(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0043408
(43) 공개일자 2024년04월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *C08F 220/30* (2006.01)
C08F 220/34 (2006.01) *C08F 220/56* (2006.01)
C22B 11/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
C08F 220/301 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2022-0122465
(22) 출원일자 2022년09월27일
심사청구일자 2022년09월27일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이형일
울산광역시 남구 신복로79번길 14, 103동 804호(무거동, 무거동롯데캐슬)
(74) 대리인
특허법인다나

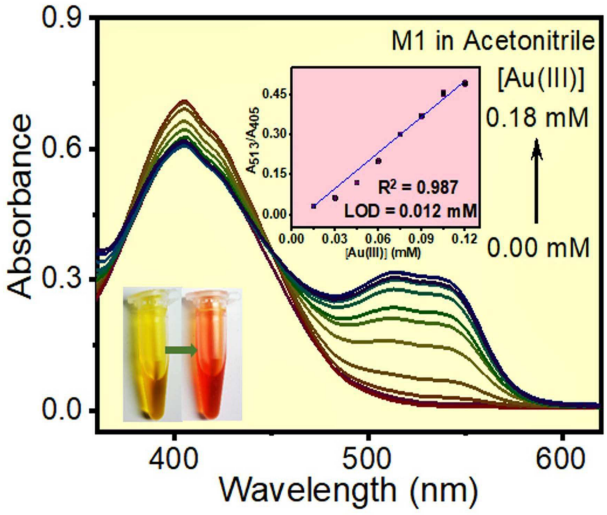
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **전자폐기물로부터 선택적으로 금을 회수하는 고분자 필름**

(57) 요 약

본 발명은 금(Au)을 검출할 수 있는 고분자 필름 및 이를 이용한 금의 검출 및/또는 분리방법과 사용된 고분자 필름의 재사용방법에 관한 것이다. 상기 고분자 필름은 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하여 수중에서 사용이 용이하고, 금 이온(Au^{3+})이 존재하는 경우에만 색이 변화하여 금의 검출 및/또는 분리 과정에 있어 경제적이다. 또한, 상기 고분자 필름은 금 이온(Au^{3+}) 만을 선택적으로 고순도로 분리가 가능하여, 별도의 정제 과정 없이도 전자폐기물로부터 고순도의 금 금속을 얻을 수 있다. 또한, 금을 검출 및/또는 분리한 후 사용된 고분자 필름은 재사용 가능하여 환경친화적이고 지속적으로 전자폐기물과 같은 금을 함유하는 물질로부터 금을 회수하는 데 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 220/34 (2022.08)
C08F 220/56 (2013.01)
C22B 11/046 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20220155
과제번호 2022-0155
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 중점연구소지원사업
연구과제명 산학융합기반 신산업 창출형 나노화학소재 연구개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 울산대학교 산학협력단
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

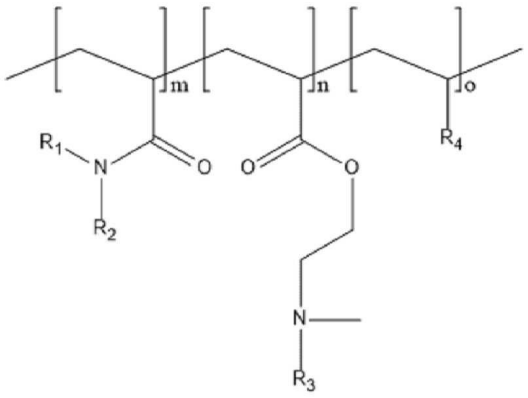
청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하고,

금 이온(Au^{3+})을 검출 또는 분리할 수 있는 고분자 필름:

[화학식 1]



화학식 1에서,

R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,

R_3는 아조벤질기이며,

R_4는 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴아마이드기 내지 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴레이트이고,

m, n 및 o는 각 반복단위의 몰비율로서 m+n+o=100 이며, $80 \leq m \leq 98$, $1 \leq n \leq 10$, $1 \leq o \leq 10$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 고분자를 고정하기 위한 기판을 더 포함하는 고분자 필름.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 기판은 유기물 또는 무기물인 고분자 필름.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 기판은 유리인 고분자 필름.

청구항 5

제1항에 있어서,

R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소, 메틸기 또는 에틸기인 고분자 필름.

청구항 6

제1항에 있어서,

수평균 분자량이 10,000 내지 100,000인 고분자 필름.

청구항 7

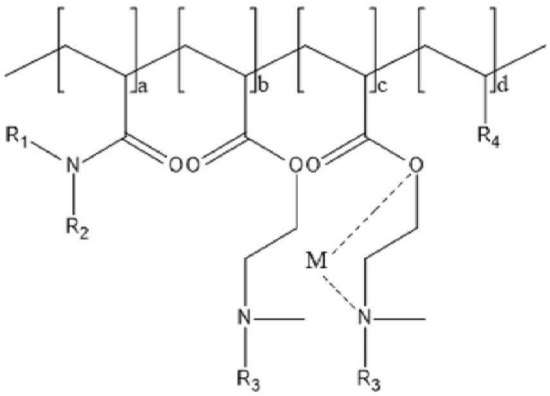
제1항에 있어서,

분자량 분포도(PDI)가 1.0 내지 5.0인 고분자 필름.

청구항 8

전이금속 이온을 포함하는 용액과 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항의 고분자 필름을 혼합하여 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물을 형성하는 단계를 포함하는 금의 검출방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,

R_3는 아조벤질기이며,

R_4는 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴아마이드기 내지 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴레이트이고,

M은 산화수가 3가인 금 이온이며,

a, b, c 및 d는 각 반복단위의 몰비율로서, a+b+c+d=100 이며, $80 \leq a \leq 98$, $1 \leq b+c \leq 10$, $1 \leq d \leq 10$ 이되,

$0 \leq b < 10$, $c \neq 0$이다.

청구항 9

전이금속 이온을 포함하는 용액과 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항의 고분자 필름을 혼합하여 화학식 2로

나타내는 반복단위를 포함하는 화합물의 형태로 금 이온(Au^{3+})을 고정하는 단계; 및

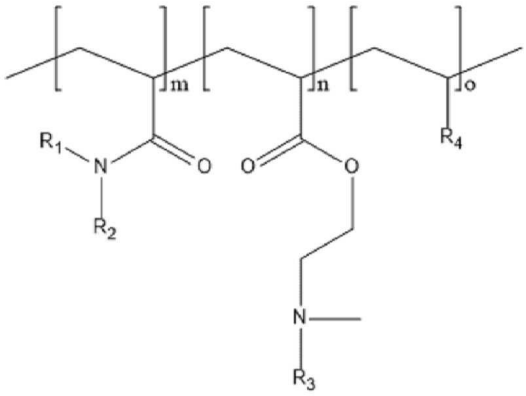
상기 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물을 티오우레아 용액과 혼합하여 금 이온(Au^{3+})-티오우레아 복합체를 형성하는 단계; 및

상기 금 이온(Au^{3+})-티오우레아 복합체를 $NaBH_4$로 환원하는 단계; 및

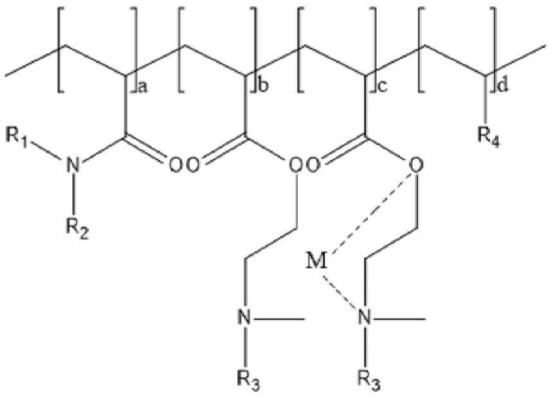
상기 환원된 물질을 HCl로 처리한 후 원심분리하는 단계;

상기 원심분리 된 잔여물을 열처리 하는 단계를 포함하는 금의 분리방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,

R_3는 아조벤질기이며,

R_4는 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴아마이드기 내지 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴레이트이고,

m, n 및 o는 각 반복단위의 몰비율로서 m+n+o=100 이며, $80 \leq m \leq 98$, $1 \leq n \leq 10$, $1 \leq o \leq 10$ 이다.

상기 화학식 2에서,

R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,

R_3는 아조벤질기이며,

R_4는 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴아마이드기 내지 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴레이트이고,

M은 산화수가 3가인 금 이온이며,

a, b, c 및 d는 각 반복단위의 몰비율로서, a+b+c+d=100 이며, 80≤a≤98, 1≤b+c≤10, 1≤d≤10 이되,

0≤b<10, c≠0이다.

청구항 10

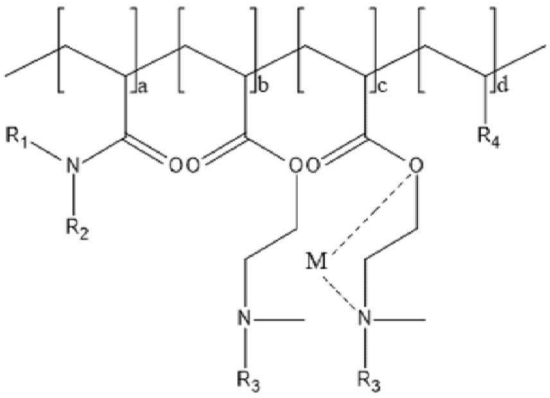
제9항에 있어서,

열처리 온도는 900 ℃ 이상인 금 금속의 분리방법.

청구항 11

전이금속 이온을 포함하는 용액과 혼합된 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항의 고분자 필름을 티오우레아 용액과 혼합하여 화학식 2로 나타내는 반복단위로부터 금 이온(Au^{3+})을 탈착시키는 단계를 포함하는 고분자 필름 회수 방법.

[화학식 2]



화학식 2에서,

R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,

R_3는 아조벤질기이고,

R_4는 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴아마이드기 내지 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴레이트이고,

M은 산화수가 3가인 금 이온이고,

a, b, c 및 d는 각 반복단위의 몰비율로서, a+b+c+d=100 이며, 80≤a≤98, 1≤b+c≤10, 1≤d≤10 이되,

0≤b<10, c≠0이다.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금 이온(Au^{3+})을 함유하는 물질로부터 금(Au)을 검출할 수 있는 고분자 필름 및 이를 이용한 금의 검출 및/또는 분리 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전자 제품들은 빠르게 교체되기 때문에, 상당한 양의 전자 폐기물(e-폐기물)이 주변으로 방출된다. 이러한 수명이 다한 전자 제품은 최대 60가지의 다른 화학 원소들을 포함할 수 있으며, 금과 같은 귀금속 및 비금속의 귀중한 2차 공급원이 된다. 최근 연구에 따르면 전자 폐기물에서 스크랩 톤당 약 200 g의 금(Au)을 추출할 수 있는

반면 금광석에는 톤당 5-30 g의 금이 포함되어 있다. 이는 천연 자원에서 광석을 채굴하는 대신 전자 폐기물을 재활용할 경제적 인센티브를 제공한다. 따라서, 연구자들이 보다 친환경적이고 선택적인 기술을 개발함에 따라 전자 폐기물은 고순도 금의 가능한 공급원이 될 수 있다.

[0003] 전자폐기물에서 금을 회수하는 과정에는 두 가지 전략이 포함된다. 첫 번째는 전자폐기물에서 Au(III)를 Au^0로 선택적으로 침출하는 것이고, 두 번째는 모든 금속 이온을 침출시키고 침출수에서 Au(III)를 선택적으로 포집하는 것이다. 전자폐기물에서 선택적 침출을 위한 전통적인 방법은 왕수, 시안화, 티오황산염, 및 요오드와 같은 가혹한 환경을 사용하고, 선택성, 순도, 및 복잡성이 부족하다.

