을 대상으로 다양한 원료로부터 활성탄을 제조하는 방법, 성능을 높이기 위한 화학적 개질 방법, 상기 방법으로 제작된 활성탄에 대한 소취 성능 평가에 대한 연구가 진행되고 있다. 그 원료는 나무와 같은 식물에서 역청에 이르기까지 다양하며, 현재 상용화된 소취 필터는 주로 활성탄이 사용되고 있다.
- [0005] 한편, VOCs 가스의 흡착 메커니즘에 대해서는 아직 명확하게 밝혀진 바가 없으며, 벤젠이나 톨루엔과 같이 공유결합으로 이루어진 육각 탄소구조를 갖는 방향성 기체들은 이론적으로 활성탄 내부의 그래핀 표면과 공유결합 전자를 공유함으로써 물리적으로 흡착되는 것으로 예측되고 있다. 실험 결과 소취 효율은 활성탄과 같은 담지체의 비표면적에 비례한다고 알려져 있으며, 보다 상세하게는 2nm 이하의 마이크로포어(micro pore), 2nm 내지 50nm의 메소포어 (meso pore) 분포와 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다.
- [0006] 소취 필터의 재료로 가장 많이 사용되는 것은 구(sphere) 형태의 활성탄이며, 근래에는 나노파이버(nano fiber) 형태의 활성탄 및 멀티워(multiwall) 탄소나노튜브를 사용한 연구도 수행되고 있다. 활성탄의 생산에 대한 연구가 많이 이루어짐에 따라 활성탄을 사용하는 경우 저렴한 가격과 대량생산에 적합하다는 장점이 있으나, 비정질의 탄소 재료가 갖는 한계점으로 인하여 효과적인 기공크기 조절이 어려워 최적화 연구가 난해하다는 단점이 있다.
- [0007] 그래핀은 2차원 형태의 기본 탄소 구조체로, 탄소원자들이 육각형으로 공유결합을 이루고 있다. 그래핀 단일 입자는 단위자 두께의 얇은 판상 형태이며, 기본면(basal plane)과 외곽(edge)으로 나눌 수 있다. 그래핀 기본면은 벤젠고리를 가지고 있는 VOCs 분자와 유사한 분자구조를 가지고 있기 때문에 결합도가 높다고 예측되므로, 단위 질량당 VOCs 가스의 흡착 성능이 매우 높을 것으로 기대되고 있다. 또한 그래핀의 외곽은 에너지 준위가 높아 오염분자와 화학적 결합이 가능하며 개질을 통해 그 성능을 높이거나 특정 반응을 얻기 위해 개질할 수 있다.
- [0008] 한편 그래핀을 얻는 방법은 여러 가지가 알려져 있는데, 그 중에서도 흑연을 스카치테이프 등으로 떼어내어 그래핀을 물리적으로 박리시키거나, 화학증기증착법(Chemical Vapor Deposition ; CVD) 을 통해 그래핀을 합성하는 방법은 대량생산에 적합하지 않으며, 탑-다운(top-down) 방식인 흑연을 산화하여 화학적으로 박리시키는 방법은 대량생산 및 활용에 적합하여 이를 이용한 그래핀 분산유체 기반의 오염물질 제거에 대한 연구가 활발하게 수행되어 왔다. 화학적으로 박리된 그래핀은 물리적 박리 및 CVD 를 통한 그래핀에 비해 구조적 균일도가 떨어진다는 단점이 있으나, 경제적인 측면에서 매우 유리하여 산업화에 적합한 것으로 평가되고 있다.
- [0009] 그래핀은 단위자 두께를 갖는 판상형태로 높은 비표면적(2600m²/g)을 가지고 있고, 엷지 부분에서 화학적 반응성이 높은 특성을 가지고 있어, 오염물질 제거에 대한 연구가 활발히 수행되었고, 그래핀 입자가 분산된 수용액에서 물속에 존재하는 중금속(Hg, Pb, Ag, Cu, Cd, Cr, Zn, Ni, Co, Mn 등), 독성이온 (F⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻ 등), 유기염료 및 유기물질(벤젠류, 페놀류, 나프톨류, 나프탈렌)이 효과적으로 제거됨이 보고되었다. 공기 중 존재하는 오염물질, 즉 암모니아, 이산화황, 황화수소 및 포름알데히드에 대한 소취 연구가 수행되었으나, 그 수가 적고 대부분 암모니아 소취 성능 평가에 집중되었다. 암모니아는 그래핀과 화학적 반응을 통해 흡착이 이루어지며, 아미노(amino) 계열로 개질 시 높은 소취 성능을 보여준다.
- [0010] 공기중 낮은 농도의 VOCs 가스 흡착에 관하여 매우 소수의 연구만이 보고된 것은 매우 아쉬운 일이다. VOCs 가스 물질이 액체상태일 때 그래핀 입자가 이를 흡수하는 능력은 매우 우수하다는 것을 미루어 보았을 때, 공기 중 오염물질 제거 분야에서도 그래핀의 높은 적용 가능성이 예상된다. 그래핀을 소취 필터로 사용하기 위해서는 그래핀을 필터화 하여야 하는데, 이는 그래핀만으로 이루어진 섬유 또는 그래핀을 입힌 섬유의 형태로 만드는

과정이 필요하다.

