(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0127724
(43) 공개일자 2023년09월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/32 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/3236 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0025371
(22) 출원일자 2022년02월25일
심사청구일자 2022년02월25일

(71) 출원인
한발대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
최원산
전라북도 완주군 봉동읍 둔산1로 107, 102동 1004호
김희주
대전광역시 서구 동서대로 967 코오롱아파트 7동 402호
(74) 대리인
특허법인 플러스

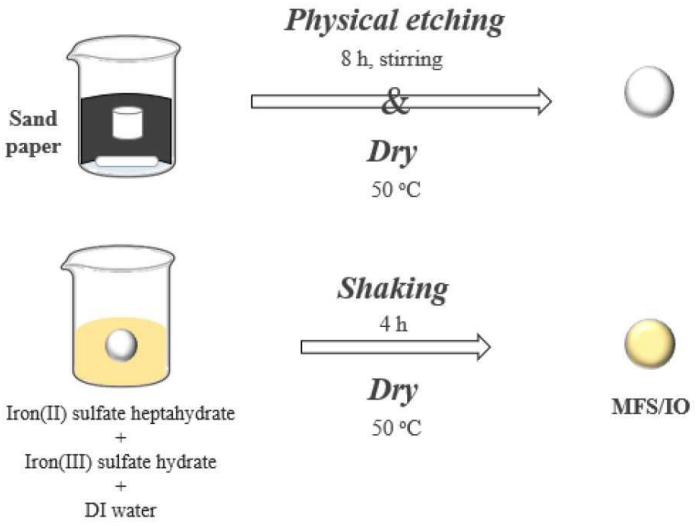
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **수용성 유해물질 제거용 흡수체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명에 따른 수용성 유해물질 제거용 흡수체는 다공성 지지체의 표면에 형성된 침상 구조의 금속 함유 나노입자 코팅층을 포함하여 제조되는 것으로, 수용성 유해물질을 자연적, 즉각적으로 제거할 수 있으며 액적 파편 발생을 방지하여 2차 오염을 막을 수 있다는 장점이 있고, 먼지 발생이 극히 적어 반도체 제조 공정과 같은 높은 수준의 청정도를 요구하는 환경에서도 수용성 유해물질을 제거할 수 있다는 장점이 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 20/28004 (2013.01)
B01J 20/3208 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425154393
과제번호	S3119514
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	중소기업R&D역량제고(R&D)
연구과제명	고농도 강산/강염기의 빠른 제거를 위한 능동형 흡수소재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한밭대학교산학협력단
연구기간	2021.07.01 ~ 2022.03.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 다공성 지지체를 금속 전구체 용액에 침지하는 단계; 및

(b) 상기 다공성 지지체의 표면에 침상 구조의 금속 함유 나노입자를 포함하는 코팅층을 형성하여 복합체를 제조하는 단계;

를 포함하는, 수용성 유해물질 제거용 흡수체의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (a) 단계 전에, 상기 다공성 지지체를 구형으로 물리적 식각을 하는 단계를 더 포함하는, 수용성 유해물질 제거용 흡수체의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 물리적 식각을 하는 단계는,

상기 다공성 지지체를 연마제가 포함된 수상에 침지하는 단계; 및

상기 다공성 지지체가 침지된 수상을 교반하는 단계;

를 포함하는, 수용성 유해물질 제거용 흡수체의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 유기 고분자를 포함하는, 수용성 유해물질 제거용 흡수체의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 유기 고분자는 폴리우레탄계 수지, 페놀계 수지, 멜라민계 수지, 아크릴계 수지, 폴리스티렌계 수지 및 폴리에스테르계 수지로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합인 것인, 수용성 유해물질 제거용 흡수체의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 금속 전구체 용액의 용매는 지방족 알코올 및 물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상 또는 둘의 조합인, 수용성 유해물질 제거용 흡수체의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 금속 함유 나노입자는 금속 산화물 나노입자인, 수용성 유해물질 제거용 흡수체의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 금속 함유 나노입자는 철(Fe), 주석(Sn), 니켈(Ni), 코발트(Co), 크롬(Cr), 망간(Mn) 및 가돌리늄(Gd)으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속을 포함하는 것인, 수용성 유해물질 제거용 흡수체의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 금속 함유 나노입자는 FeO, Fe_3O_4 및 Fe_2O_3로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합인, 수용성 유해물질 제거용 흡수체의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

(c) 상기 복합체를 금속 전구체 용액에 침지하는 단계; 및

(d) 상기 복합체의 표면에 침상 구조의 금속 함유 나노입자를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계; 를 포함하는 단위공정을 더 포함하되,

상기 단위공정을 1회 이상 수행하는, 수용성 유해물질 제거용 흡수체의 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 단위공정을 2회 수행하는, 수용성 유해물질 제거용 흡수체의 제조방법.

청구항 12

다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체의 표면에 형성된 침상 구조의 금속 함유 나노입자를 포함하는 코팅층; 을 포함하는, 수용성 유해물질 제거용 흡수체.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 수용성 유해물질 제거용 흡수체는 상기 수용성 유해물질 제거용 흡수체 100 중량부에 대하여 상기 코팅층을 1 내지 30 중량부를 포함하는, 수용성 유해물질 제거용 흡수체.

청구항 14

제 12항에 있어서,

상기 수용성 유해물질 제거용 흡수체는 평균 직경 0.1 ㎝ 내지 50 ㎝를 가지는, 수용성 유해물질 제거용 흡수체.

청구항 15

제 12항에 있어서,

상기 수용성 유해물질 제거용 흡수체는 액적 파편 형성 실험에 의해 발생한 액적 파편의 수가 50개 미만인, 수용성 유해물질 제거용 흡수체.

(상기 액적 파편 형성 실험에 의해 발생한 액적 파편의 수는 상기 흡수체에 15 wt%의 염산 수용액을 30 ㎝의 높이에서 1분 동안 200 ㎕씩 5번 수직낙하시킨 때 발생한 액적 파편의 수를 의미한다.)

청구항 16

제 12항에 있어서,

상기 수용성 유해물질 제거용 흡수체는 먼지 발생 실험에 의해 발생한 먼지 입자의 농도가 1200 piece/L 미만인, 수용성 유해물질 제거용 흡수체.

(상기 먼지 발생 실험에 의해 발생한 먼지 입자의 농도는 청정실에 위치한 45 ㎝ × 30 ㎝ × 30 ㎝ 크기의 상자 안의 상기 흡수체에 증류수를 30 ㎝의 높이에서 1분 간격으로 10분 동안 8 ㎖씩 수직낙하시킨 때 발생한 부피당 먼지입자의 수를 의미한다.)

청구항 17

제 12항 내지 제 16항 중 어느 한 항의 수용성 유해물질 제거용 흡수체를 이용하여 유해물질을 제거하는 방법.

청구항 18

제 17항에 있어서,

상기 유해물질은 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 염산(HCl), 브롬화수소산(HBr), 아이오딘화수소산(HI), 과염소산($HClO_4$), 수산화리튬(LiOH), 수산화나트륨(NaOH) 및 수산화칼륨(KOH)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함하는 것인, 유해물질을 제거하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수용성 유해물질 제거용 흡수체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 기름, 유기 용매 및 수용성 유해물질 등은 일반적으로 제조업에서 흔히 사용된다. 이러한 유해물질의 유출은 인간의 건강과 환경 모두에 치명적인 결과를 초래한다. 이에 산업체에서는 사용된 유해물질 폐기물 및 잔류물을 적절히 처리하기 위한 노력을 기울이고 있다.