[0004] 이와 관련하여 배위 기반 고분자 화학 센서는 지속 가능성, 구조적 안정성, 생체 및 물 호환성, 다기능 감지 능력, 저렴한 비용 및 장치 통합 용이성을 비롯한 여러 이점이 있다. 또한, 금과 같은 귀금속에 대한 선택적 금속 결합 부위를 포함하는 고분자 백본은 박막에 쉽게 결합되어 높은 감도, 선택성 및 안정성으로 간단한 결합 및 분리가 가능하다. 이와 관련하여 금 결합 부위가 있는 재활용 가능한 고분자 필름은 여러 번 재사용할 수 있는 장치이며 특히 수성 환경에 적용하기에 적합하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 출원의 목적은 전자 폐기물로부터 금 금속을 선택적으로 검출 및/또는 분리하는 선택적 고분자 필름을 제공하는 것이다.

[0006] 본 출원의 다른 목적은 상기 고분자 필름의 재사용 방법을 제공하는 것이다.

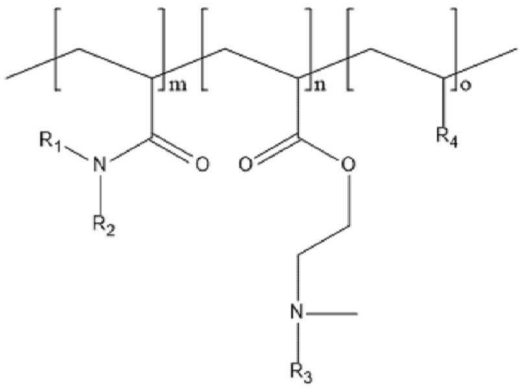
과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위하여,

[0008] 본 발명은 일실시예에서,

[0009] 하기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 고분자 필름을 제공한다:

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] 화학식 1에서,

[0013] R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,

[0014] R_3는 아조벤질기이며,

[0015] R_4는 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴아마이드기 내지 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴레이트이고,

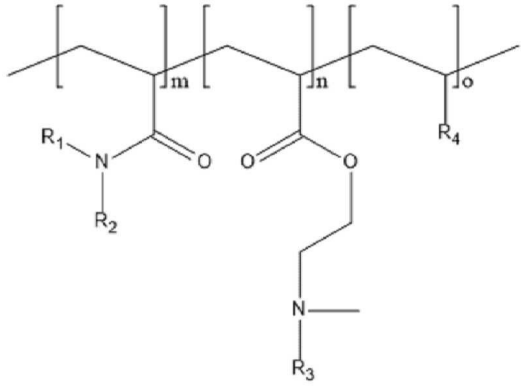
[0016] m, n 및 o는 각 반복단위의 몰비율로서 m+n+o=100 이며, $80 \leq m \leq 98$, $1 \leq n \leq 10$, $1 \leq o \leq 10$ 이다.

[0018] 상기 고분자 필름은 기판(substrate)을 더 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 기판은 유기물 또는 무기물일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 기판은 유리일 수 있다.

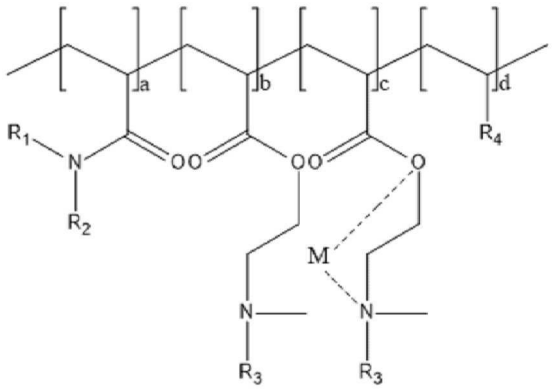
[0020] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[0021] 전이금속 이온을 포함하는 용액과 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 고분자 필름을 혼합하여 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물을 형성하는 단계를 포함하는 금의 검출방법을 제공한다:

[0022] [화학식 1]

[0023] 

[0024] [화학식 2]

[0025] 

[0026] 상기 화학식 1에서,

[0027] R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,

[0028] R_3는 아조벤질기이며,

[0029] R_4는 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴아마이드기 내지 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴레이트이고,

[0030] m, n 및 o는 각 반복단위의 몰비율로서 m+n+o=100 이며, $80 \leq m \leq 98$, $1 \leq n \leq 10$, $1 \leq o \leq 10$ 이다.

[0031] 상기 화학식 2에서,

[0032] R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,

[0033] R_3는 아조벤질기이며,

[0034] R_4는 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴아마이드기 내지 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴레이트이고,

[0035] M은 산화수가 3가인 금 이온, 철 이온, 크롬 이온, 알루미늄 이온 및 산화수가 2가인 코발트 이온, 납 이온, 아연 이온, 철 이온, 크롬 이온, 카드뮴 이온, 니켈 이온, 구리 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속 이온이며,

[0036] a, b, c 및 d는 각 반복단위의 몰비율로서, a+b+c+d=100 이며, $80 \leq a \leq 98$, $1 \leq b+c \leq 10$, $1 \leq d \leq 10$ 이되,

[0037] $0 \leq b < 10$, $c \neq 0$이다.

[0039] 상기 금의 검출방법에서 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 고분자 필름은 기판을 더 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 기판은 유기물 또는 무기물일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 기판은 유리일 수 있다.

[0041] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,

[0042] 전이금속 이온을 포함하는 용액과 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 고분자가 코팅된 기판을 포함하는 고분자 필름을 혼합하여 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물의 형태로 금 이온(Au^{3+})을 고정하는 단계; 및

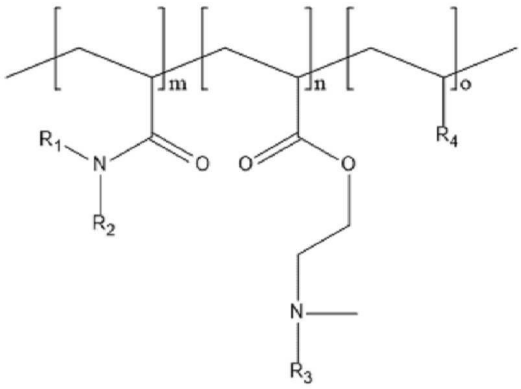
[0043] 상기 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물을 티오우레아 용액과 혼합하여 금 이온(Au^{3+})-티오우레아 복합체를 형성하는 단계; 및

[0044] 상기 금 이온(Au^{3+})-티오우레아 복합체를 $NaBH_4$로 환원하는 단계; 및

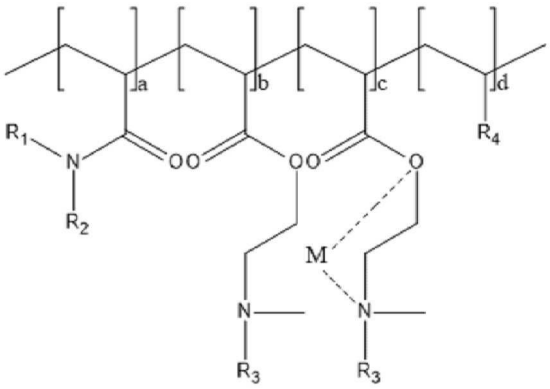
[0045] 상기 환원된 물질을 HCl로 처리한 후 원심분리하는 단계;

[0046] 상기 원심분리 된 잔여물을 열처리 하는 단계를 포함하는 금의 분리방법을 제공한다:

[0047] [화학식 1]

[0048] 

[0049] [화학식 2]

[0050] 

[0051] 상기 화학식 1에서,

[0052] R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,

[0053] R_3는 아조벤질기이며,

[0054] R_4는 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴아마이드기 내지 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴레이트이고,

[0055] m, n 및 o는 각 반복단위의 몰비율로서 m+n+o=100 이며, 80≤m≤98, 1≤n≤10 , 1≤o≤10 이다.

[0056] 상기 화학식 2에서,

[0057] R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,

[0058] R_3는 아조벤질기이며,

[0059] R_4는 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴아마이드기 내지 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴레이트이고,

[0060] M은 산화수가 3가인 금 이온, 철 이온, 크롬 이온, 알루미늄 이온 및 산화수가 2가인 코발트 이온, 납 이온, 아연 이온, 철 이온, 크롬 이온, 카드뮴 이온, 니켈 이온, 구리 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속 이온이며,

[0061] a, b, c 및 d는 각 반복단위의 몰비율로서 a+b+c+d=100 이며, 80≤a≤98, 1≤b+c≤10 , 1≤d≤10 이되,

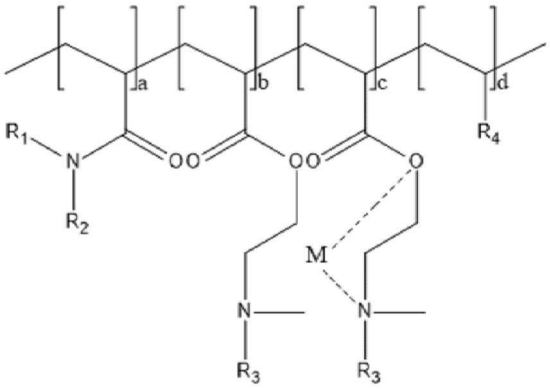
[0062] 0≤b<10, c≠0이다.

[0064] 상기 금의 분리방법에서 기판은 유기물 또는 무기물일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 기판은 유리일 수 있다.

[0066] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[0067] 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 고분자가 코팅된 기판을 포함하는 고분자 필름을 티오우레아 용액과 혼합하여 상기 화학식 2로 나타내는 반복단위로부터 금 이온(Au^{3+})을 탈착시키는 단계를 포함하는 고분자 필름 회수 방법을 제공한다:

[0069] [화학식 2]

[0070] 

[0071] 화학식 2에서,

[0072] R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,

[0073] R_3는 아조벤질기이며,

[0074] R_4는 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴아마이드기 내지 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴레이트이고,

[0075] M은 산화수가 3가인 금 이온, 철 이온, 크롬 이온, 알루미늄 이온 및 산화수가 2가인 코발트 이온, 납 이온, 아연 이온, 철 이온, 크롬 이온, 카드뮴 이온, 니켈 이온, 구리 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속 이온이며,

[0076] a, b, c 및 d는 각 반복단위의 몰비율로서, a+b+c+d=100 이며, 80≤a≤98, 1≤b+c≤10 , 1≤d≤10 이되,

[0077] 0≤b<10, c≠0이다.

발명의 효과

[0078] 본 발명에 따른 고분자 필름은 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하여 수중에서 사용이 용이하고, 전이금속(III) 이온, 특히 금 이온(Au^{3+})이 0.9 mM 수준으로 소량 존재하여도 높은 감도와 선택성으로 정확하게 검출할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 고분자 필름은 금 이온(Au^{3+})의 선택적 분리가 쉽고, 이에 사용된 고분자 필름을 간단한 방법으로 재사용이 가능하다. 따라서, 본 발명에 따른 고분자 필름은 수중에 존재하는 금의 검출 및/또는 분리가 필요한 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0079] 도 1은 본 발명에 따른 화합물 M1의 금 이온(Au^{3+}) 농도 변화에 따른 UV-vis 흡광도 변화를 도시한 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 화합물 M1의 전이금속의 종류 별 UV-vis 흡광도 변화를 도시한 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 화합물 M1의 아세토니트릴 용액 내에서 금 이온(Au^{3+}) 농도 변화에 따른 M1에 대한 결합상수를 도시한 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 화합물 M1과 금 이온(Au^{3+})과의 1:1 배위 결합 여부를 확인한 H-NMR 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 중합체 P1의 H-NMR 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 중합체 P1의 금 이온(Au^{3+}) 농도 변화에 따른 UV-vis 흡광도 변화를 도시한 그래프이다.

도7은 본 발명에 따른 중합체 P1의 전이금속의 종류 별 UV-vis 흡광도 변화를 도시한 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 화합물 M1 및 중합체 P1의 과량의 전이금속의 종류 별 UV-vis 흡광도 변화를 도시한 그래프이다.

도 9는 본 발명에 따른 고분자 필름 F1의 재사용 횟수에 따른 UV-vis 흡광도 변화를 도시한 그래프이다.