- [0011] 종래 기술을 통해 제작된 섬유에 존재하는 그래핀은 환원된 산화 그래핀의 형태로 존재하며, 그래핀 간 간격은 0.4nm 내지 0.6nm 수준을 유지한다. 따라서 VOCs 가스의 소취는 오염분자의 유출입이 가능한 2nm 내지 50nm 기공을 갖는 담지체에서 물리적 흡착을 통해 이루어지는 것을 고려할 때, 소취 성능을 기대하기 어렵다.
- [0012] 따라서, 그래핀 간 간격을 넓혀 마이크로포어와 메소포어를 효과적으로 형성할 수 있는 기술 및 그래핀 분말을 효과적으로 필터화하는 기술이 요구되어 왔다.
- [0013] 본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위하여 고안된 것으로서, 미세포어를 갖는 그래핀 분말을 상용 필터에 스프레이 분사를 통해 도포함으로써 소취 기능을 확보할 수 있는 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법에 대해서 제안한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 종래에 소취필터에 사용되지 못한 미세포어를 갖는 그래핀 분말을 상용 필터에 스프레이 분사를 통해 도포함으로써 소취 기능을 확보할 수 있는 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.
- [0016] 또한 본 발명은 간단한 방법으로 상용화된 공기필터 섬유에 소취에 적합한 그래핀 분말을 도포하여 소취필터를 제작할 수 있으며, 필터섬유에 부착되는 그래핀 입자의 절대량을 소취필터가 요구하는 수준의 소취량을 만족할 수준으로 늘리는 것이 가능한 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법을 제공하는 데 또 다른 목적이 있다.
- [0017] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 일 측면에 의하면, 흑연 분말을 산화하여 산화 그래핀 분말을 얻는 제 1단계; 상기 제 1단계의 산화 그래핀 분말을 화학적 처리하는 제 2단계; 상기 제 2단계의 산화 그래핀 분말을 초음파 처리하는 제 3단계; 및 상기 제 3단계의 산화 그래핀 분말이 분산된 용액을 스프레이 분사를 통해 부직포 필터에 도포하는 제 4단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법을 제공하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 또한, 본 발명의 일실시예로 상기 제 4단계 이전 또는 상기 제 4단계 중에 상기 부직포 필터에 소혈청알부민(Bovine Serum Albumin; BSA)을 도포하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0021] 또한, 본 발명의 일실시예로 상기 소혈청알부민 도포 단계는 0.3~0.6 wt%의 소혈청알부민을 5~10ml 도포하는 것이 바람직하다.
- [0022] 또한, 본 발명의 일실시예로 상기 제 1단계는, 황산에 흑연, 질산나트륨 및 과망간산칼륨을 넣은 용액을 저온에서 교반 후 30~40℃에서 1시간 30분~2시간 30분 동안 반응시키는 단계; 상기 용액에 증류수를 주입하고 95~100℃에서 20~40분 동안 반응시키는 단계; 및 상기 용액을 진공여과 및 동결건조하여 산화그래핀 분말을 얻는 단계; 를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0023] 또한, 본 발명의 일실시예로 상기 제 2단계는, 마이크로웨이브(microwave) 조사를 통해 미세기공을 포함한 그래핀 분말을 얻는 단계; 상기 그래핀 분말을 수산화칼륨(KOH)과 반응시키는 단계; 상기 수산화칼륨(KOH)과 반응된 그래핀 분말을 진공여과 및 건조하는 단계; 및 열처리를 통해 수산화칼륨이 그래핀 간 기공을 형성하도록 하는 단계; 를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0024] 또한, 본 발명의 일실시예로 상기 열처리는 질소 또는 아르곤 가스 환경에서 600~800℃ 로 40~80분 열처리하는

것이 바람직하다.

[0025] 또한, 본 발명의 일실시예로 상기 수산화칼륨의 농도는 5~10M인 것이 바람직하다.