[0003] 유해물질 제거를 위한 방법으로 중화, 희석, 세척, 생물학적 정화, 고형화, 흡수 등이 있다. 이 중 흡수는 유해물질 제거를 위한 편리하고 효율적인 전략이다. 대부분의 이전 연구는 소수성 소재를 합성하여 기름 및 유기 용매를 제거하는데 중점을 두었으며, 수용성 유해물질을 제거할 수 있는 소재에 대한 기술은 상대적으로 적게 관심을 받아왔다. 또한 현재 시판되고 있는 수용성 유해물질 제거 소재는 기준을 충족하지 못하고 매우 낮은 제거 효율을 갖는다.

[0004] 특히 반도체와 같이 청정실에서 제조되는 경우에는 수용성 유해물질 제거에 사용되는 소재는 높은 제거 효율을 가져야 할 뿐만 아니라, 제거 시 발생되는 액적 파편의 수나 미세먼지 입자의 수가 극히 적어야 한다.

[0005] 따라서, 수용성 유해물질을 외부의 힘 없이 자연적으로 흡수하면서 높은 제거 효율을 가지며, 액적 파편의 형성을 효율적으로 방지함과 동시에 먼지 발생이 적은 수용성 유해물질 제거용 소재의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 수용성 유해 물질을 외부의 힘 없이 자연적으로 흡수하면서 높은 제거 효율을 가지는 수용성 유해물질 제거용 흡수체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 일 목적은 2차 오염 방지를 위해 액적 파편의 형성을 방지하는 수용성 유해물질 제거용 흡수체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 일 목적은 반도체 제조 공정과 같은 높은 수준의 청정도를 요구하는 환경에서도 사용이 가능하도록 먼지 발생이 극히 적은 수용성 유해물질 제거용 흡수체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예는,

[0010] (a) 다공성 지지체를 금속 전구체 용액에 침지하는 단계; 및

[0011] (b) 상기 다공성 지지체의 표면에 침상 구조의 금속 함유 나노입자를 포함하는 코팅층을 형성하여 복합체를 제조하는 단계;

[0012] 를 포함하는, 수용성 유해물질 제거용 흡수체의 제조방법을 제공한다.

[0013] 본 발명의 일 실시예는,

[0014] 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체의 표면에 형성된 침상 구조의 금속 함유 나노입자를 포함하는 코팅층; 을 포함하는, 수용성 유해물질 제거용 흡수체를 제공한다.

[0015] 본 발명의 일 실시예는,

[0016] 상기 유해물질 제거용 흡수체를 이용하여 유해물질을 제거하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 일 실시예에 따른 수용성 유해물질 제거용 흡수체는 수용성 유해물질을 자연적, 즉각적으로 제거할 수 있으며 액적 파편 발생을 방지하여 2차 오염을 막을 수 있다는 장점이 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 수용성 유해물질 제거용 흡수체는 먼지 발생이 극히 적어 반도체 제조 공정과 같은 높은 수준의 청정도를 요구하는 환경에서도 수용성 유해물질을 제거할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수용성 유해물질 제거를 위한 복합체의 제조 공정을 나타낸 모식도이다.

도 2는 비교예 1에서 제조한 다공성 지지체, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4 및 실시예 5에서 각각 제조한 복합체의 표면을 관찰한 주사전자현미경 사진이다.

도 3은 비교예 1에서 제조한 다공성 지지체, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4 및 실시예 5에서 각각 제조한 복합체의 열중량 분석 결과에 대한 도면이다.

도 4는 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4 및 실시예 5에서 각각 제조한 복합체의 흡수 용량 및 흡수 속도를 나타낸 도면이다.

도 5는 상용되는 유해물질 제거용 소재, 비교예 1의 다공성 지지체 및 실시예 3의 복합체에 대한 액적 파편 형성 실험 결과를 나타낸 도면이다.

도 6는 상용되는 유해물질 제거용 소재, 비교예 1의 다공성 지지체 및 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4 및 실시예 5에서 각각 제조한 복합체에 대한 먼지 발생 실험 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0021] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0022] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0023] 또한 본 발명의 명세서에서, "포함한다"는 표현은 “구비한다”, “함유한다”, “가진다” 또는 “특징으로 한다” 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.

[0025] 본 발명의 발명자들은 수용성 유해물질 제거용 소재에 대한 연구를 거듭한 결과, 수용성 유해물질이 사용되는 제조 공정에서 수용성 유해물질을 외부의 힘 없이 자연적 및 즉각적으로 제거하고, 2차 오염을 방지 하기위해

액적 파편을 형성하지 않으며, 높은 수준의 청정도를 요구하는 환경에서도 사용할 수 있도록 먼지 발생이 현저히 적은 유해물질 제거용 흡수체를 제공할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0027] 이하, 본 발명에 대해서 구체적으로 설명한다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 수용성 유해물질 제거용 흡수체의 제조방법은,

[0029] (a) 다공성 지지체를 금속 전구체 용액에 침지하는 단계; 및

[0030] (b) 상기 다공성 지지체의 표면에 침상 구조의 금속 함유 나노입자를 포함하는 코팅층을 형성하여 복합체를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0031] 일 실시예에 따른 수용성 유해물질 제거용 흡수체는 상기 (a) 단계 및 (b) 단계를 포함하여 제조되어 상기 다공성 지지체의 표면 상에 침상 구조의 금속 함유 나노입자를 포함하는 코팅층을 가짐으로써, 비표면적이 높아져 수용성 유해물질의 흡수 용량 및 흡수 속도가 향상될 수 있다. 또한, 상기 수용성 유해물질 제거용 흡수체는 침상 구조의 침상 구조의 금속 함유 나노입자를 포함하는 코팅층을 가짐으로써, 액적 파편의 형성을 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 미세 먼지의 발생을 현저히 낮출 수 있다. 그에 따라, 본 발명의 일 실시예에 따른 수용성 유해물질 제거용 흡수체는 반도체 제조 공정과 같은 높은 수준의 청정도를 요구하는 환경에 적용될 수 있다.

[0032] 일 실시예에 있어서, 수용성 유해물질 제거용 흡수체의 제조방법은 상기 (a) 단계 전에, 상기 다공성 지지체를 구형으로 물리적 식각을 하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0033] 일 실시예에 있어서, 상기 물리적 식각을 하는 단계는 상기 다공성 지지체를 연마제가 포함된 수상에 침지하는 단계; 및 상기 다공성 지지체가 침지된 수상을 교반하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0034] 상기 다공성 지지체를 연마제가 포함된 수상에 침지하는 단계에 있어서, 상기 연마제는 상기 다공성 지지체를 구형으로 물리적 식각을 할 수 있는 수단이면 특별히 제한되지 않으며, 상기 연마제의 비제한적인 일 예로 사포, 숫돌 등일 수 있다.