도 10은 본 발명에 따른 고분자 필름 F1의 전자폐기물 용액 처리 전후에 따른 전이금속의 종류 별 농도 변화를 도시한 그래프이다.

도 11은 본 발명에 따른 고분자 필름 F1의 재사용 횟수에 따른 금 이온(Au^{3+})의 제거율을 도시한 그래프이다.

도 12는 본 발명에 따른 고분자 필름 F1의 시간에 따른 금 이온(Au^{3+})의 제거효율을 평가한 실험결과이다:

(a) 금 이온(Au3+) 용액 내 초기 고분자 필름 F1의 상태

(b) 48 시간 경과 전후 고분자 필름 F1의 색 변화

(c) 48 시간 경과 전후 혼합용액 내 금 이온(Au^{3+})의 농도를 도시한 그래프.

도 13 a 및 b는 본 발명에 따른 고분자 필름 F1의 전자폐기물에서 금 이온(Au^{3+})의 검출 및 분리 여부를 평가한 실험결과이다.

도 14 a 및 b는 본 발명에 따른 고분자 필름 F1의 전자폐기물에서 금 이온(Au^{3+})에 대한 선택성 및 분리한 금 금속의 순도를 평가한 실험결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0080] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0081] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0082] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부

품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

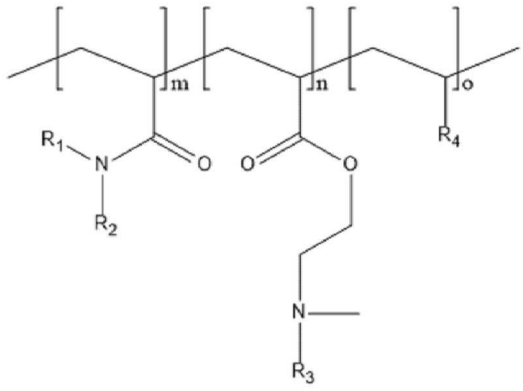
[0083] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

[0085] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0087] **고분자 필름**

[0088] 본 발명은 일실시예에서, 하기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 고분자 필름을 제공한다:

[0089] [화학식 1]

[0090] 

[0091] 화학식 1에서,

[0092] R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,

[0093] R_3는 아조벤질기이고,

[0094] R_4는 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴아마이드기 내지 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴레이트이고,

[0095] m, n 및 o는 각 반복단위의 몰비율로서 m+n+o=100 이며, $80 \leq m \leq 98$, $1 \leq n \leq 10$, $1 \leq o \leq 10$ 이다.

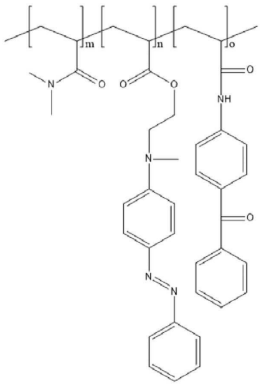
[0097] 구체적으로, 화학식 1에서,

[0098] R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소, 메틸기 또는 에틸기이다.

[0100] 또한, 본 발명은 다른 예로서, 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 고분자 필름이 기판 위에 코팅되어 있는 고분자 필름을 제공한다. 구체적으로, 상기 기판은 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 고분자를 기판 위에 고정할 수 있는 유기물 또는 무기물일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 기판은 유리일 수 있다.

[0102] 하나의 예로서, 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 고분자 필름은 화학식 P1으로 나타내는 화합물을 포함할 수 있다:

[0103] [화학식 P1]

[0104] 

[0105] 상기 화학식 P1에서, m, n 및 o는 각 반복단위의 몰비율로서 m+n+o=100 이며, 80≤m≤98, 1≤n≤10, 1≤o≤10 이다.

[0107] 본 발명에 따른 고분자 필름은 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함함으로서 전이금속(III) 이온, 특히 금 이온(Au^{3+})이 소량 존재하여도 높은 감도와 선택성으로 정확하게 검출 및/또는 분리할 수 있다.

[0108] 구체적으로, 상기 고분자 필름은 아크릴아마이드 단량체, 아조벤질기를 포함하는 아크릴레이트 단량체 및 벤조페논기를 포함하는 아크릴레이트 단량체가 중합된 공중합체가 도입된 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 필름을 제조하기 위해 아크릴 산과 2-(*N*-메틸아닐리노) 에탄올을 4-(디메틸아미노)피리딘(DMAP)과 *N*-(3-디메틸아미노프로필)-*N*′-에틸카르보디이미드 하이드로클로라이드(EDC)를 커플링제(coupling agent)로 하여 커플링 반응을 통해 화합물 1을 얻는다. 이후, 상기 화합물 1을 아닐린과 디아조화 반응을 통해 화합물 M1을 얻는다. 상기 화합물 M1을 일 단량체로 하고, *N,N*′-디메틸아크릴아마이드(DMA) 및 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴아마이드(BPAm)를 각각 다른 단량체로 하여 자유 라디칼 중합(free radical polymerization, FRP)한 공중합체[p(DMA-*co*-M1-*co*-BPAm)]가 도입된 구조를 가질 수 있다.

[0109] 여기서, DMA는 전체 단량체의 80 mol% 이상이되 98 mol% 이하로 하여 중합된 고분자 필름에 친수성기를 부여하는 역할을 한다.

[0110] 또한, 아조벤질기를 포함하는 아크릴레이트 단량체는 상기 단량체 내 아크릴기의 산소 원소와 상기 아크릴기의 산소 원소와 인접한 질소 원소의 고립 전자쌍을 이용하여 금 이온(Au^{3+})과 배위 결합하는 역할을 수행할 수 있다.

[0111] 이때, 상기 고분자 필름의 수평균 분자량은 특별히 제한되는 것은 아니나 10,000 내지 100,000일 수 있다.

[0112] 또한, 상기 고분자 필름의 분자량 분산도(M_w/M_n, polymer dispersity index, PDI)가 1.0 내지 5.0일 수 있다.

[0113] 본 발명의 고분자 필름은 수평균 분자량과 분자량 분산도를 상기 범위로 조절함으로써 고분자 필름의 형태 변형 시 고분자 필름의 고형분 및 점도 제어가 용이하므로 공정성을 개선할 수 있다.

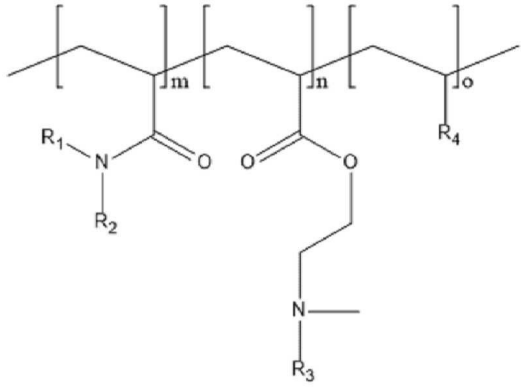
[0115] 본 발명에 따른 고분자 필름은 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함함으로써 전이금속(III) 이온, 특히 금 이온(Au^{3+})이 소량 존재하여도 높은 감도와 선택성으로 정확하게 금 이온(Au^{3+})을 검출 및/또는 분리할 수 있으므로, 금 이온(Au^{3+})의 검출을 위한 화학센서 등에 사용할 수 있고, 금 이온(Au^{3+})의 분리를 위한 분리막, 흡착패드 등에 유용하게 사용될 수 있다.

[0117] **금 이온(Au^{3+})의 검출방법**

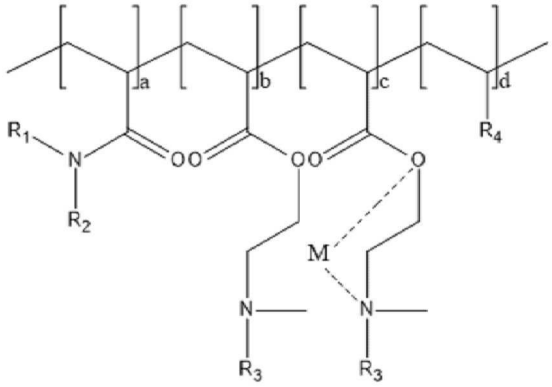
[0118] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[0119] 전이금속 이온을 포함하는 용액과 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 고분자 필름을 혼합하여 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물을 형성하는 단계를 포함하는 전이금속의 검출방법을 제공한다:

[0120] [화학식 1]

[0121] 

[0122] [화학식 2]

[0123] 

[0124] 상기 화학식 1에서,

[0125] R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,

[0126] R_3는 아조벤질기이며,

[0127] R_4는 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴아마이드기 내지 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴레이트이고,

[0128] m, n 및 o는 각 반복단위의 몰비율로서 m+n+o=100 이며, 80≤m≤98, 1≤n≤10, 1≤o≤10 이다.

[0129] 상기 화학식 2에서,

[0130] R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,

[0131] R_3는 아조벤질기이며,

[0132] R_4는 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴아마이드기 내지 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴레이트이고,

[0133] M은 산화수가 3가인 금 이온, 철 이온, 크롬 이온, 알루미늄 이온 및 산화수가 2가인 코발트 이온, 납 이온, 아연 이온, 철 이온, 크롬 이온, 카드뮴 이온, 니켈 이온, 구리 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속 이온이며,

[0134] a, b, c 및 d는 각 반복단위의 몰비율로서, a+b+c+d=100 이며, 80≤a≤98, 1≤b+c≤10, 1≤d≤10 이되,

[0135] 0≤b<10, c≠0이다.

[0137] 또한, 본 발명은 다른 예로서, 상기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 고분자 필름이 기판 위에 코팅되

어 있는 전이금속 검출방법을 제공한다. 구체적으로, 상기 기판은 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 고분자를 기판 위에 고정할 수 있는 유기물 또는 무기물일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 기판은 유리일 수 있다.

[0139] 본 발명에 따른 전이금속의 검출방법은 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 본 발명의 고분자 필름을 이용하여 전이금속 이온을 포함하는 용액 내에 존재하는 금 이온(Au^{3+})을 높은 감도와 선택성으로 신속하게 검출할 수 있다.

[0140] 구체적으로, 상기 고분자 필름은 화학식 1로 나타내는 반복단위에 아조벤질기를 포함하는 아크릴기를 갖는데, 상기 아크릴기의 산소 원소와 상기 산소 원소와 인접한 질소 원소의 고립 전자쌍이 전이금속 이온과 배위 결합하여 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물을 쉽게 형성할 수 있다. 따라서, 수중에 용해된 금 이온(Au^{3+})에 대해서 높은 감도로 검출할 수 있다.

[0141] 이때, 상기 고분자 필름은 전이금속(III) 이온과의 배위 결합 시 광 흡수파장 범위가 가시광선 영역에서 적색이동(red shift)하므로 전이금속(III) 이온의 존재 여부를 색상 변화를 통하여 육안으로 확인이 가능하다.

[0142] 하나의 예로서, 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 고분자 필름은 UV-vis 흡광도 측정 시 400 내지 600 nm 파장 범위에서 415 nm에서 흡수극대를 갖는다.

[0143] 그러나, 상기 고분자 필름과 전이금속(III) 이온이 배위 결합한 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물은 UV-vis 흡광도 측정 시 400 내지 600 nm 파장 범위에서 가시광선 영역인 415 nm 내지 483 nm에서 흡수극대를 갖는다.

[0145] 한편, 본 발명에 따른 전이금속의 검출방법은 산화수가 3가인 금 이온(Au^{3+})을 검출할 수 있다. 예를 들어, 상기 검출방법은 수중(물, H_2O) 또는 유기 용매에 용해되어 있는 산화수가 3가인 금 이온(Au^{3+})을 검출할 수 있다.