[0026] 또한, 본 발명의 일실시예로 상기 제 3단계는 상기 제 2단계의 산화 그래핀 분말 0.5~1.5g을 유기용매 80~120ml에 용해 후 초음파 분산하는 것이 바람직하다.

[0027] 또한, 본 발명의 일실시예로 상기 유기용매는 에탄올, 메탄올 또는 이소프로필알콜(isopropyl alcohol; IPA)인 것이 바람직하다.

[0028] 또한, 본 발명의 일실시예로 상기 제 4단계는, 노즐직경이 0.8mm인 에어건을 이용하여 4기압 내지 7기압의 압축 공기로 상기 제 3단계의 산화 그래핀 분말이 분산된 용액을 도포하는 것이 바람직하다.

[0029] 또한, 본 발명의 일실시예로 상기 제 4단계에서, 상기 제 3단계의 산화 그래핀 분말이 분산된 용액의 도포질량은 22g 이상인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법에 의하면, 종래에 소취필터에 사용되지 못한 미세포어를 갖는 그래핀 분말을 상용 필터에 스프레이 분사를 통해 도포함으로써 소취 기능을 확보할 수 있는 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법을 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0032] 또한 본 발명의 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법에 의하면, 개별적인 그래핀 입자를 얇게 코팅하는 수준인 기존의 그래핀 섬유 제조 방법과는 달리 필터섬유에 부착되는 그래핀 입자의 절대량을 소취필터가 요구하는 수준의 소취량을 만족할 수준으로 늘리는 것이 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본발명의 일실시예에 따른 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법을 나타낸 순서도.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 산화 그래핀 분말 제조 단계(S100)를 나타낸 사진도.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 화학적 처리 단계(S200)를 나타낸 사진도.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 마이크로웨이브 조사 및 수산화칼륨 반응을 통한 미세기공 형성을 나타낸 예시도.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 분말의 초음파 처리를 나타낸 사진도.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 산화 그래핀 분말 용액 도포 단계를 나타낸 사진도.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 예시도.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 산화 그래핀 분말 도포 전 부직포 필터 및 산화 그래핀 분말 도포 후 부직포 필터 섬유를 나타낸 확대사진도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 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 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0036] 그래핀은 2차원 형태의 기본 탄소 구조체로, 탄소원자들이 육각형으로 공유결합을 이루고 있다. 그래핀 단일 입자는 단위자 두께의 얇은 판상 형태이며, 기본면(basal plane)과 외곽(edge)으로 나눌 수 있다. 그래핀 기본면

은 벤젠고리를 가지고 있는 VOCs 분자와 유사한 분자구조를 가지고 있기 때문에 결합도가 높다고 예측되므로, 단위 질량당 VOCs 가스의 흡착 성능이 매우 높을 것으로 기대되고 있다. 또한 그래핀의 외곽은 에너지 준위가 높아 오염분자와 화학적 결합이 가능하며 개질을 통해 그 성능을 높이거나 특정 반응을 얻기 위해 개질할 수 있다.

[0037] 그래핀은 단위자 두께를 갖는 판상형태로 높은 비표면적($2600\text{m}^2/\text{g}$)을 가지고 있고, 엷지 부분에서 화학적 반응성이 높은 특성을 가지고 있어, 오염물질 제거에 대한 연구가 활발히 수행되었고, 그래핀 입자가 분산된 수용액에서 물속에 존재하는 중금속(Hg, Pb, Ag, Cu, Cd, Cr, Zn, Ni, Co, Mn 등), 독성이온(F^- , NO_3^- , ClO_4^- 등), 유기염료 및 유기물질(벤젠류, 페놀류, 나프톨류, 나프탈렌)이 효과적으로 제거됨이 보고되었다. 공기 중 존재하는 오염물질, 즉 암모니아, 이산화황, 황화수소 및 포름알데히드에 대한 소취 연구가 수행되었으나, 그 수가 적고 대부분 암모니아 소취 성능 평가에 집중되었다. 암모니아는 그래핀과 화학적 반응을 통해 흡착이 이루어지며, 아미노(amino) 계열로 개질 시 높은 소취 성능을 보여준다.

[0038] 한편, 그래핀을 소취 필터로 사용하기 위해서는 그래핀을 필터화 하여야 하고, 이는 그래핀만으로 이루어진 섬유나 그래핀을 입힌 섬유의 형태로 만드는 과정이 필요하다.

[0039] 그런데 종래 기술에 따르면, 섬유에 존재하는 그래핀은 환원된 산화 그래핀의 형태로 존재하며, 그래핀 간 간격은 0.4nm 내지 0.6nm 수준을 유지한다. VOCs 가스의 소취는 오염분자의 유출입이 가능한 2nm 내지 50nm 의 기공을 갖는 담지체에서 물리적 흡착을 통해 이루어지는 것을 고려할 때, 소취 성능을 기대하는 어려운 실정이다.