[0035] 상기 (a) 단계 이전에 상기 다공성 지지체를 구형으로 물리적 식각을 하는 단계를 포함함으로써, 상기 다공성 지지체의 표면이 보다 거칠게 형성될 수 있다. 이에 따라 상기 (b) 단계에서 상기 다공성 지지체의 표면에 침상 구조의 금속 함유 나노입자를 포함하는 코팅층이 보다 안정적으로 형성될 수 있으며, 수용성 유해물질의 흡수 능력, 액적 파편의 형성 방지 및 먼지 입자의 발생 감소의 효과가 보다 더 효과적으로 구현될 수 있다.

[0036] 상기 (a) 단계는 다공성 지지체를 금속 전구체 용액에 침지하는 단계로서, 상기 다공성 지지체는 유기 고분자를 포함할 수 있으며, 상기 유기 고분자는 폴리우레탄계 수지, 페놀계 수지, 멜라민계 수지, 아크릴계 수지, 폴리스티렌계 수지 및 폴리에스테르계 수지로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있으나, 특별히 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 구체적인 일 예로, 상기 멜라민계 수지는 멜라민 포름알데히드일 수 있으며, 상기 멜라민계 수지를 이용한 다공성 지지체는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 공지된 발포 방법을 통해 멜라민 포름알데히드를 발포하여 제조된 것일 수 있다.

[0038] 상기 공지된 발포 방법을 통해 제조된 멜라민 포름알데히드 다공성 지지체는 특별히 이에 제한되는 것은 아니지만, 구체적인 일 예로, 멜라민 포름알데히드 예비축합물을 발포제를 이용하여 용매 중에 발포시켜 제조된 것을 사용할 수 있다. 상기 다공성 지지체는 그 형상이 특별히 제한되지 않고, 옷감 혹은 천의 형태를 가질 수 있으며, 스폰지 형태일 수 있다. 이는 적용분야에 따라 크기와 함께 조절될 수 있다.

[0039] 상기 다공성 지지체는 기공의 크기를 제한하지 않고 다양한 기공 크기를 가 지는 다중구조일 수 있다. 바람직하게는 상기 다공성 지지체가 마이크로 기공(Micro-pores), 메조 기공(Meso-pores) 및 마크로 기공(Macro-pores)을 포함하는 계층적 다공구조를 갖는 것이 더욱 좋다. 이때, 본 발명에서 상기 마이크로 기공, 메조 기공 및 마크로 기공은 IUPAC의 분류에 따라 분류되는 것으로, 2 ㎚ 이하의 기공을 마이크로 기공, 2 ㎚ 내지 50 ㎚의 기공을 메조 기공, 그리고 50 ㎚보다 큰 기공을 마크로 기공인 것으로 한다. 상기 계층적 다공구조를 갖는 다공성 지지체는 케스케이드 효과에 의해 고속의 흡착과 동시에 흡착율을 획기적으로 향상시킬 수 있다는 측면에서 있어서 더욱 좋다.

[0040] 또한, 상기 금속 전구체 용액의 용매는 지방족 알코올 및 물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상 또는

둘의 조합일 수 있으며, 바람직하게는 상기 용매는 물일 수 있으나 특별히 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 또한, 상기 금속 전구체 용액은 철(Fe), 주석(Sn), 니켈(Ni), 코발트(Co), 크롬(Cr), 망간(Mn) 및 가돌리늄(Gd)으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속을 포함할 수 있다. 상기 금속 전구체의 비제한적인 일 예는 염화제이철, 황산제이철, 질산제이철 등의 전구체 또는 이들의 수화물 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있으나, 특별히 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 상기 (b) 단계는 상기 다공성 지지체의 표면에 침상 구조의 금속 함유 나노입자를 포함하는 코팅층을 형성하여 복합체를 제조하는 단계로서, 구체적으로, 상기 침상 구조의 금속 함유 나노입자는 수용성 유해물질 제거용 흡수체를 제조하기 위해 상기 다공성 지지체의 표면 및/또는 다공성 지지체의 내부 기공의 표면에 합성되는 것일 수 있다.

[0043] 상기 금속 함유 나노입자는 구체적인 일 예로, 금속 산화물 나노입자일 수 있다. 상기 금속 함유 나노입자는 철(Fe), 주석(Sn), 니켈(Ni), 코발트(Co), 크롬(Cr), 망간(Mn) 및 가돌리늄(Gd)으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다.

[0044] 상기 금속 함유 나노입자는 FeO, Fe_3O_4 및 Fe_2O_3로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있으나, 특별히 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 일 실시예에 있어서, 상기 침상 구조의 금속 함유 나노입자를 포함하는 코팅층의 두께는 100 ㎚ 내지 5,000 ㎚일 수 있으며, 바람직하게는 100 ㎚ 내지 4,000 ㎚, 보다 바람직하게는 500 ㎚ 내지 2,000 ㎚인 것이 본 발명이 목적하는 수용성 유해물질 제거용 흡수체의 흡수 성능을 향상시킬 수 있는 측면에서 더욱 좋다.

[0046] 상기 (b) 단계는 상기 다공성 지지체의 표면에 침상 구조의 금속 함유 나노입자를 포함하는 코팅층을 형성하여 복합체를 제조하는 단계로서, 구체적으로 상기 (a) 단계에서 금속 전구체 용액에 침지된 다공성 지지체를 교반, 초음파 처리 또는 볼텍스 처리 등의 공지된 처리방법을 통해 상기 다공성 지지체의 표면에 침상 구조의 금속 함유 나노입자를 포함하는 코팅층을 형성하여 복합체를 제조하는 것일 수 있다.

[0047] 상기 처리방법에 있어서, 교반 시간은 상기 다공성 지지체 표면에 상기 침상 구조의 금속 함유 나노입자가 균일하게 합성될 수 있는 범위 내에서 수행되는 한 특별히 제한되지 않으며, 일 예로, 1시간 내지 10시간 또는 1시간 내지 5시간일 수 있다.

[0048] 상기 처리방법에 있어서, 볼텍스 처리 시간은 상기 다공성 지지체 표면에 상기 침상 구조의 금속 함유 나노입자가 균일하게 합성될 수 있는 범위 내에서 수행되는 한 특별히 제한되지 않으며, 구체적으로 1분 내지 1시간일 수 있다.

[0049] 상기 교반, 초음파 처리 또는 볼텍스 처리 등에 의해 처리한 이후에, 제조된 복합체를 세척 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 증류수를 이용해 1회 내지 5회 연속적으로 세척하고 건조하여 잔여물을 제거할 수 있으나 특별히 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 상기 제조된 복합체를 건조하는 조건은 상기 침상 구조의 금속 함유 나노입자가 표면에 합성된 다공성 지지체 내 용매를 증발시킬 수 있는 건조 조건이라면 특별히 제한되지 않으나, 일 예로 1분 내지 5시간 동안 건조할 수 있고, 온도 범위는 20 ℃ 내지 60 ℃에서 건조하는 것일 수 있다.

[0051] 일 실시예에 따른 수용성 유해물질 제거용 흡수체의 제조방법은,

[0052] (c) 상기 복합체를 금속 전구체 용액에 침지하는 단계; 및

[0053] (d) 상기 복합체의 표면에 침상 구조의 금속 함유 나노입자를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 단위공정을 더 포함하되, 상기 단위공정을 1회 이상 수행하는 것일 수 있다.