[0147] **금 이온(Au^{3+})의 분리방법**

[0148] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,

[0149] 전이금속 이온을 포함하는 용액과 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 고분자가 코팅된 기판을 포함하는 고분자 필름을 혼합하여 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물의 형태로 전이금속 이온을 고정하는 단계; 및

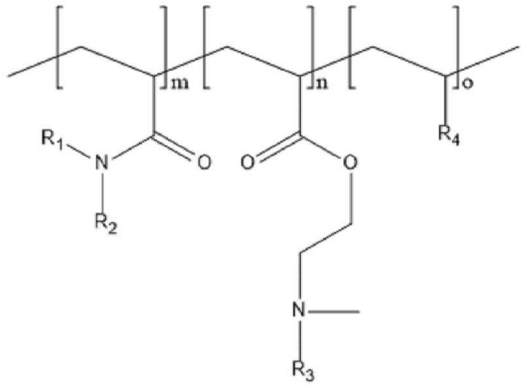
[0150] 상기 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물을 티오우레아 용액과 혼합하여 전이금속 이온-티오우레아 복합체를 형성하는 단계; 및

[0151] 상기 전이금속 이온-티오우레아 복합체를 $NaBH_4$로 환원하는 단계; 및

[0152] 상기 환원된 물질을 HCl로 처리한 후 원심분리하는 단계;

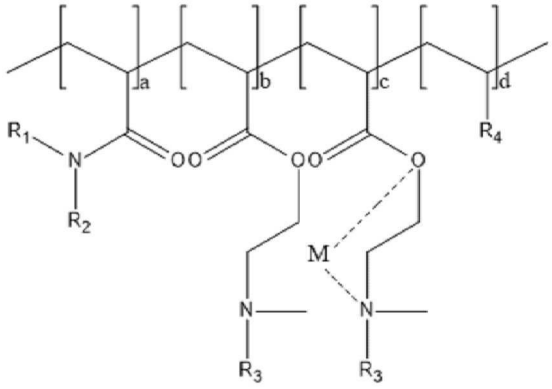
[0153] 상기 원심분리 된 잔여물을 열처리 하는 단계를 포함하는 금의 분리방법을 제공한다.

[0154] [화학식 1]



[0155]

[0156] [화학식 2]



[0157]

[0158] 상기 화학식 1에서,

[0159] R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,

[0160] R_3는 아조벤질기이며,

[0161] R_4는 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴아마이드기 내지 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴레이트이고,

[0162] m, n 및 o는 각 반복단위의 몰비율로서 m+n+o=100 이며, 80≤m≤98, 1≤n≤10, 1≤o≤10 이다.

[0163] 상기 화학식 2에서,

[0164] R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,

[0165] R_3는 아조벤질기이며,

[0166] R_4는 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴아마이드기 내지 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴레이트이고,

[0167] M은 산화수가 3가인 금 이온, 철 이온, 크롬 이온, 알루미늄 이온 및 산화수가 2가인 코발트 이온, 납 이온, 아연 이온, 철 이온, 크롬 이온, 카드뮴 이온, 니켈 이온, 구리 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속 이온이며,

[0168] a, b, c 및 d는 각 반복단위의 몰비율로서, a+b+c+d=100 이며, 80≤a≤98, 1≤b+c=10, 1≤d≤10 이되,

[0169] 0≤b<10, c≠0이다.

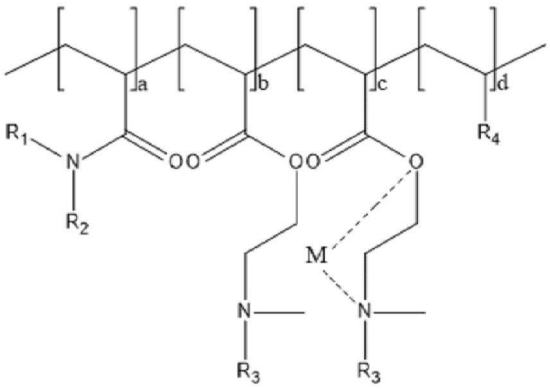
[0171] 구체적으로, 상기 기판은 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 고분자를 기판 위에 고정할 수 있는 유기물 또는 무기물일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 기판은 유리일 수 있다.

[0173] **고분자 필름의 회수방법**

[0174] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[0175] 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 고분자가 코팅된 기판을 포함하는 고분자 필름을 티오우레아 용액과 혼합하여 상기 화학식 2로 나타내는 반복단위로부터 금 이온(Au^{3+})을 탈착시키는 단계를 포함하는 고분자 필름 회수 방법을 제공한다:

[0177] [화학식 2]

[0178] 

[0179] 화학식 2에서,

[0180] R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기이고,

[0181] R_3는 아조벤질기이며,

[0182] R_4는 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴아마이드기 내지 *N*-(4-벤조일페닐)아크릴레이트이고,

[0183] M은 산화수가 3가인 금 이온, 철 이온, 크롬 이온, 알루미늄 이온 및 산화수가 2가인 코발트 이온, 납 이온, 아연 이온, 철 이온, 크롬 이온, 카드뮴 이온, 니켈 이온, 구리 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속 이온이며,

[0184] a, b, c 및 d는 각 반복단위의 몰비율로서, a+b+c+d=100 이며, $80 \leq a \leq 98$, $1 \leq b+c \leq 10$, $1 \leq d \leq 10$ 이되,

[0185] $0 \leq b < 10$, $c \neq 0$이다.

[0187] 구체적으로, 상기 기판은 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 고분자를 기판 위에 고정할 수 있는 유기물 또는 무기물일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 기판은 유리일 수 있다.

[0189] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0190] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예로 한정되는 것은 아니다.

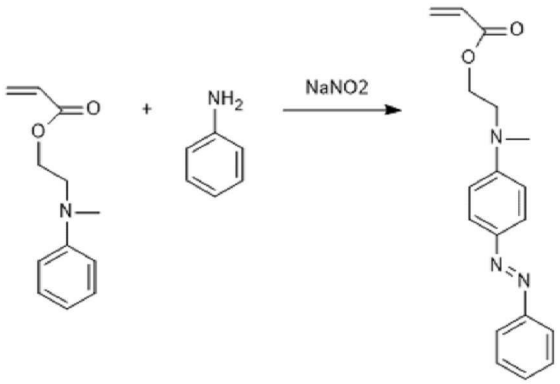
[0192] **제조예 1.**

[0193] 하기 화학식 M1의 화합물을 하기의 방식으로 제조하였다.

[0194] 물(H_2O, 100 mL)에 진한 염산(10.82 mL)을 적하하고 0 ℃에서 교반하였다. 상기 혼합물에 아닐린(1.213 mL, 0.013 mol)을 적하하고 30 분 동안 저어주었다. 이후, 사전에 냉각시킨 $NaNO_2$ 수용액(35 mL, 0.9641 g, 0.014 mol)을 적하하고 10 분 동안 교반하였다. 그후, 상기 혼합물에 요소 핀치(a pinch of urea)를 적하하고 10 분

동안 강하게 저어주어 화합물1을 얻었다. 다음으로, 아세트산(35 mL)과 화합물1을 적하하여 오렌지색 혼합물을 얻고, 이 혼합물 용액을 상온에서 적포도주색이 관찰될 때까지 1 시간 동안 저어주었다. 그후, 상기 혼합물을 1 L 비이커 내 얼음에 붓고 교반하였다. 고체 $NaHCO_3$가 pH 6-7의 진한 적갈색 현탁액이 얻어질 때까지 첨가되었다. 상기 현탁액은 여과되고 적갈색 고체 침전물이 얻어졌다. 상기 고체 침전물은 디클로로메탄에 용해되고 이를 증발시켰다. 상기 증발시킨 잔류물은 헥산/에틸 아세테이트(3:1, v/v)를 용리액(eluent)으로 사용하여 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하고 75.8%의 수율로 고체 황색 생성물인 화합물 M1을 제조하였다.

[0196] [화학식 M1]



[0197]

[0198] <NMR 분석 결과>

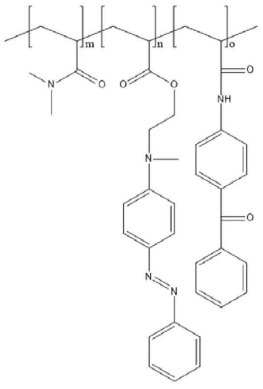
[0199] ^1H NMR(300 MHz, $CDCL_3$, δ in ppm): 7.95-6.74 (9H, m, Ar-H); 6.44-5.76(3H, m, vinyl H); 4.37 (2H, t, O-CH_2-); 3.73 (2H, t, N-CH_2); 3.09 (3H, s, CH_3).

[0201] **제조예 2.**

[0202] 하기 화학식 P1의 화합물을 하기의 방식으로 제조하였다.

[0203] DMA(0.879 g, 8.9 mmol), 제조예 1의 화학식 M1의 화합물(119 mg, 0.38 mmol) 및 BPAm(45.4 g, 0.18 mmol)을 몰비 94:4:2로 하고 AIBN(7.4 mg, 0.05 mmol)을 개시제로 하여 DMF 무수화물(5 mL)에 용해시켰다. 상기 혼합물을 건조 아르곤(Ar) 분위기 하에 15 분 동안 퍼지하고 예열된 오일 배스(oil bath)에 75 ℃에서 12 시간 동안 놓아두어 자유 라디칼 중합반응을 하였다. 이후, 농축된 혼합물을 디에틸 이서(diethyl ether)에서 침전시키고, 얻어진 노르스름한 중합체를 진공에서 건조하여 중합체 P1을 제조하였다(수율: 73.8%). 최종 통합(incorporation)은 각 단량체의 초기 공급 몰비율과 유사하게 93:4:3이었다.

[0205] [화학식 P1]



[0206]

[0207] **<NMR 분석 결과>**

[0208] ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCL_3$, δ in ppm): 7.90-6.68 (14H, m, Ar-H); 4.18 (2H, m, O-CH_2-); 3.67(2H, m, N-CH_2); 3.25-2.25 (10H, m, N-CH_3, N-$(CH_2)_2$ and -C-O-NH).

[0209] **<GPC 분석 결과>**

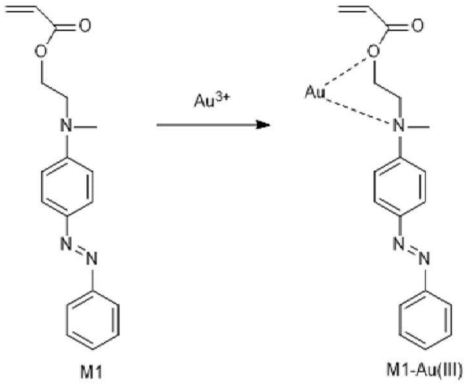
[0210] M_n = 22,450 Da 및 M_w/M_n = 2.2.

[0212] **제조예 3.**

[0213] 고분자 필름 F1을 하기의 방식으로 제조하였다.

[0214] 제조예 2의 화학식 P1 화합물이 THF 용매 내에 농축된 용액을 유리 위에 1500 rpm으로 1 시간 동안 스핀 코팅하였다. 그 결과로, P1이 코팅된 유리를 검은색 커버로 덮고 365 nm의 자외선에 15 분 동안 노출시킨 후 검은색 커버를 제거하였다. 이후, P1이 코팅된 유리 슬라이드를 THF로 여러 번 세척하여 자외선이 조사되지 않은 부분을 제거하고, 벤조페논과 가교로 인해 석영과 고정된 부분이 남았다. 얻어진 중합체 필름을 진공 오븐에서 건조시켜 고분자 필름 F1을 제조하였다.

[0216] **실시예 1.**

[0217] 

[0218] 제조예 1에서 얻은 화합물 M1의 용액(1.2×10^{-5} M)에 금 이온(Au^{3+})의 농도를 0.18 mM 까지 증가시키며 첨가하여 UV-vis 흡광도를 관찰하였고, 그 결과를 도 1에 도시하였다.

[0219] 그 결과, 도 1에 나타낸 바와 같이 금 이온(Au^{3+})이 첨가되지 않은 M1 용액은 405 nm에서 흡수극대가 나타났다. 그러나, 금 이온(Au^{3+}) 용액이 첨가된 혼합용액은 첨가된 금 이온(Au^{3+}) 용액의 농도가 증가할수록 451 nm에서 등흡광점(isosbestic)을 갖고 흡수극대가 405 nm에서 513 nm까지 점진적으로 적색이동하였다. M1의 검출 능력은 도 1의 삽도(inset)에 나타낸 바와 같이, 육안으로 확인할 수 있으며 M1 용액의 색상이 노란색에서 적색으로 변화하는 것을 관찰할 수 있었다.