[0040] 또한, 그래핀 간 간격을 넓혀 마이크로포어와 메소포어를 효과적으로 형성할 수 있는 기술 및 그래핀 분말을 효과적으로 필터화하는 기술이 요구되고 있다.

[0041] 도 1은 본발명의 일실시예에 따른 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법을 나타낸 순서도이다. 본 발명의 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법은 흑연 분말을 산화하여 산화 그래핀 분말을 얻는 제 1단계(S100), 상기 제 1단계의 산화 그래핀 분말을 화학적 처리하는 제 2단계(S200), 상기 제 2단계의 산화 그래핀 분말을 초음파 처리하는 제 3단계(S300) 및 상기 제 3단계의 산화 그래핀 분말이 분산된 용액을 스프레이 분사를 통해 부직포 필터에 도포하는 제 4단계(S400)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0042] 또한 본 발명의 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법은 상기 제 4단계 이전 또는 상기 제 4단계 중에 상기 부직포 필터에 소혈청알부민(Bovine Serum Albumin; BSA)을 도포하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0043] 한편, 상기 소혈청알부민 도포 단계는 $0.3\sim 0.6\text{ wt\%}$ 의 소혈청알부민을 $5\sim 10\text{ml}$ 도포하는 것이 바람직하다.

[0044] 본 발명의 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법에 있어서, 상기 제 1단계는, 황산에 흑연, 질산나트륨 및 과망간산칼륨을 넣은 용액을 저온에서 교반 후 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 에서 1시간 30분~2시간 30분 동안 반응시키는 단계; 상기 용액에 증류수를 주입하고 $95\sim 100^\circ\text{C}$ 에서 20~40분 동안 반응시키는 단계; 및 상기 용액을 진공여과 및 동결건조하여 산화그래핀 분말을 얻는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.

[0045] 본 발명에 있어서, 원료가 되는 흑연 분말은 전기전도도를 갖는 순도를 갖는 것이면 적합하게 사용할 수 있다. 즉 흑연분말을 전자레인지 등에 넣고 마이크로웨이브(microwave)를 조사하였을 때, 반응하여 열을 방출할 수 있는 정도면 적합하다. 바람직하게는 공기필터와의 결합성을 감안하여 입경크기가 $45\mu\text{m}$ 이하인 것이 좋다.

[0046] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 산화 그래핀 분말 제조 단계(S100)를 나타낸 사진도이다. 흑연 분말을 산화하여 산화 그래핀 분말을 얻는 제1단계를 보다 구체화하면, 도 2의 (a)에 나타난 바와 같이 황산에 흑연, 질산나트륨 및 과망간산 칼륨을 저온에서 교반하고, 도 2의 (b)에 나타난 바와 같이 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 에서 1시간 30분~2시간 30분 동안 반응시킨 후, 도 2의 (c)에 나타난 바와 같이 상기 용액에 증류수를 주입하고 $95\sim 100^\circ\text{C}$ 에서 20~40분 동안 반응시킨다. 반응이 완료되면 도 2의 (d)에 나타난 바와 같이 산화그래핀 분말 분산 유체가 형성되고, 도 2의 (e)에 나타난 바와 같이 상기의 용액을 진공여과하면 도 2의 (f)에 나타난 바와 같이 산화그래핀 케이크가 형성된다. 다음으로 도 2의 (g)에 나타난 바와 같이 상기 산화그래핀 케이크를 동결건조하여 산화그래핀 분말을 얻을 수 있다.

[0047] 산화 그래핀 분말의 합성은 흑연 분말에서 그래핀 입자를 화학적으로 박리하는 과정으로 통상적으로 알려진 Hummer's method 또는 이를 기반으로 파생된 다양한 방법이 모두 사용될 수 있다. 판상 혹은 구형의 흑연 분말을 황산에 넣은 후 격렬한 교반과 함께 질산나트륨과 과망간산 칼륨으로 산화시킨다. 35°C 에서 2시간가량 반응 후, 증류수를 넣고 98°C 에서 30분 가량 반응시키면 짙은 갈색의 용액을 얻을 수 있다. 이를 진공여과 후 동결건

조시키면 산화 그래핀 분말을 얻을 수 있다.