[0054] 일 실시예에 따른 수용성 유해물질 제거용 흡수체의 제조방법은 상기 단위공정을 1회 이상 더 포함함으로써 상기 다공성 지지체의 표면에 코팅된 침상 구조의 금속 함유 나노입자의 함량을 증가시킬 수 있고, 이에 따라 상기 흡수체의 비표면적이 보다 더 높아져 수용성 유해물질의 흡수 능력, 액적 파편의 형성 방지 및 먼지 입자의 발생 감소의 효과가 보다 더 효과적으로 구현될 수 있다.

[0055] 일 실시예에 있어서, 상기 단위공정을 1회 이상 또는 2회 이상 수행할 수 있으며, 상한은 특별히 제한되는 것은 아니나 일 예로 10회 이하, 7회 이하, 또는 5회 이하일 수 있다.

[0056] 일 실시예에 따른 수용성 유해물질 제거용 흡수체의 제조방법은 상기 단위공정을 2회 수행하는 것일 수 있으나,

반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 일 실시예에 따른 수용성 유해물질 제거용 흡수체는 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체의 표면에 형성된 침상 구조의 금속 함유 나노입자를 포함하는 코팅층; 을 포함할 수 있다.

[0059] 일 실시예에 있어서, 상기 수용성 유해물질 제거용 흡수체는 상술한 제조방법에 의하여 제조될 수 있으며, 다공성 지지체, 침상 구조의 금속 함유 나노입자 및 코팅층에 관하여는 상술한 바를 적용할 수 있다.

[0060] 상기 수용성 유해물질 제거용 흡수체는 상기 수용성 유해물질 제거용 흡수체 100 중량부에 대하여 상기 코팅층을 1 내지 30 중량부를 포함할 수 있으며, 구체적으로는, 1 내지 25 중량부 또는 5 내지 25 중량부의 상기 코팅층을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 수용성 유해물질 제거용 흡수체 100 중량부에 대하여 상기 코팅층을 10 내지 20 중량부를 포함할 수 있다.

[0061] 또한, 상기 수용성 유해물질 제거용 흡수체는 평균 직경 0.1 ㎝ 내지 50 ㎝를 가질 수 있으며, 구체적으로는 0.1 ㎝ 내지 25 ㎝ 또는 0.1 ㎝ 내지 10 ㎝일 수 있다.

[0062] 일 실시예에 있어서, 상기 수용성 유해물질 제거용 흡수체는 액적 파편 형성 실험에 의해 발생한 액적 파편의 수가 50개 미만일 수 있다.

[0063] 상기 액적 파편 형성 실험에 의해 발생한 액적 파편의 수는 상기 흡수체에 15 wt%의 염산 수용액을 30 ㎝의 높이에서 1분 동안 200 ㎕씩 5번 수직낙하시킨 때 발생한 액적 파편의 수를 의미한다.

[0064] 구체적으로, 상기 수용성 유해물질 제거용 흡수체는 액적 파편 형성 실험에 의해 발생한 액적 파편의 수가 45개 미만, 40개 미만 또는 35개 미만일 수 있다.

[0065] 또한, 상기 수용성 유해물질 제거용 흡수체는 먼지 발생 실험에 의해 발생한 먼지 입자의 농도가 1200 piece/L 미만일 수 있다.

[0066] 상기 먼지 발생 실험에 의해 발생한 먼지 입자의 농도는 청정실에 위치한 45 ㎝ × 30 ㎝ × 30 ㎝ 크기의 상자 안의 상기 흡수체에 증류수를 30 ㎝의 높이에서 1분 간격으로 10분 동안 8 ㎖씩 수직낙하시킨 때 발생한 부피당 먼지입자의 수를 의미한다.

[0067] 상기 먼지 발생 실험에 이용되는 청정실은 반도체 공정에 통상적으로 이용되는 청정실이면 가능하며, 이에 반드시 제한되는 것은 아니나, 이에 대한 구체적인 일 예는 ISO 6, Class 1000으로 청정도가 관리되고 있는 청정실일 수 있다.

[0068] 구체적으로, 상기 수용성 유해물질 제거용 흡수체는 먼지 발생 실험에 의해 발생한 먼지 입자의 농도가 1150 piece/L 미만일 수 있다.

[0070] 일 실시예에 따른 유해물질을 제거하는 방법은 상술한 수용성 유해물질 제거용 흡수체를 이용하여 수행될 수 있다.

[0071] 상기 유해물질을 제거하는 방법은 상기 수용성 유해물질 제거용 흡수체를 이용함으로써, 수용성 유해물질을 자연적, 즉각적으로 제거할 수 있으며 액적 파편 발생을 방지하여 2차 오염을 막을 수 있을 뿐만 아니라, 먼지 발생이 극히 적어 반도체 제조 공정과 같은 높은 수준의 청정도를 요구하는 환경에서도 수용성 유해물질을 제거할 수 있다.

[0072] 상기 유해물질은 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 염산(HCl), 브롬화수소산(HBr), 아이오딘화수소산(HI), 과염소산($HClO_4$), 수산화리튬(LiOH), 수산화나트륨(NaOH) 및 수산화칼륨(KOH)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0074] 이하는 본 발명의 실시예들을 이용하여 더욱 명확히 설명한다. 본 발명의 실시예들을 통해 본 발명의 우수함을 실험적으로 보이나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 예일 뿐, 본 발명이 제시되는 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양

한 수정 및 변형이 가능하다.

[0076] <실시예 1>

[0077] 단계 1: 다공성 지지체(MFS; Melamine formaldehyde Sponge)의 제조

[0078] 200 ㎖ 비커의 내벽에 사포를 두르고 상기 비커에 증류수 150 ㎖와 높이 2 ㎝ 및 직경 1 ㎝의 원기둥 형태의 멜라민 수지(바소텍(Basotect®), 바스프사)를 투입하고 8시간 동안 교반시킨 후 상기 멜라민 수지를 꺼내어 50 ℃에서 건조하여 구형의 다공성 지지체(MFS)를 제조하였다.

[0079] 단계 2: 복합체(MFS/IO; Melamine formaldehyde Sponge/Iron Oxide)의 제조

[0080] 철(II) 황산염 칠수화물(Iron(II) sulfate heptahydrate) 18.5 ㎎, 철(III) 황산염 수화물(Iron(III) sulfate hydrate) 34.8 ㎎ 및 증류수 10 ㎖의 혼합물을 제조하고 실온에서 1분 동안 교반하였다. 다음으로, 상기 혼합물에 증류수 10 ㎖ 및 상기 제조된 구형의 다공성 지지체를 투입한 후, 실온에서 4시간 동안 격렬하게 흔들면서 반응시켰다. 그 후, 증류수로 3회 세척하고 50 ℃에서 건조하여 상기 다공성 지지체의 표면에 산화철 나노입자 코팅층이 형성된 제1복합체(MFS/IO(1))를 제조하였다.

[0081] 상기 수용성 유해물질 제거를 위한 복합체의 제조 공정 모식도를 도 1에 나타냈다.

[0083] <실시예 2>

[0084] 철(II) 황산염 칠수화물(Iron(II) sulfate heptahydrate) 18.5 ㎎, 철(III) 황산염 수화물(Iron(III) sulfate hydrate) 34.8 ㎎ 및 증류수 10 ㎖의 혼합물을 제조하고 실온에서 1분 동안 교반하였다. 다음으로, 상기 혼합물에 증류수 10 ㎖ 및 실시예 1과 동일한 방식으로 제조된 제1복합체를 투입한 후, 실온에서 4시간 동안 격렬하게 흔들면서 반응시켰다. 그 후, 증류수로 3회 세척하고 50 ℃에서 건조하여 상기 제1복합체의 표면에 산화철 나노입자 코팅층이 형성된 제2복합체(MFS/IO(2))를 제조하였다.