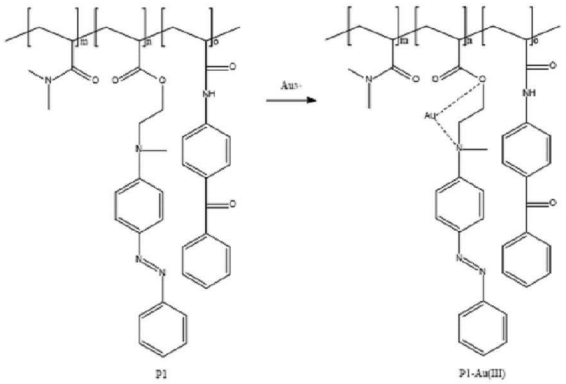
[0220] 이러한 적색이동은 금 이온(Au^{3+})이 *N*-메틸-*N*-(2-하이드로에틸) 모이어티에 강하게 결합되어, 금속-리간드 전하 이동 프로세스를 촉발하고 아조벤젠 프로브 내에서 분자내 전하 이동을 향상시켰기 때문이다.

[0221] M1의 금 이온(Au^{3+})에 대한 검출한계(LOD)는 선형 회귀 곡선(방정식 1을 사용)으로부터 얻어졌고 0.012 mM(도 1; 삽도)로 계산되었다. 상기 방정식 1은:

[0222] 검출한계(LOD) = 3σ/k,

[0223] 여기서 σ는 금 이온(Au^{3+})이 결합되지 않았을 때의 흡수극대 값에 대한 금 이온(Au^{3+})이 결합되었을 때의 흡수극대 값의 표준편차이고, k는 UV-vis 흡광도 적정 곡선의 기울기이다.

[0225] **실시예 2.**

[0226] 

[0227] 제조예 2에서 얻은 중합체 사슬 내 아조벤젠 모이어티가 1.5×10^{-5} M이 되도록 만든 P1의 용액에 금 이온(Au^{3+})의 농도를 0.60 mM 까지 증가시키며 첨가하여 UV-vis 흡광도를 관찰하였고, 그 결과를 도 6에 도시하였다.

[0228] 그 결과, 도 6에 나타낸 바와 같이 금 이온(Au^{3+})이 첨가되지 않은 P1 용액은 415 nm에서 흡수극대가 나타났다. 그러나, 금 이온(Au^{3+}) 용액이 첨가된 혼합용액은 첨가된 금 이온(Au^{3+}) 용액의 농도가 0~60 mM로 증가함에 따라 흡수극대가 415 nm에서 483 nm까지 적색이동을 나타내었다. P1의 검출 능력은 육안으로 확인할 수 있으며, P1 용액의 색 변화는 밝은 노란색부터 벽돌색(brick-red)으로의 색상 변화가 관찰되었다. 도 7에 도시한 P1의 선택성 플롯은 다양한 금속 이온들 사이에서 0.60 mM Au(III)에 대한 P1의 탁월한 선택성을 보여준다. 도 8에 도시된 바와 같이, 수중의 P1에 다른 금속 이온들을 고농도(6.0 mM)로 첨가하여도 흡수극대의 유의한 변화($\Delta\lambda_{max}$)는 관찰되지 않았다. 그러나, 아세토니트릴 내의 M1은 금 이온(Au^{3+}) 이외 다른 금속 이온들이 2.0 mM로 첨가되었을 때, M1에 대한 상당한 간섭이 관찰되었다.

[0230] **실시예 3.**

[0231] 제조예 3에서 얻은 고분자 필름 F1을 이용하여 전자폐기물로부터 금 이온(Au^{3+})을 제거한 후 사용된 고분자 필름 F1을 티오우레아 용액(10^{-2} M, 10 mL)에 담갔다. 금 금속(Au)을 회수하기 전에, Au(III)-배위결합된 티오우레아 용액에서 Au^{0}으로 환원하기 위하여 환원제로 $NaBH_4$를 사용하였다. 얻어진 용액을 산화시키고 원심분리하여 검은색 잔여물을 얻었다. 상기 검은색 잔여물을 노에서 35 ℃/min으로 가열하여 공기 분위기 하에 900 ℃로 2 시간 동안 열처리하였다. 이후, 열처리한 잔여물을 주변 온도까지 냉각하여 노란색 금 금속을 얻었다.

[0233] **실험예 1.**

[0234] 본 발명에 따른 M1의 전이금속 이온 중 금 이온(Au^{3+})에 대한 선택성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0235] 실시예 1에서 얻은 화합물 M1의 Al(III), Cr(III), Eu(III), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) 및 Co(II)와 같은 다른 전이금속 이온보다 Au(III) 이온에 대한 선택성은 실시예 1과 동일한 실험 조건에서 UV-vis 분광법으로부터 흡수극대의 적색이동의 정도를 관찰하여 얻었다.

[0236] 그 결과는 도 2에 도시한 바와 같이 흡수극대의 변화($\Delta\lambda_{max}$)의 막대 그래프로 나타내었다. 금 이온(Au^{3+})을 제외하고 0.18 mM 농도까지 유의한 스펙트럼 변화를 일으킨 금속은 없었으며, 이는 M1이 저농도에서 금 이온(Au^{3+})에 대해 탁월한 선택성을 가짐을 보여준다.

[0237] 그러나, Al(III), Cr(III) 및 Fe(III)와 같은 3가 금속 이온이 상대적으로 높은 농도에서는 M1에 대해 측정 가능한 적색이동이 관찰되었다.

[0238] 또한, M1에 대한 3가 이온의 강한 결합은 유기 매질(아세토니트릴)에서만 가능했는데, 물의 비율이 60%까지 증가하면 시스템의 선택성이 Au(III) 쪽으로 이동하고 다른 3가 금속 이온들에 대한 결합이 불안정화되기 때문이다.

[0240] **실험예 2.**

[0241] 본 발명에 따른 M1의 금속 이온과 결합 상태를 확인하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0242] 실시예 1에서 얻은 화합물 M1 15 mM과 Au(III) 이온 15 mM을 혼합하여 ^{1}H-NMR를 관찰하고, 그 결과를 도 4에 도시하였다. O-CH_2 수소(δ: 4.37), N-CH_2 수소(δ: 3.73) 및 메틸기 수소(δ: 3.09)의 공명 신호는 Au^{3+} 이온을 첨가한 후 약간의 다운필드 이동이 관찰되는 반면, 다른 수소들의 신호는 변화가 없었다. 이는 금속 이온이 M1과 결합한다는 것을 입증한다. 한편, 도 3의 삽도에 나타낸 Job 플롯은 M1 및 Au^{3+} 이온 사이의 1:1 결합 비율을 나타낸다.

[0243] 이러한 결과들은 Au^{3+} 이온이 M1 유닛의 *N*-메틸-*N*-(2-하이드록시에틸) 모이어티에서 1:1 배위결합을 형성함을 시사한다.

[0245] **실험예 3.**

[0246] 본 발명에 따른 P1의 변색 응답을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0247] 제조예 2에서 얻은 중합체 P1을 pH 7.4에서 순수한 탈이온수에 용해시키고 도 3에 도시한 바와 같이 UV-vis 흡광도 스펙트럼에 의해 나타내었다. *N*-메틸-*N*-(2-하이드로에틸) 유닛이 25 μM인 중합체 P1은 금 이온(Au^{3+})의 농도 증가에 따라 유의한 변색을 나타냈다. 극대흡광도의 파장은 금 이온(Au^{3+}) 농도가 0~60 mM로 증가함에 따라 415 nm에서 483 nm까지 적색이동을 나타내었다. 이는 금속-리간드 착물의 형성을 가리킨다(도 3). 도 3의 삽도에 나타낸 바와 같이, 변색 응답은 육안으로 볼 수 있다: P1 용액의 색 변화는 밝은 노란색부터 벽돌색(brick-red)으로의 색상 변화가 관찰되었다. A_{438}/A_{415}와 금 이온(Au^{3+}) 농도 사이의 선형 관계로 인해, P1의 검출한계(LOD)는 0.035 mM로 계산되었고, 이는 M1보다 약간 높았다(도 3; 내삽). 1:1 결합 비율을 가정하면, 결합 상수(log K_a)는 3.457로 계산되었고, 이는 금속 대 프로브 결합 특성을 입증한다.

[0248] 도 4에 도시한 P1의 선택성 플롯은 다양한 금속 이온들 사이에서 0.60 mM의 금 이온(Au^{3+})에 대한 P1의 탁월한 선택성을 보여준다. 도 2에 도시된 바와 같이, 수중의 P1에 다른 금속 이온들을 고농도(6.0 mM)로 첨가하여도 흡수극대의 유의한 변화($\Delta\lambda_{max}$)는 관찰되지 않았다.

[0249] 그러나, 상대적으로 높은 농도(2.0 mM)의 금속 이온들이 첨가되었을 때, 아세토니트릴 내의 M1에 대한 상당한 간섭이 관찰되었다.

[0251] **실험예 4.**

[0252] 본 발명에 따른 F1의 시간 경과에 대한 금 이온(Au^{3+}) 검출 능력을 확인하기 위해 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0253] 실시예 3에서 얻은 고분자 필름 F1을 1.579 ppm Au(III) 금속 이온이 첨가된 10 L 용기에 48 시간 동안 담가두었다(도 12a). 도 12b에 나타낸 바와 같이, F1의 색은 노란색에서 짙은 노란색으로 변화하였고, 이는 F1에 대한 금 이온(Au^{3+})의 결합 가능성을 시사한다. F1 시스템을 이용하여 ICP-OES 데이터로 금 이온(Au^{3+})이 79% 제거되었음을 확인했다(도 12c).

[0254] 이러한 결과는 소량의 얇은 필름으로도 대량의 물로부터 미량의 금 이온(Au^{3+})을 농축하기에 충분함을 시사한다.

[0256] **실험예 5.**

[0257] 본 발명에 따른 고분자 필름 F1의 전자폐기물에서 금 이온(Au^{3+})의 검출 및 분리 여부를 확인하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0258] 가) 고분자 필름 F1의 금 이온(Au^{3+})의 검출 여부 평가

[0259] 실시예 3에서 얻은 고분자 필름 F1과 CPU(computer processing unit), PCB(printed circuit board; TV 부속), RAM(random access memory) 및 심 카드(sim card)에서 수집한 다양한 전자폐기물을 각각 피리딘/NBS 용액(150 mL H_2O, pH 7.4)에 24 시간 동안 침출시킨 침출 용액으로부터 각각의 표본 용액(50 mL) 1, 2, 3, 4를 준비하였다.

[0260] 그런 다음, 고분자 필름 F1의 금 이온(Au^{3+})의 검출 여부를 확인하기 위하여 각각의 부분 표본 용액에 고분자 필름 F1을 약 10분 동안 담그고 고분자 필름 F1의 색 변화를 관찰하였다.

[0261] CPU 칩으로부터 얻어진 표본 용액 1은 고분자 필름 F1을 담그자 F1의 색이 노란색에서 연한 노란색으로의 색 변화가 관찰되었다. PCB로부터 얻어진 표본 용액 2는 고분자 필름 F1을 담가도 F1의 색 변화가 관찰되지 않았다. 이와 유사하게, 각각 RAM과 심 카드로부터 얻어진 표본 용액 3 및 4는 F1의 색이 각각 연한 오랜지색과 짙은 노란색으로 색 변화가 관찰되었다.

[0262] 이러한 결과로부터 본 발명에 따른 고분자 필름 F1은 전이금속 이온을 함유하는 수용액에서 금 이온(Au^{3+})을 검출할 수 있음을 알 수 있다.