- [0048] 흑연 내 존재하는 그래핀 입자간 거리는 약 4 Å이며 분리시키기가 매우 어렵다. 산화 시 산소 원자가 그래핀 사이에 침투하여 그래핀 표면에 산화 작용을 하고, 이를 통해 그래핀 간 거리가 약 1nm 정도까지 넓어진다. 그래핀 간 $\pi-\pi$ 결합이 약해지기 때문에 쉽게 분리가 가능해진다.
- [0049] 한편, 본 발명의 활성 그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법에 있어서, 상기 제 2단계는, 마이크로웨이브(microwave) 조사를 통해 미세기공을 포함한 그래핀 분말을 얻는 단계; 상기 그래핀 분말을 수산화칼륨(KOH)과 반응시키는 단계; 상기 수산화칼륨(KOH)과 반응된 그래핀 분말을 진공여과 및 건조하는 단계; 및 열처리를 통해 수산화칼륨이 그래핀 간 기공을 형성하도록 하는 단계;를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0050] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 화학적 처리 단계(S200)를 나타낸 사진도이다. 도 3의 (a)에 나타난 바와 같이 마이크로웨이브 조사를 통해 미세기공을 포함한 그래핀 분말을 얻는다. 마이크로 웨이브 조사는 공지된 어떠한 방법을 사용하여도 무방하며, 예를 들면 일반적으로 사용되는 전자레인지 등을 사용할 수 있다. 그 후 도 3의 (b)에 나타난 바와 같이 상기 그래핀 분말을 수산화칼륨과 반응시킨다. 이 때 상기 수산화칼륨의 농도는 5~10M인 것이 바람직하며, 7M인 것이 더욱 바람직하다. 다음 도 3의 (c)에 나타난 바와 같이 상기 수산화칼륨과 반응된 그래핀 분말을 진공여과 및 건조시킨다. 그리고 도 3의 (d)에 나타난 바와 같이 열처리를 통해 수산화칼륨이 그래핀 간 기공을 형성하도록 한다.
- [0051] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 마이크로웨이브 조사 및 수산화칼륨 반응을 통한 미세기공 형성을 나타낸 사진도이다. 도 4의 (a)에 나타난 바와 같이 흑연 내 존재하는 그래핀 입자간 거리는 약 4 Å이며 분리시키기가 매우 어렵다. 도 4의 (b)에 나타난 바와 같이 산화 시 산소 원자가 그래핀 사이에 침투하여 그래핀 표면에 산화 작용을 하고 이를 통해 그래핀 간 거리가 약 1nm 정도까지 넓어진다. 그리고 도 4의 (c)에 나타난 바와 같은 마이크로 웨이브 조사 및 도 4의 (d)에 나타난 바와 같은 수산화칼륨과 반응하는 화학적 처리 단계를 거치면 전술한 바와 같이 마이크로포어 및 메소포어가 형성되어 그래핀 입자간 거리를 넓힐 수 있다.
- [0052] VOCs 가스의 소취에 적합한 기공크기는 2nm 이하의 마이크로 포어 및 2nm 내지 50nm 사이의 메소포어이며, 이를 형성하는 방법으로는 마이크로웨이브 조사 혹은 수산화칼륨 반응(KOH activation), 또는 두 가지 방법 모두를 사용할 수 있다.
- [0053] 산화 그래핀 입자를 전자레인지 등을 이용하여 마이크로웨이브 조사하면, 그래핀과 결합한 산소가 격렬하게 반응하면서 환원이 일어난다. 산소 원자는 기체 형태로 탈출하며 이러한 과정에서 마이크로포어 및 메소포어가 형성될 수 있다. 반응을 위한 전자레인지는 1000W급 가정용 전자레인지면 충분하다.
- [0054] 또한 상기 열처리는 질소 또는 아르곤 가스 환경에서 600~800℃ 로 40~80분 열처리하는 것이 바람직하다.
- [0055] 수산화칼륨(KOH)은 침투성이 높은 물질로, 800℃의 고온에서는 그래핀 크리스탈 구조에 침투하여 그래핀 표면과 반응한다. 이러한 과정에서 추가적인 마이크로포어 및 메소포어 형성이 가능해진다. 상기 그래핀 분말을 7M 농도의 수산화칼륨 용액에서 24시간 정도 교반하여 반응시키고, 진공여과 및 건조한다. 건조된 분말은 환원 장치(tubular furnace)를 이용하여 800℃, 질소나 아르곤 가스 환경에서 1시간정도 반응시킨다. 이후 증류수를 이용하여 여분의 수산화칼륨을 씻어내고 건조시킨다.
- [0056] 본 발명의 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법에 있어서, 상기 제 3단계는 상기 제 2단계의 산화 그래핀 분말 0.5~1.5g을 유기용매 80~120ml 에 용해 후 초음파 분산(S300)하는 것이 바람직하다.
- [0057] 유기용매로는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로필알콜(isopropyl alcohol ; IPA) 등을 사용할 수 있으며, 유기용매 100ml 당 1g의 그래핀 분말을 분산시키는 것이 바람직하다. 그래핀 분말의 입경은 원료가 되는 흑연분말의 입경과 관련이 크며, 일반적으로 마이크로 크기를 가지고 있기 때문에 장시간 보관 시 도포 전 초음파 처리를 다시 해주는 것이 바람직하다.
- [0058] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 분말의 초음파 처리를 나타낸 사진도이다. 도 5에 나타난 바와 같이 유기용매에 산화 그래핀 분말을 넣고 초음파 처리를 실시한다.
- [0059] 다음 단계로, 그래핀 분말이 분산된 유기용매를 공기필터에 분사하여 소취필터를 제작한다(S4).
- [0060] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 산화 그래핀 분말 용액 도포 단계를 나타낸 사진도이다. 도 6의 (a)에 나타난 바와 같이 0.8mm 노즐, 4bar 공기압 스프레이를 이용하여 도 6의 (b)에 나타난 바와 같이 산화 그래핀 분말이 분산된 용액을 스프레이 분사를 통해 부직포 필터에 도포하면 도 6의 (c) 및 (d)에 나타난 바와 같이 그래핀