[0086] <실시예 3>

[0087] 철(II) 황산염 칠수화물(Iron(II) sulfate heptahydrate) 18.5 ㎎, 철(III) 황산염 수화물(Iron(III) sulfate hydrate) 34.8 ㎎ 및 증류수 10 ㎖의 혼합물을 제조하고 실온에서 1분 동안 교반하였다. 다음으로, 상기 혼합물에 증류수 10 ㎖ 및 실시예 2과 동일한 방식으로 제조된 제2복합체를 투입한 후, 실온에서 4시간 동안 격렬하게 흔들면서 반응시켰다. 그 후, 증류수로 3회 세척하고 50 ℃에서 건조하여 상기 제2복합체의 표면에 산화철 나노입자 코팅층이 형성된 제3복합체(MFS/IO(3))를 제조하였다.

[0089] <실시예 4>

[0090] 철(II) 황산염 칠수화물(Iron(II) sulfate heptahydrate) 18.5 ㎎, 철(III) 황산염 수화물(Iron(III) sulfate hydrate) 34.8 ㎎ 및 증류수 10 ㎖의 혼합물을 제조하고 실온에서 1분 동안 교반하였다. 다음으로, 상기 혼합물에 증류수 10 ㎖ 및 실시예 3과 동일한 방식으로 제조된 제3복합체를 투입한 후, 실온에서 4시간 동안 격렬하게 흔들면서 반응시켰다. 그 후, 증류수로 3회 세척하고 50 ℃에서 건조하여 상기 제3복합체의 표면에 산화철 나노입자 코팅층이 형성된 제4복합체(MFS/IO(4))를 제조하였다.

[0092] <실시예 5>

[0093] 철(II) 황산염 칠수화물(Iron(II) sulfate heptahydrate) 18.5 ㎎, 철(III) 황산염 수화물(Iron(III) sulfate hydrate) 34.8 ㎎ 및 증류수 10 ㎖의 혼합물을 제조하고 실온에서 1분 동안 교반하였다. 다음으로, 상기 혼합물에 증류수 10 ㎖ 및 실시예 4와 동일한 방식으로 제조된 제4복합체를 투입한 후, 실온에서 4시간 동안 격렬하게 흔들면서 반응시켰다. 그 후, 증류수로 3회 세척하고 50 ℃에서 건조하여 상기 제4복합체의 표면에 산화철 나노입자 코팅층이 형성된 제5복합체(MFS/IO(5))를 제조하였다.

[0095] <비교예 1>

[0096] 실시예 1과 동일한 방법으로 구형의 다공성 지지체를 제조하였다.

[0098] <실험예 1>

[0099] 비교예 1에서 제조한 다공성 지지체, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4 및 실시예 5에서 각각 제조한 복합체의 표면을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, S-4800, HITACHI)을 통해 관찰하였으며, 이를 도 2에 나타내었다.

[0100] 도 2에서 보는 바와 같이, a)는 비교예 1에서 제조한 다공성 지지체의 SEM 사진이고, b), c), d), e) 및 f)는 순서대로 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4 및 실시예 5에서 각각 제조한 복합체의 SEM 사진이다.

[0101] 도 2의 a)는 비교예 1의 다공성 지지체의 골격이 상호 연결된 네트워크 구조를 보여주고, 비교예 1의 다공성 지지체의 표면이 실시예 1 내지 실시예 5의 복합체의 표면에 비해 매끄러운 것을 확인할 수 있다. 도 2의 b)는 산화철 나노입자 코팅층을 1회 합성한 후의 모습으로, 울퉁불퉁한 입자가 상기 다공성 지지체 표면에 형성되었음을 확인할 수 있다. 도 2의 c)는 산화철 나노입자 코팅층을 2회 합성한 후의 모습으로, 더욱 울퉁불퉁한 입자가 상기 다공성 지지체 표면에 형성되었음을 확인할 수 있다. d)는 산화철 나노입자 코팅층을 3회 합성한 후의 모습으로, 뾰족한 형태의 입자가 상기 다공성 지지체 표면에 형성되었음을 확인할 수 있다. e)는 산화철 나노입자 코팅층을 4회 합성한 후의 모습으로, 더욱 뾰족한 형태의 입자가 두껍게 상기 다공성 지지체 표면에 형성되었음을 확인할 수 있다. f)는 산화철 나노입자 코팅층을 5회 합성한 후의 모습으로, 바늘과 같은 형태의 입자가 상기 다공성 지지체 표면에 형성되었음을 확인하였다.

[0103] <실험예 2>

[0104] 열중량 분석(TGA, N-1500, Sinco)을 통해 비교예 1에서 제조한 다공성 지지체, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4 및 실시예 5에서 각각 제조한 복합체에 대하여 산화철 나노입자의 함량을 분석하였으며, 이를 도 3에 나타내었다.

[0105] 도 3에서 보는 바와 같이, a)는 비교예 1에 따른 다공성 지지체의 자료이고, b), c), d), e) 및 f)는 순서대로 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4 및 실시예 5에서 각각 제조한 복합체의 자료이다.

[0106] 상기 열중량 분석은 구체적으로 유기물 지지체에 합성된 무기물의 함량을 측정하는 분석 방법으로서, 온도를 상승시켜 유기물을 태우고 남은 무기물의 무게를 측정하는 분석 방법이다. 즉, 열에 약한 유기물인 멜라민 수지 다공성 지지체는 온도 상승 시 타서 제거되고, 열에 강한 무기물인 산화철 나노입자는 남게 된다. 이와 같이 남게 된 산화철 나노입자의 무게를 측정하여 상기 다공성 지지체에 합성된 산화철 나노입자의 함량을 측정하였다. 도 3의 a)는 상기 다공성 지지체로 유기물이지만 질소의 난연 특성에 의해 2.19%의 잔여량을 보여준다. 도 3의 b), c), d), e) 및 f)는 순서대로 산화철 나노입자 코팅층을 각각 1회, 2회, 3회, 4회 및 5회를 합성한 복합체로서, 상기 열중량 분석에 의한 산화철 나노입자의 함량이 각각 8.46%, 12.35%, 14.14%, 15.78% 및 22.89%임을 보여준다.

[0108] <실험예 3>

[0109] 수용성 유해물질 낙하 실험을 통해 실시예 1 내지 실시예 5의 복합체의 수용성 유해물질 흡수 능력(흡수 용량 및 흡수 속도)을 확인하였으며, 실험 결과를 도 4에 나타내었다.

[0110] 도 4의 a) 내지 e)는 순서대로 실시예 1 내지 실시예 5의 복합체를 각각 수용성 유해물질(50 wt% NaOH 수용액)에 일정 높이(5 ㎝)에서 낙하시킨 후 상기 복합체가 가라앉는 시간을 측정하는 실험을 나타내는 도면이다.

[0111] 도 4의 f)는 a) 내지 e)의 복합체의 흡수 용량 및 각 복합체가 수용성 유해물질을 흡수하여 완전히 가라앉는 시간을 나타낸 그래프이다. 구체적으로 상기 흡수용량은 하기 식 1에 의해 도출되었다.