[0263] 나) 고분자 필름 F1의 금 이온(Au^{3+})의 선택적 분리 여부 평가

[0264] 실시예 3에서 얻은 고분자 필름 F1을 상기 표본 용액에 담그기 전과 후의 ICP-OEC를 이용하여 표본 용액 내 금속 이온들의 농도를 측정하였다. 또한, 필름으로부터 분리된 금의 순도를 측정하기 위하여 EDX(energy-dispersive X-ray spectroscopy) 분석 및 XRP(X-ray fluorescence) 분석을 실시하였다.

[0265] 구체적으로, 표본 용액 내 금속 이온들의 농도 변화를 ICP-OEC를 이용하여 측정하고 도 13a 및 13b에 도시하였다. 도 13a를 참조하면, 표본 용액 1은 8.4 ppm Au(III), 176.4 ppm Ni(II) 및 336.2 Cu(II) 이온이 측정되었고, 이로부터 97.10%의 Au(III)가 제거되었음을 확인할 수 있었다. 도 13b를 참조하면, Au(III)을 함유하지 않은 표본 용액 2에서는 Ni(II), Zn(II) 또는 Cu(II) 이온의 농도에 유의한 변화가 관찰되지 않았다.

[0266] 또한, 본 발명에 따른 고분자 필름 F1의 금 금속에 대한 선택적 분리 여부를 평가하기 위하여 EDX 분석을 실시하고, 그 결과를 도 14a에 도시하였다. 금 이온(Au^{3+})이 배위결합된 F1 필름을 물로 세척하고 건조하였다. 이후, 금 이온(Au^{3+})이 배위결합된 F1 필름을 기판 표면에서 분리하고, 배위결합된 금 이온(Au^{3+})을 환원하기 위해 $NaBH_4$ 용액에 담가두었다. 그후, 진한 염산으로 F1 필름을 세척하여 얻어진 잔여물에 대하여 EDX 분석을 실시하였다. 그 결과 2.21 및 9.71 keV에서 Au을 나타내는 피크가 관찰되었다. 또한, 0.27, 0.39 및 0.52 keV에서 각각 C, N 및 O를 나타내는 피크가 관찰되었다. 이로부터 F1 필름이 금 금속만을 선택적으로 분리할 수 있음을 알 수 있었다.

[0267] 또한, 본 발명에 따른 고분자 필름 F1에 의해 분리된 금 금속의 순도를 확인하기 위하여 XRF 분석을 실시하고, 그 결과를 도 14b에 도시하였다. 실시예 3의 검은색 잔여물에 대한 XRF 분석 결과로 상기 검은색 잔여물이 99.9 wt.%의 Au 및 불순물로서 0.0486 wt.%의 S 및 0.0178 wt.%의 P를 함유하는 것으로 확인되었다. 이로부터 F1 필름에 의해 표본 용액으로부터 분리된 금 금속이 23.97 K의 순도를 갖는다는 것을 알 수 있었다.

[0268] 이러한 결과로들부터 본 발명에 따른 고분자 필름은 전이금속 이온을 함유하는 수용액에서 금 이온(Au^{3+})을 고순도로 선택적으로 분리할 수 있음을 알 수 있다.

[0270] **실험예 6.**

[0271] 본 발명에 따른 고분자 필름 F1의 재사용 가능성을 확인하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0272] 실시예 3에 따른 고분자 필름 F1을 Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Zn(II) 및 Au(III) (각각 1.0 ppm)과 같은 다양한 전이금속 이온을 포함하는 수용액에 5 - 10 분 동안 담가두었다.

[0273] 전이금속 이온의 농도 변화는 ICP-OES에 의해 측정되었다.

[0274] 도 10의 막대 다이어그램에 도시된 바와 같이, 금 이온(Au^{3+})을 제외하고 다른 금속 이온의 농도 변화는 F1으로 처리하기 전(오렌지색)과 후(붉은색)에 차이가 관찰되지 않았다. 반면, 금 이온(Au^{3+})의 농도는 0.013 ppm 까지 급격하게 감소하였다(제거율: 98.70%).

[0275] 금 이온(Au^{3+})을 제거하기 위해 사용된 F1 필름을 티오우레아 용액(10^{-2} M, 10 mL)으로 처리하여 회수하였다. 회수한 F1 필름은 다시 전이금속을 함유하고 있는 용액에 담그고 이 과정을 5회 반복하였다. 초기의 제거 효율은 98.70%에서 5회 반복 후 97.40%로 미미하게 감소했다(도 11).

[0276] 이러한 결과는 고분자 필름 F1의 우수한 재사용 가능성을 의미한다.

[0278] **비교예.**

[0279] 실시예 3에 따른 고분자 필름 F1의 최고순도로의 금(Au) 회수에 대한 성능을 더 잘 이해하기 위해 종래에 보고된 여러 시스템들의 성능과 비교하여 표 1에 나타내었다.

표 1

[0281]

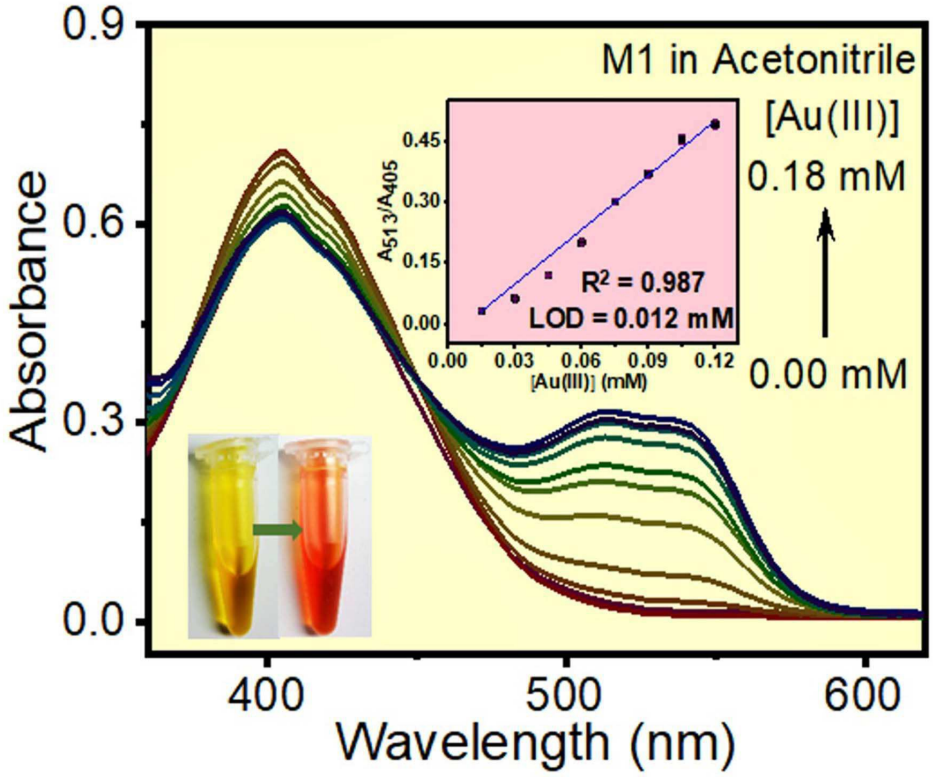
System	Mechanism	Removal from e-waste (%)	Recyclable	Recovery from e-waste (Purity)
Polymeric Thin Film	Metal-ligand binding instigated removal	97.10	Yes	99.9 wt.% (23.97 K)
Photocatalysis (TiO_2)	Dissolution	99	NA	98%
MOF	Thioether (sulfur binding sites) Adsorption	99 (from water)	Yes	NA
MOF polymer	Adsorption/ Reduction	99	Yes	99.6 wt.% (23.90 K) from river water
Pyridine/ NBS	ZnO for reduction	96 wt.%	NA	96 wt.% (23.4 K)
Porous aromatic frameworks	Chelate containing (adsorption)	98.73	Yes	97.9 wt.% (23.5 K)
Polythioamides	Binding followed by precipitation	97.12	NA	91.64 wt.% (21.99 K)
Tertiary diamide	Binding followed by precipitation	98	Yes	97.04 wt.% (23.2 K)
Poly(vinylpyrrolidone)	Electron reduction	99	NA	NA
L-lysine modified chitosan resin	Adsorption	NA	NA	NA
Mesocaptor	Binding	94-96	Yes	69 wt.%

[0282] 회수된 Au(23.97 K)는 현재까지 보고된 비교예들의 Au의 순도 중 가장 높다. 이러한 순도는 CPU(전자폐기물 표본 용액 1)에서 상대적으로 높은 농도의 Cu 및 Ni과 같은 다른 경쟁적 전이금속 이온들보다 금 이온(Au^{3+})을 선택적으로 결합하여 달성되었다. 본 발명에 의해 회수된 금의 순도와 비교할만한 연구는 Wendy L. Queen et al.에 의해 보고된 산화환원-활성 MOF 시스템에 의한 Au 환원을 이용한 것이 유일하다(순도 23.90 K, 0.4 % Fe 함

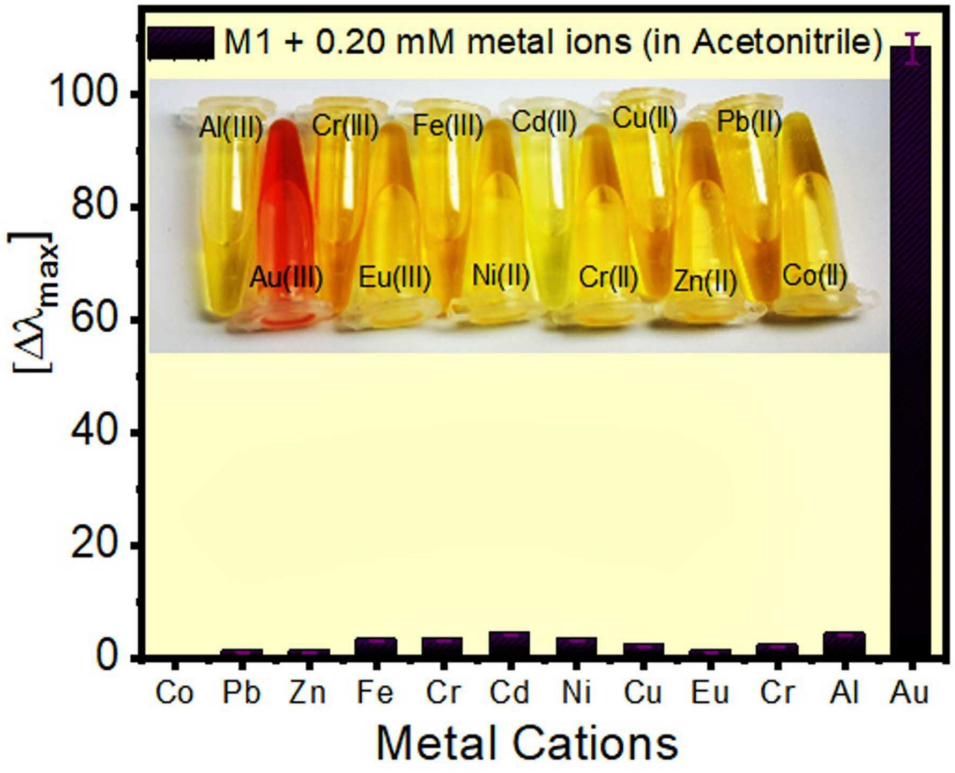
유). 따라서, 본 발명에 따른 고분자 필름 F1은 전자폐기물로부터 금 이온(Au^{3+})을 효율적으로 제거함(제거율 97% 이상)과 동시에 재사용이 가능하고, 별도의 정제 과정 없이도 분리한 금 이온을 고순도(23.97 K)로 선택적으로 분리 가능하다는 점에서 비교예들에 비하여 우수하다.