소취 필터를 얻을 수 있다.

- [0061] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 예시도이다. 도 7에 나타난 바와 같이 정전형 부직포 필터(10)에 그래핀 코팅층(11)이 코팅되어 있으며, 본 발명과 같이 스프레이 방식으로 산화 그래핀 분말 도포 시 부직포에 나타나는 정전기능이 없어지게 되어 별도의 정전기능이 부여된 부직포 필터부를 두어 먼지제거 성능을 확보할 수 있다.
- [0062] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 산화 그래핀 분말 도포 전 부직포 필터(도 8의 (a)참조) 및 산화 그래핀 분말 도포 후 부직포 필터 섬유(도 8의 (b) 및 (c)참조)를 나타낸 확대사진도이다. 소취 성능에 직접적으로 영향을 주는 미세기공의 분포는 입경크기와 상대적으로 연관성이 낮으며, 도 8의 (b) 혹은 (c)에 나타난 바와 같이 지지대가 되는 부직포 필터 섬유에 담지체가 직접적으로 부착되기 때문에 압력손실과 같은 시스템의 부하 측면에서 장점을 가질 수 있다.
- [0063] 에어건을 통해 압축공기로 상기 그래핀 분말이 분산된 유기용매를 분사하면 마이크로 액적의 형태로 도포되며, 상용 공기필터에 균일하게 도포가 가능하다. 유기용매 특성상 건조가 빠르며, 60℃의 건조 오븐에서 건조시키는 것이 바람직하다. 공기가 통로를 막지 않는 정도의 적당량의 도포가 필요하며, 이는 지지대가 되는 필터의 구조적 특성에 따라 용이하게 조절이 가능하다. 예를 들어, 20 μ m 내지 50 μ m의 직경을 갖고, 약 90%의 기공율을 갖는 폴리프로필렌 섬유 필터의 경우 1m² 당 약 100g의 산화 그래핀 분말의 도포가 바람직하다.
- [0064] 한편, 그래핀 분말과 공기필터 간 결합도를 높이기 위하여 소혈청알부민과 같은 접착물질을 그래핀 분말 도포 전과 도포 중간에 도포할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법에 있어서, 상기 제 4단계는 노즐직경이 0.8mm인 에어건을 이용하여 4기압 내지 7기압의 압축공기로 상기 제 3단계의 산화 그래핀 분말이 분산된 용액을 도포하는 것이 바람직하다.
- [0066] 또한 상기 제 4단계에서, 상기 제 3단계의 산화 그래핀 분말이 분산된 용액의 도포질량은 22g 이상인 것이 바람직하다.
- [0067] 본 발명의 실시예는 다음과 같다. 우선, 황산 100ml에 4g의 흑연분말과 2g의 질산나트륨을 10℃ 이하 환경에서 교반한다. 상기 용액에 12g의 과망간산 칼륨을 20℃가 넘지 않도록 천천히 넣어주고 30분간 반응시킨다. 이후 35℃에서 2시간 반응 후, 200ml의 증류수를 천천히 넣어준다. 이후 98℃에서 30분 반응하고, 3% 과산화수소수 80ml을 중화를 위해 넣는다. 약 2~3일 동안 다량의 증류수로 희석하여 진공여과하고, 약 1주일 간 동결건조하여 산화그래핀 분말을 얻었다.
- [0068] 상기 건조된 산화 그래핀 분말을 적당량 덜어 1000W 급의 가정용 전자레인지에서 1분 30초간 반응하여 미세기공을 활성화하였다. 상기 미세기공이 활성화된 그래핀 분말을 7M의 수산화칼륨 용액에 분산시키고, 1일 교반한다. 이후 진공여과 및 60℃ 오븐에서 1일 건조한다. 상기 건조된 그래핀 분말은 질소환경 (0.2Lpm flow)에서 800℃ 열처리가 수행되며, 이를 통하여 미세기공 형성이 더욱 활성화된다. 온도 증가속도는 5K/min이다. 이후 증류수로 세척하고 진공여과하여 60℃ 오븐에서 건조된다.
- [0069] 상기 건조된 그래핀 분말 0.5g을 에탄올 50ml에 초음파 처리하여 분산시켜 미세기공을 갖는 산화 그래핀이 분산된 용액을 얻었다.
- [0070] 그 다음, 0.8mm 노즐직경을 갖는 에어건을 사용하여 4기압 내지 7기압 (절대압)의 압축공기로 상기 산화 그래핀 분산 용액을 5x5cm² 면적의 상용화된 차량용 공기필터에 도포한다. 이때, 필터와 그래핀 간 결합력을 높이기 위해 소혈청알부민을 이용하여 상용 필터를 전처리 하였고, 그래핀 용액 도포 중간에도 소혈청알부민 용액을 도포하였다.
- [0071] 상기 제작된 그래핀 필터는 간이 소취 필터 성능평가 장비를 이용하여, 소취 성능을 평가하였다. 오염물질의 초기농도는 질소가스 기반의 톨루엔 20ppm이다. 상기 실험장치 내 가스는 펌프를 순환하며, 가스 검지관을 이용하여 0분, 5분, 30분 후 농도가 측정되었다. 비교군은 아무런 처리가 되어있지 않은 공기필터와, 상용화된 활성탄 소취 필터이며 동일한 조건에서 평가되었다.
- [0072] 평가 결과, 본 발명에 따른 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 소취 성능은 상기 제작된 그래핀 필터와 상용화된 그래핀 필터에서 100%에 가까운 소취 성능을 보여주었으며, 미세기공을 갖는 그래핀 입자가 소취 필터의 담지체로서 매우 효과적임을 확인하였다.