[0112] [식 1]

[0113] 흡수용량(%) = $(m_2 - m_1)/m_1$ x 100(%)

[0114] 상기 식 1에서, m_1은 수용성 유해물질 낙하 실험을 하기 전의 복합체의 무게이며, m_2는 수용성 유해물질 낙하 실험을 한 후의 복합체의 무게이다.

[0115] 실시예에서 제조한 복합체는 다공성 지지체의 표면에 산화철 나노입자가 합성된 것으로서, 침상 구조에 의해 비표면적이 높아 흡수용량이 높아진다. 따라서 산화철 나노입자 코팅층의 합성 횟수가 증가할수록 복합체의 유해물질의 흡수 속도가 증가함을 확인할 수 있다. 그러나 산화철 나노입자 코팅층이 일정 두께 이상으로 두꺼워지면 흡수용량이 오히려 낮아지는 경향을 보인다. 이에 따라 산화철 나노입자 코팅층을 3회 합성한 실시예 3의 복합체가 가장 높은 흡수 용량을 가진다.

[0117] <실험예 4>

[0118] 액적 파편 형성 실험을 통해 실시예에 따른 복합체에 수용성 유해물질(15% wt% HCl 수용액)을 일정 높이(30 ㎝)에서 1분간 200 ㎕씩 5번 수직낙하시킨 후 수용성 유해물질의 액적 파편이 얼마나 발생하는지를 확인하였으며, 실험결과를 도 5에 나타내었다.

[0119] 도 5의 a) 및 d)는 상용되는 유해물질 제거용 소재(Schoeller Textiles AG사)에 대한 액적 파편 형성 실험을 나타낸 것이고, b) 및 e)는 비교예 1의 다공성 지지체에 대한 액적 파편 형성 실험을 나타낸 것이며, c) 및 f)는 실시예 3의 복합체에 대한 액적 파편 형성 실험을 나타낸 것이다.

[0120] 그 결과, a) 및 d)의 상용되는 유해물질 제거용 소재와 b) 및 e)의 비교예 1의 다공성 지지체의 경우에는 액적 파편이 다수 발생하여 주변부에 젖은 흔적이 많음을 확인하였다. 그러나 c) 및 f)의 실시예 3의 복합체의 경우에는 주변부에 젖은 흔적이 적은 것으로 보아 현저히 적은 액적 파편이 발생하였음을 확인하였다.

[0121] 도 5의 g)는 각 소재 주변부의 젖은 액적 파편의 수를 세어 표로 나타낸 자료이다. 도 5의 g)에서, MFS/IO(3)는 실시예 3의 복합체를, Pad는 상용되는 유해물질 제거용 소재를, MFS는 비교예 1의 다공성 지지체를 가리킨다. 상기 실시예 3의 복합체의 경우 32개로 가장 적은 액적 파편 수를 보였다.

[0122] 도 5의 h) 및 i)는 본 발명의 일 실시예에 따른 수용성 유해물질 제거용 흡수체가 적은 액적 파편을 형성하는 이유를 나타낸 모식도이다. 도 5의 h)에서 볼 수 있듯이, a) 및 d)의 상용되는 유해물질 제거용 소재와 b) 및 e)의 비교예 1의 다공성 지지체는 매끈한 표면을 가지고 있기 때문에 액적이 표면에 떨어졌을 때 많은 파편을 형성한다. 그에 반해, 도 5의 i)에서 볼 수 있듯이, c) 및 f)의 상기 실시예 3의 복합체는 표면에 침상 구조의 입자가 합성되어 있으므로, 액적 파편 형성이 방지되어 2차 오염을 막을 수 있다.

[0124] <실험예 5>

[0125] 먼지 발생 실험을 통해 실시예에 따른 복합체에 증류수를 30 ㎝의 높이에서 1분 간격으로 10분 동안 8 ㎖씩 수직낙하시킨 때 발생한 부피당 먼지입자의 수를 측정하였으며, 실험결과를 도 6에 나타내었다.

[0126] 도 6의 a)는 먼지 발생 실험을 위한 실험 장치를 나타낸 모식도이다. 실험 상자(45 ㎝ × 30 ㎝ × 30 ㎝)를 청정실(ISO 6, Class 1000)에 두고 실험을 진행하였고, 입자 계수기(Particle counter, HT-9601, XINTES)를 통해 먼지 입자 수를 측정하였다. a)는 정적 실험 장치로 증류수 방울을 실시예 1 내지 실시예 5에 따른 각각의 복합체에 일정 높이(30 ㎝)에서 1분 간격으로 10분 동안 8 ㎖씩 떨어뜨렸다.

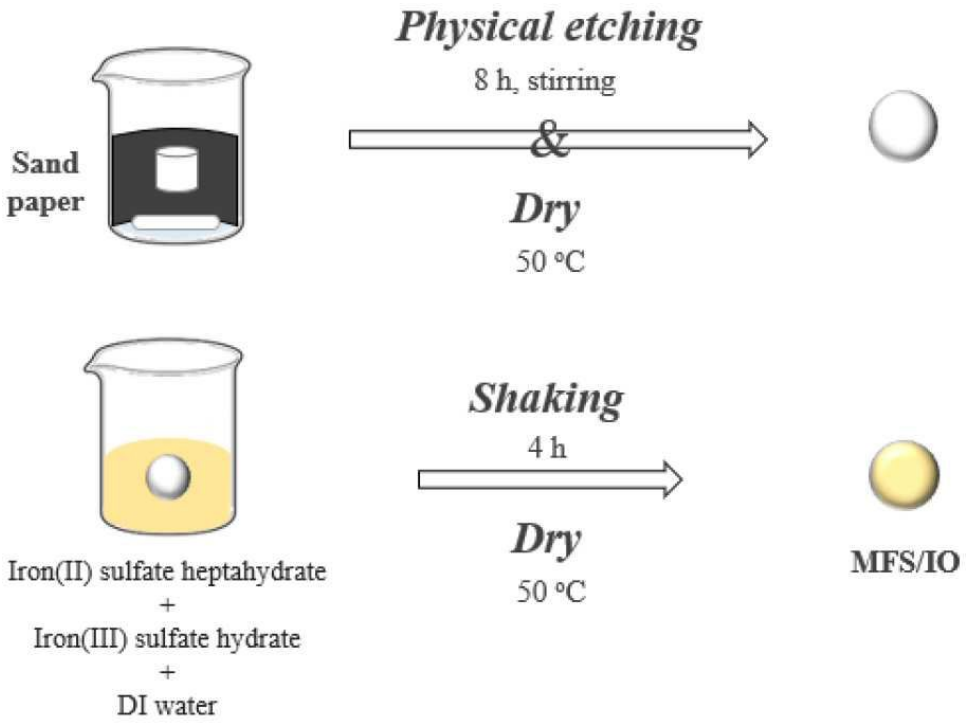
[0127] 도 6의 b), c) 및 d)는 a)의 정적 실험 장치에서 실험한 결과이며, 발생한 먼지입자의 크기별로 b) 0.3 ㎛, c) 2.5 ㎛ 및 d) 10 ㎛ 측정하여 나타낸 자료이다. 도 6의 b)의 Pad는 상용되는 유해물질 제거용 소재를, MFS는 비교예 1에 따른 다공성 지지체를, MFS/IO(1), MFS/IO(2), MFS/IO(3), MFS/IO(4) 및 MFS/IO(5)는 각각 실시예 1 내지 실시예 5에 따른 복합체를 가리킨다. 상용되는 유해물질 제거용 소재의 경우, 증류수를 한 방울 떨어뜨렸을 때 3분 이내에 0.3 ㎛ 크기의 먼지 입자 3361 piece/L를 발생시켰다. 또한 비교예 1에 따른 다공성 지지체의 경우, 생성된 먼지 입자의 농도는 960 piece/L이다. 실시예 1 내지 실시예 5에 따른 복합체의 경우, 발생된 먼지 입자의 농도는 1120 내지 280 piece/L로 비교예 1에 따른 다공성 지지체보다 낮거나 유사한 농도를 보여, 먼지 발생이 극히 적어 반도체 제조 공정과 같은 높은 수준의 청정도를 요구하는 환경에서도 수용성 유해물질을 제거할 수 있음을 확인하였다.