도면

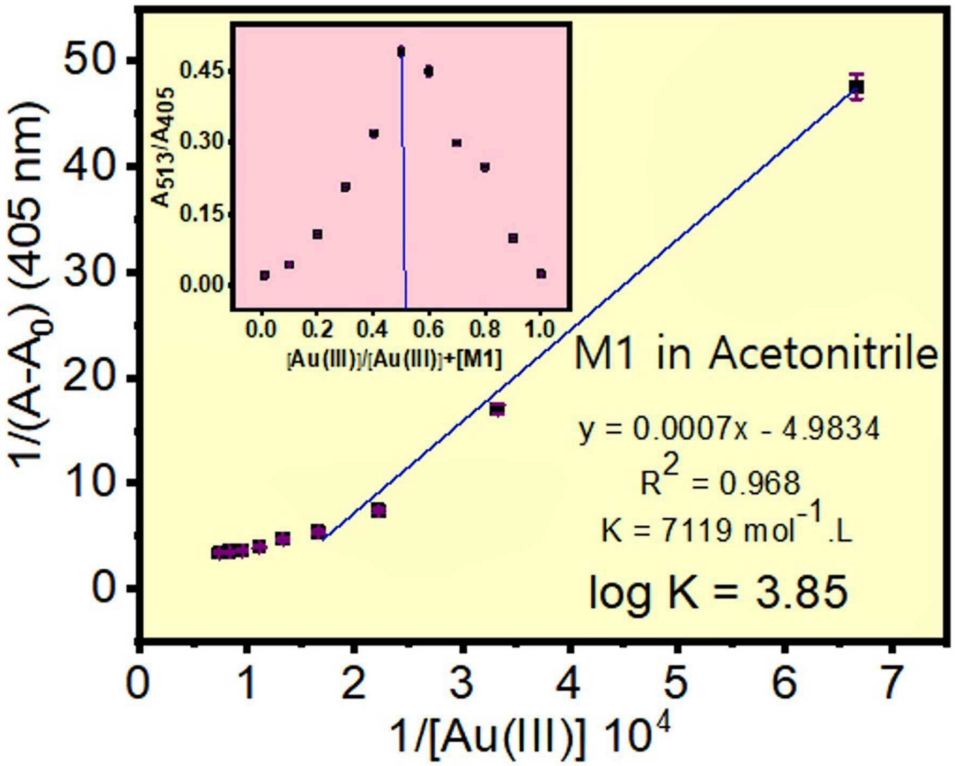
도면1



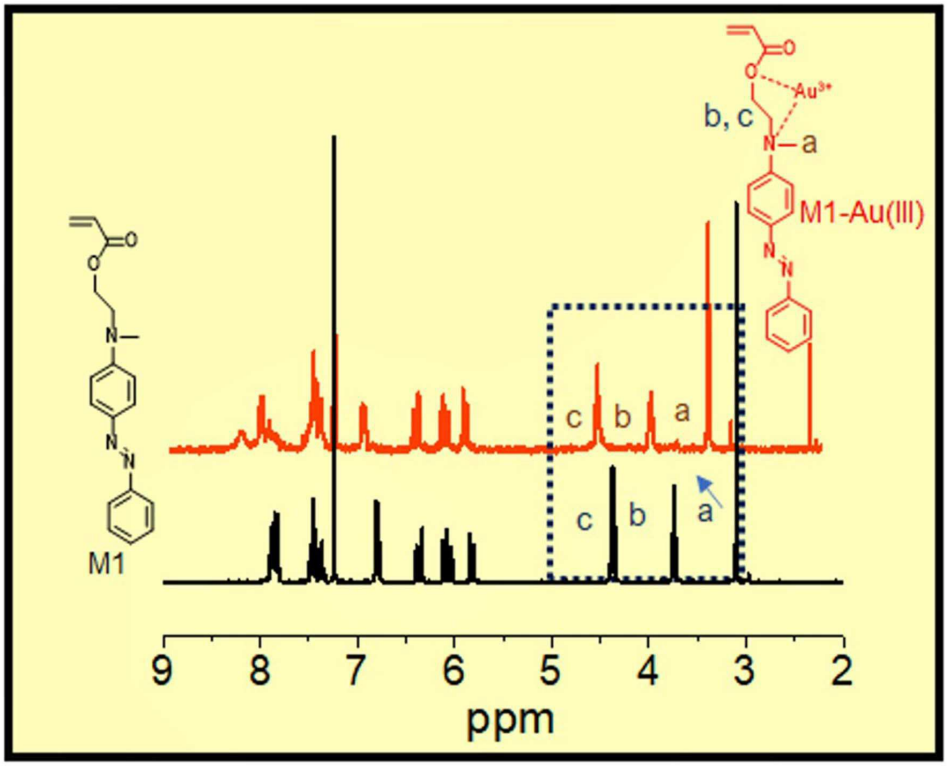
도면2


M1 + 0.20 mM metal ions (in Acetonitrile)
Al(III)
Cr(III)
Fe(III)
Cd(II)
Cu(II)
Pb(II)
Au(III)
Eu(III)
Ni(II)
Cr(II)
Zn(II)
Co(II)
[Δλmax]
Co Pb Zn Fe Cr Cd Ni Cu Eu Cr Al Au
Metal Cations

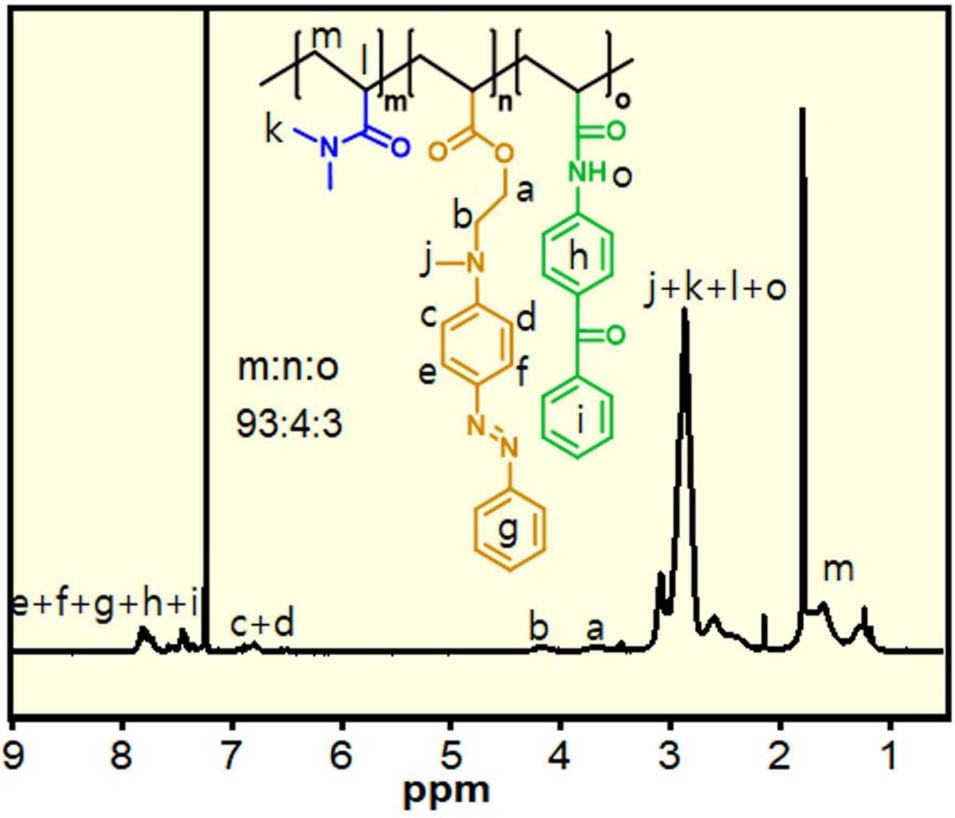
도면3


A513/A405
[Au(III)]/[Au(III)]+[M1]
M1 in Acetonitrile
y = 0.0007x - 4.9834
R2 = 0.968
K = 7119 mol-1.L
log K = 3.85
1/(A-A0) (405 nm)
1/[Au(III)] 10^4