[0073] 이와 같이, 본 발명에 따른 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터에 의하면, 종래에 소취필터에 사용되지 못한 미세포어를 갖는 그래핀 분말을 상용 필터에 스프레이 분사를 통해 도포함으로써 소취 기능을 확보할 수 있는 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법을 제공할 수 있는 장점이 있다.

[0074] 또한 본 발명의 활성그래핀을 이용한 냄새제거 필터의 제조 방법에 의하면, 개별적인 그래핀 입자를 얇게 코팅하는 수준인 기존의 그래핀 섬유 제조 방법과는 달리 필터섬유에 부착되는 그래핀 입자의 절대량을 소취필터가 요구하는 수준의 소취량을 만족할 수준으로 늘리는 것이 가능한 장점이 있다.

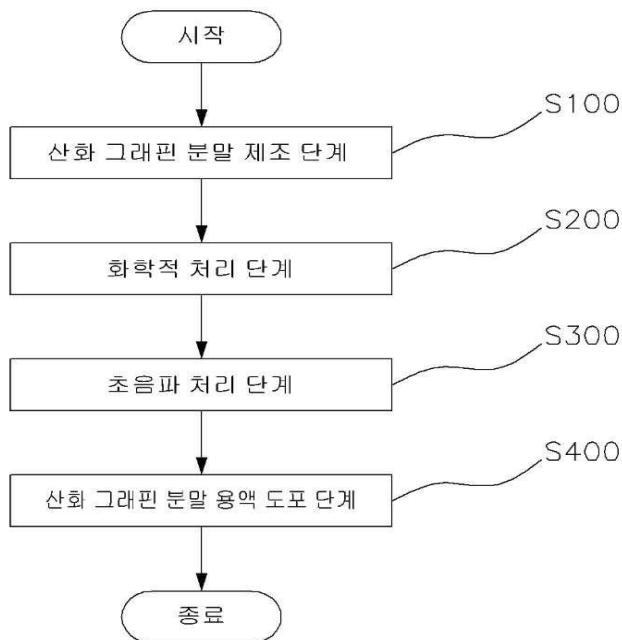
부호의 설명

[0076] 10 : 부직포 필터

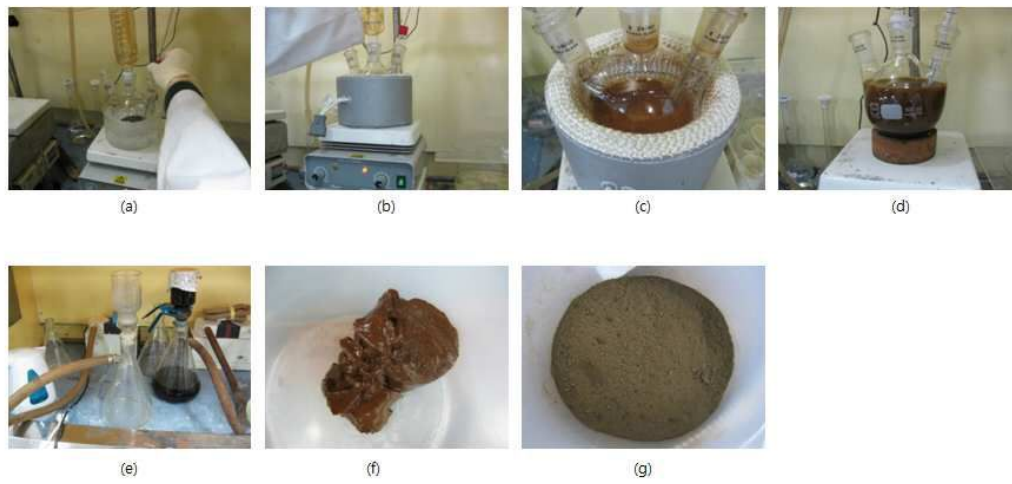
11 : 산화 그래핀 분말 코팅층

도면

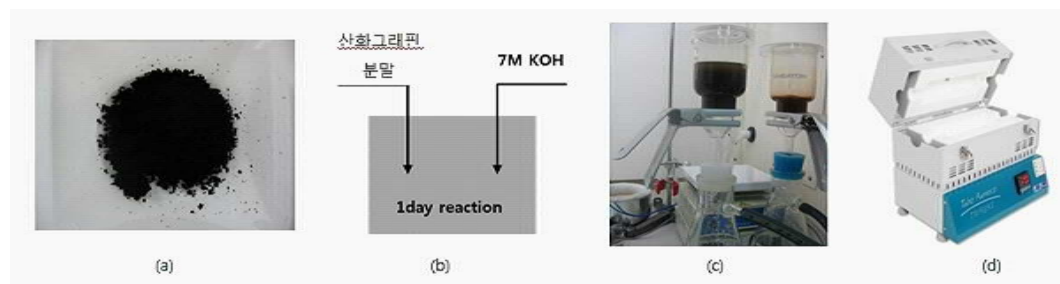
도면1



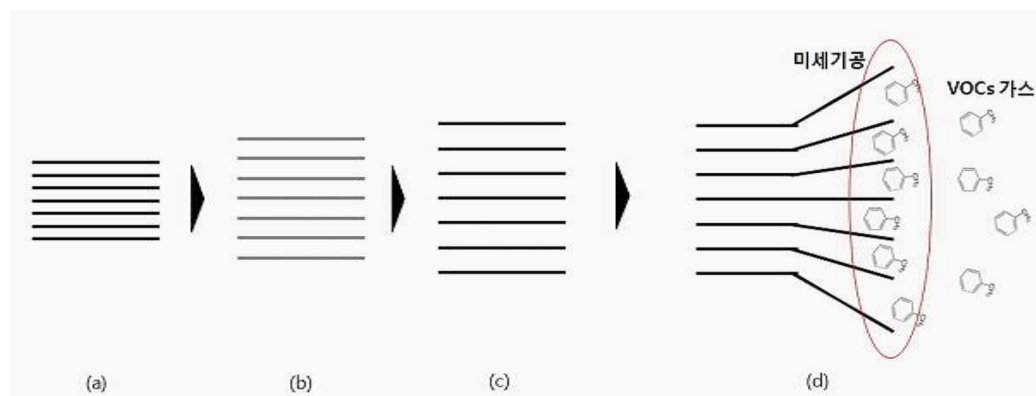
도면2



도면3



도면4



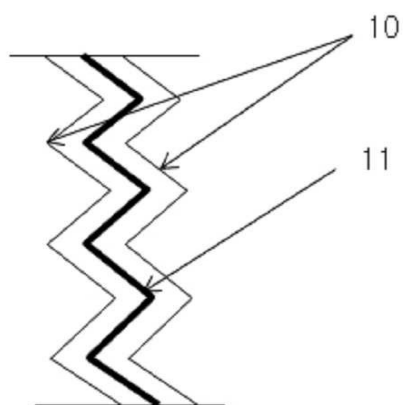
도면5



도면6



도면7



도면8