[0128] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 본 발명이 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

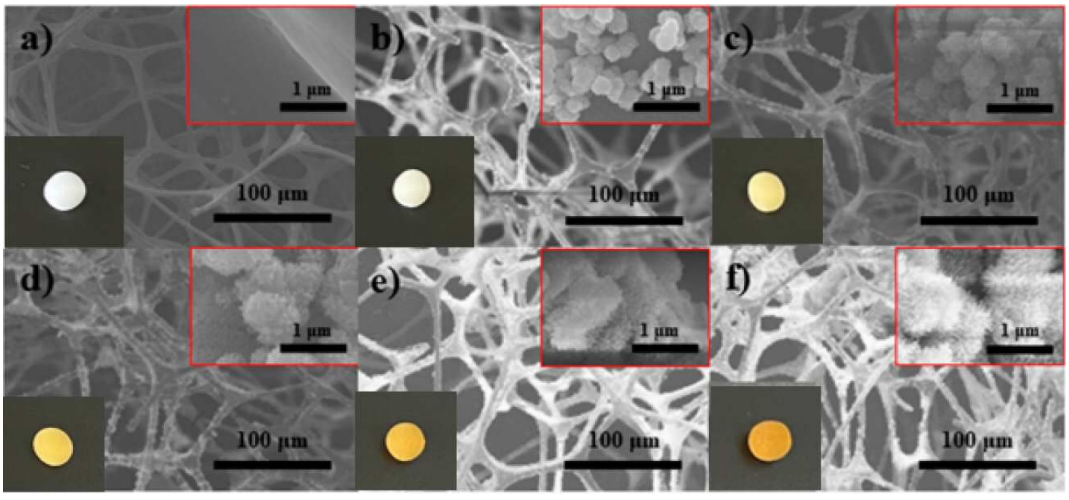
[0129] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

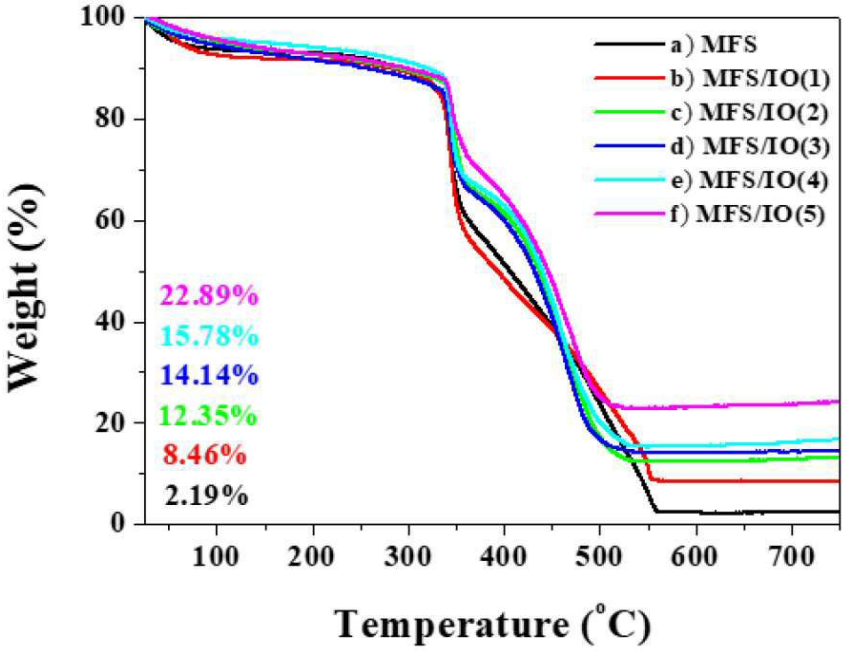
도면1



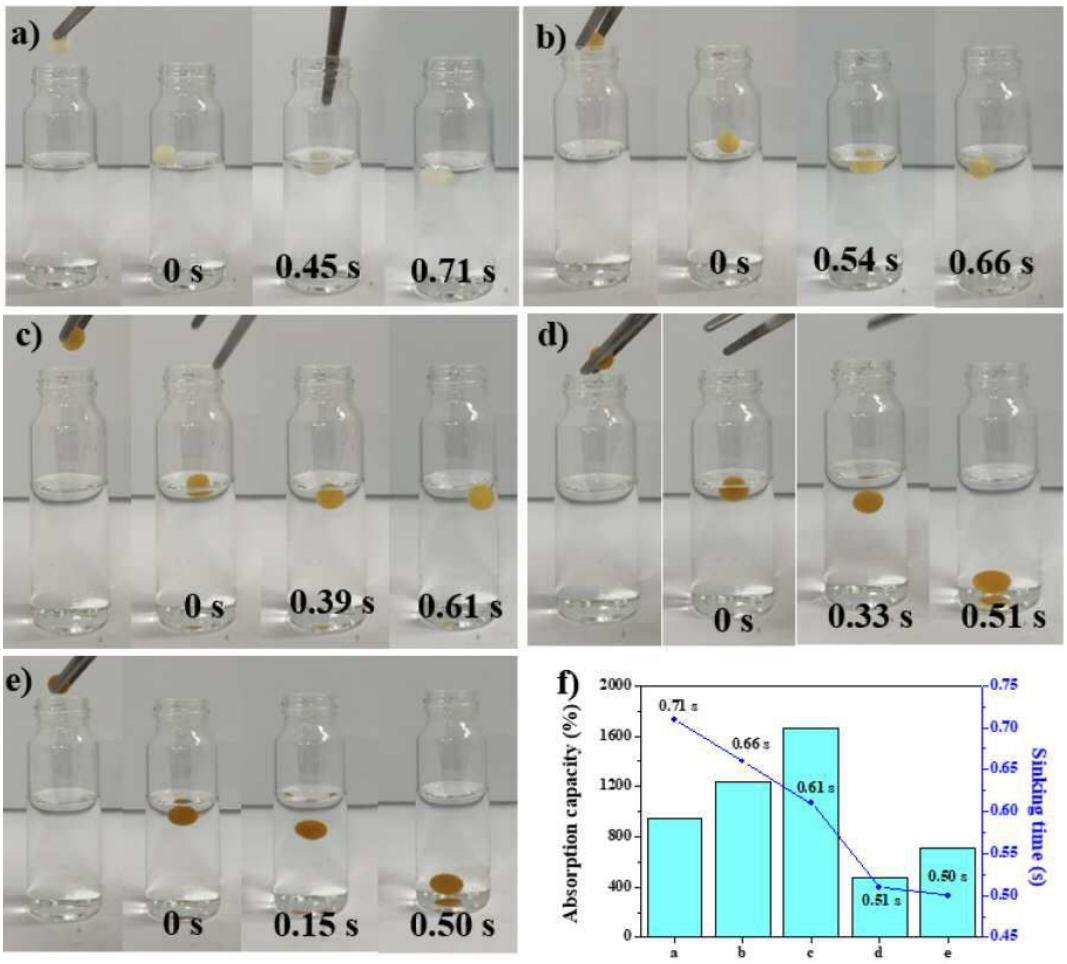
도면2



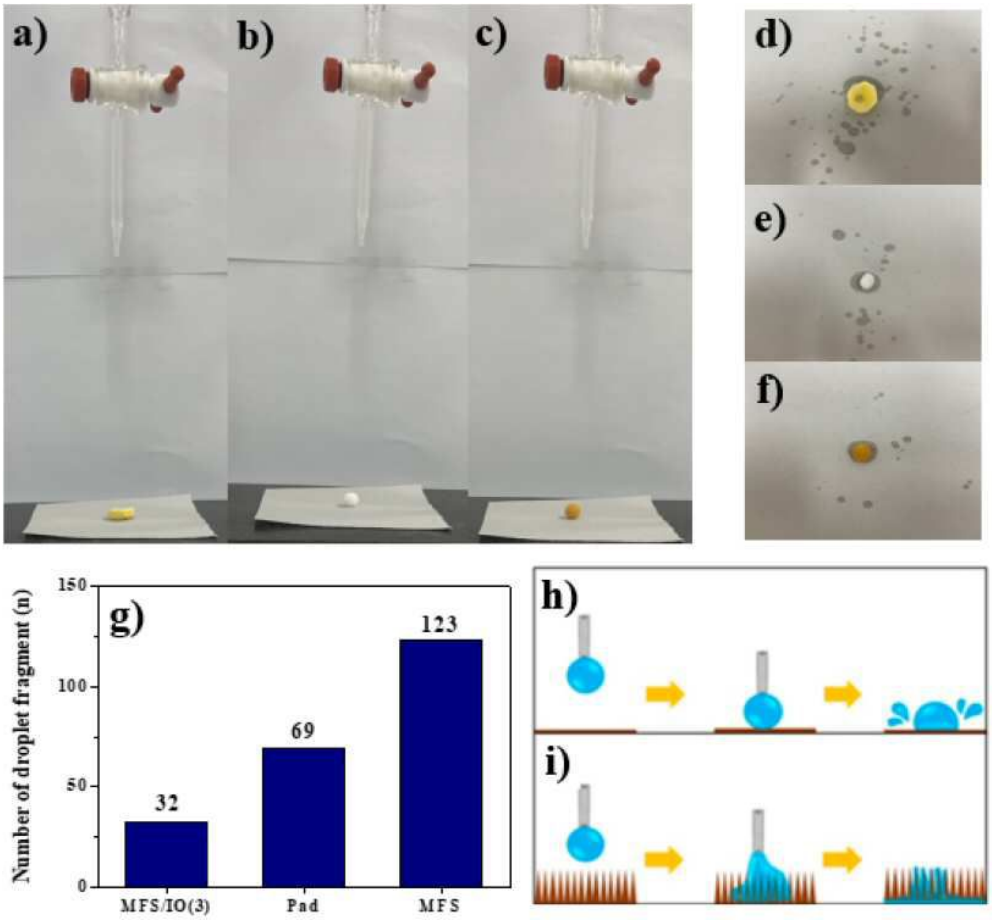
도면3


100
80
60
40
20
0
Weight (%)
100
200
300
400
500
600
700
Temperature (°C)
a) MFS
b) MFS/IO(1)
c) MFS/IO(2)
d) MFS/IO(3)
e) MFS/IO(4)
f) MFS/IO(5)
22.89%
15.78%
14.14%
12.35%
8.46%
2.19%

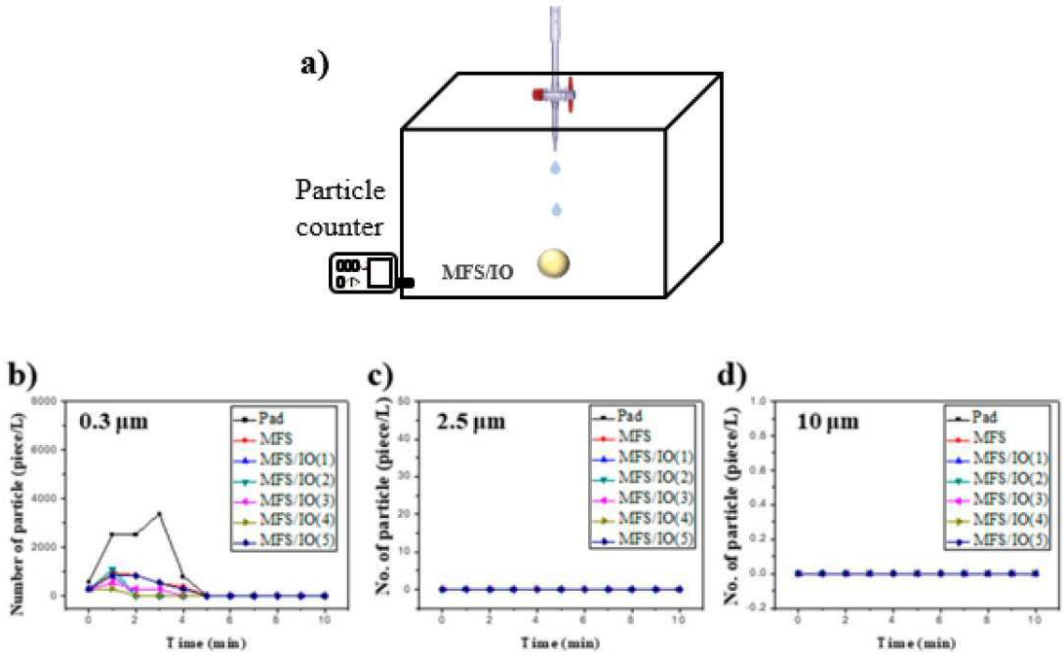
도면4


a)
0 s
0.45 s
0.71 s
b)
0 s
0.54 s
0.66 s
c)
0 s
0.39 s
0.61 s
d)
0 s
0.33 s
0.51 s
e)
0 s
0.15 s
0.50 s
f)
Absorption capacity (%)
Sinking time (s)
0.71 s
0.66 s
0.61 s
0.51 s
0.50 s
a
b
c
d
e

도면5


a)
b)
c)
d)
e)
f)
g)
Number of droplet fragment (n)
150
100
50
0
32
69
123
MFS/IO(3)
Pad
MFS
h)
i)

도면6


a)
Particle counter
MFS/IO
b)
0.3 μm
Number of particle (piece/L)
Time (min)
c)
2.5 μm
No. of particle (piece/L)
Time (min)
d)
10 μm
No. of particle (piece/L)
Time (min)
Pad
MFS
MFS/IO(1)
MFS/IO(2)
MFS/IO(3)
MFS/IO(4)
MFS/IO(5)