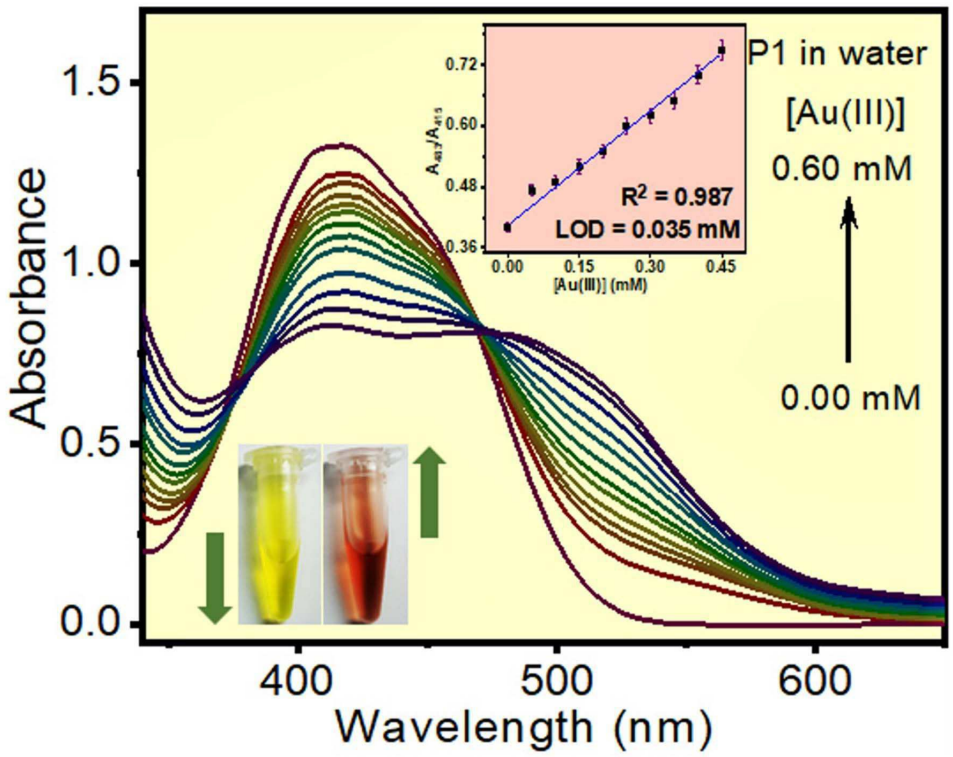
도면4


M1
M1-Au(III)
b, c
a
c
b
a
9
8
7
6
5
4
3
2
ppm

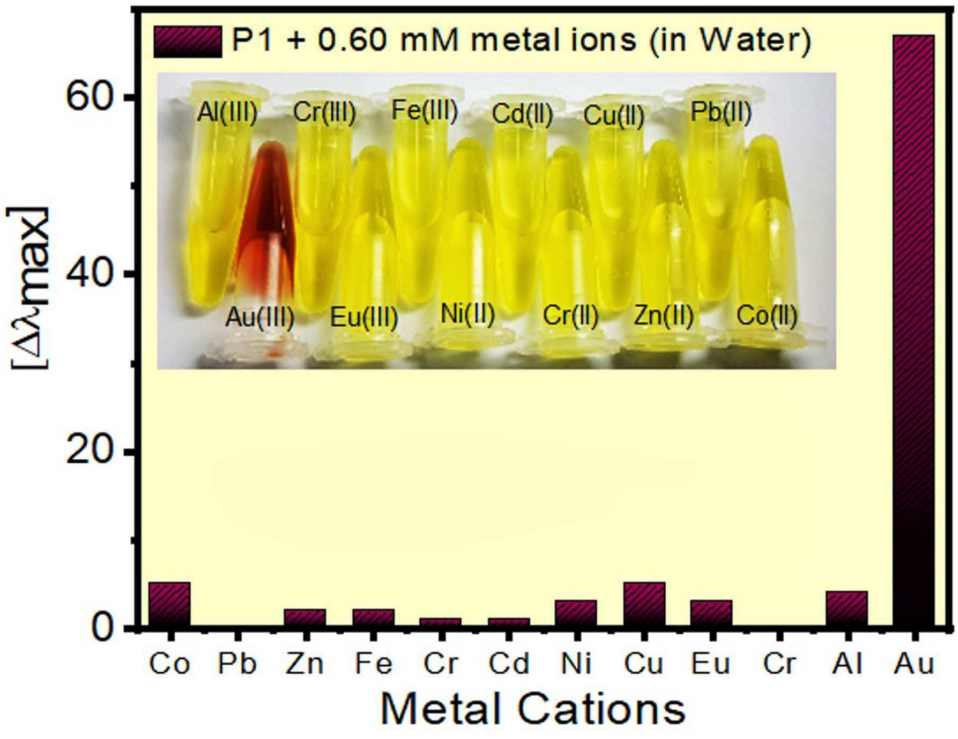
도면5


m:n:o
93:4:3
e+f+g+h+i
c+d
b
a
j+k+l+o
m
9
8
7
6
5
4
3
2
1
ppm

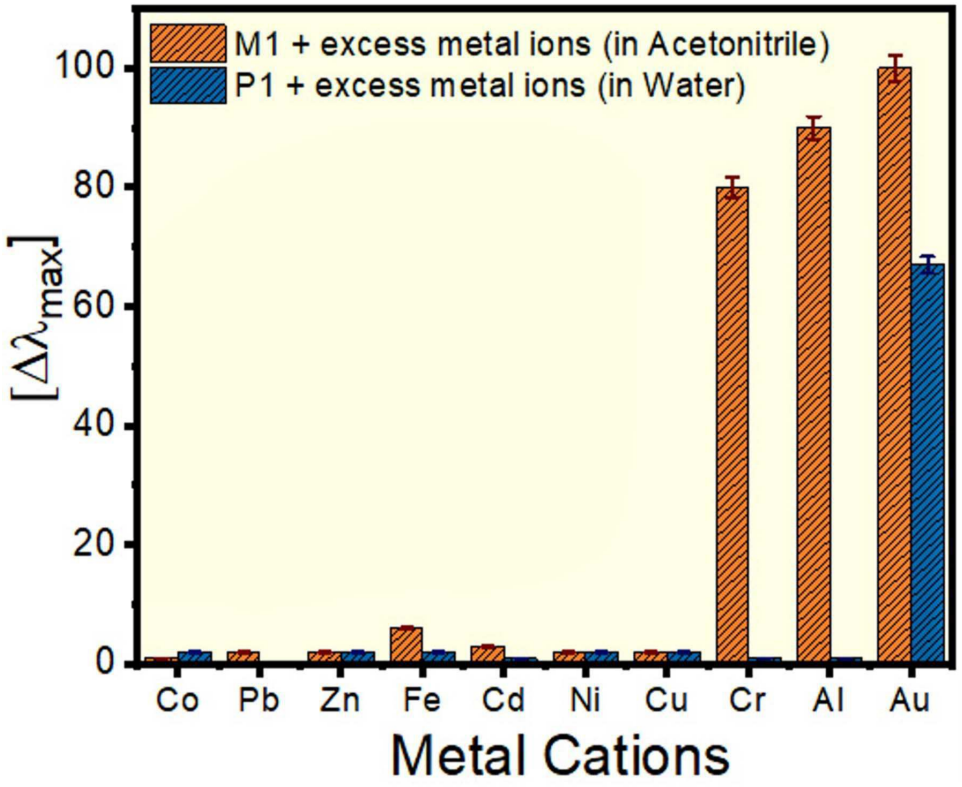
도면6


P1 in water
[Au(III)]
0.60 mM
0.00 mM
Absorbance
Wavelength (nm)
R2 = 0.987
LOD = 0.035 mM
[Au(III)] (mM)

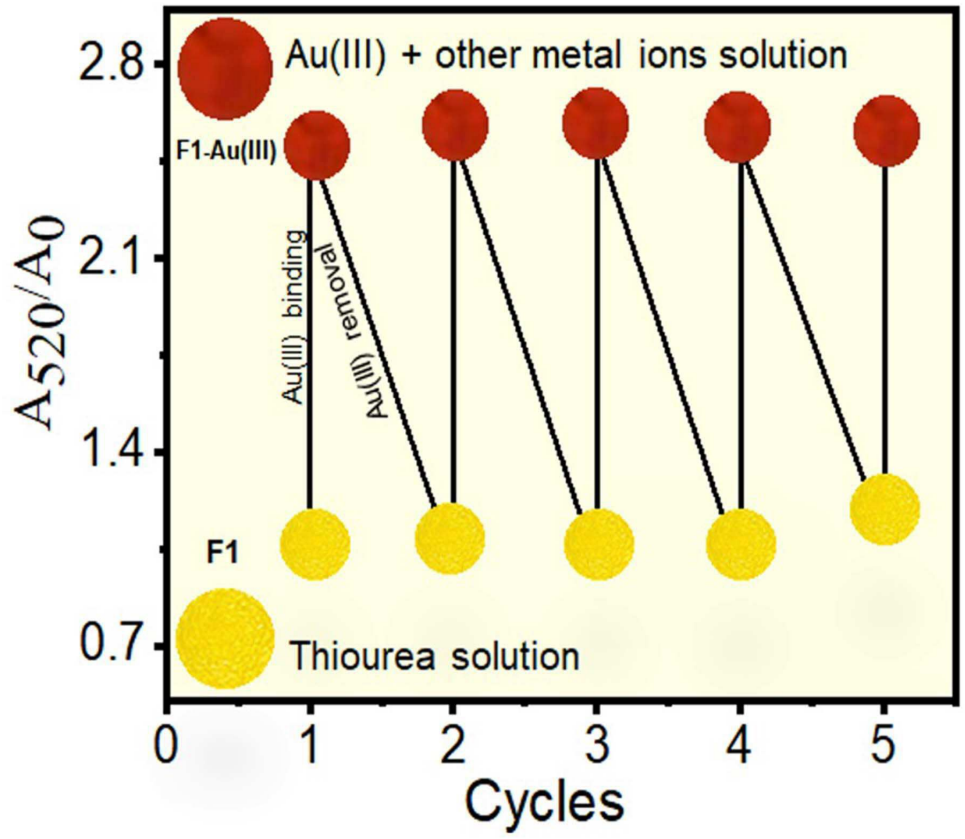
도면7


P1 + 0.60 mM metal ions (in Water)
Al(III)
Cr(III)
Fe(III)
Cd(II)
Cu(II)
Pb(II)
Au(III)
Eu(III)
Ni(II)
Cr(II)
Zn(II)
Co(II)
[Δλmax]
Co
Pb
Zn
Fe
Cr
Cd
Ni
Cu
Eu
Cr
Al
Au
Metal Cations

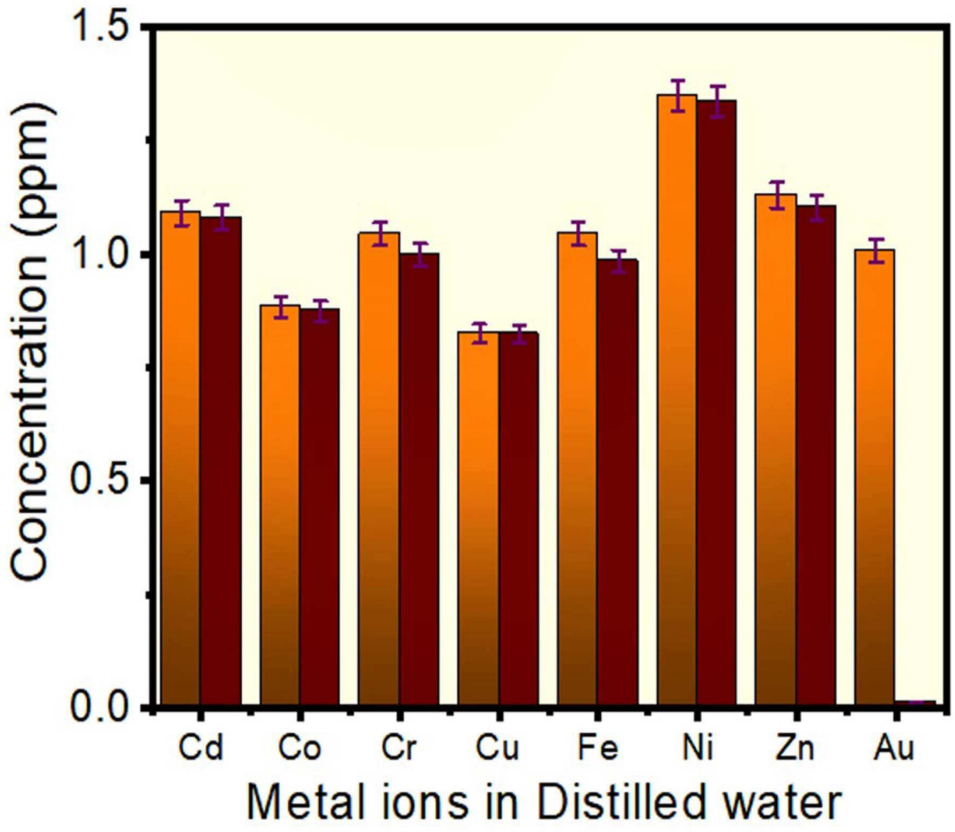
도면8


M1 + excess metal ions (in Acetonitrile)
P1 + excess metal ions (in Water)
[Δλmax]
100
80
60
40
20
0
Co
Pb
Zn
Fe
Cd
Ni
Cu
Cr
Al
Au
Metal Cations

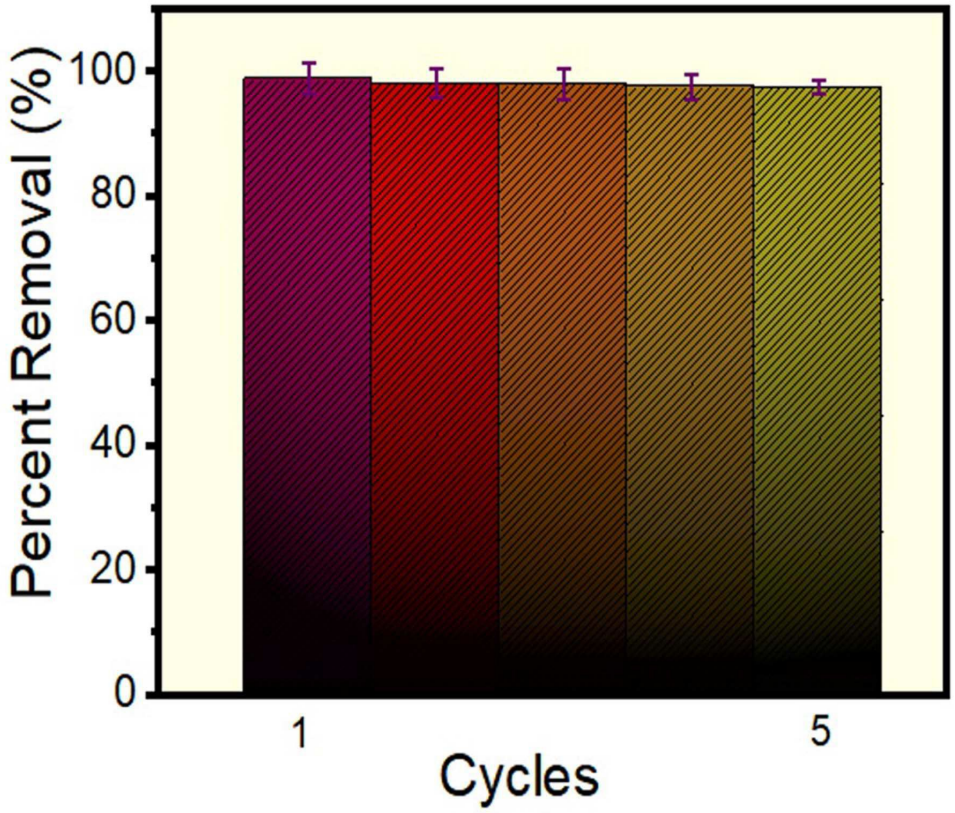
도면9


Au(III) + other metal ions solution
F1-Au(III)
Au(III) binding
Au(III) removal
F1
Thiourea solution
A520/A0
2.8
2.1
1.4
0.7
0
1
2
3
4
5
Cycles

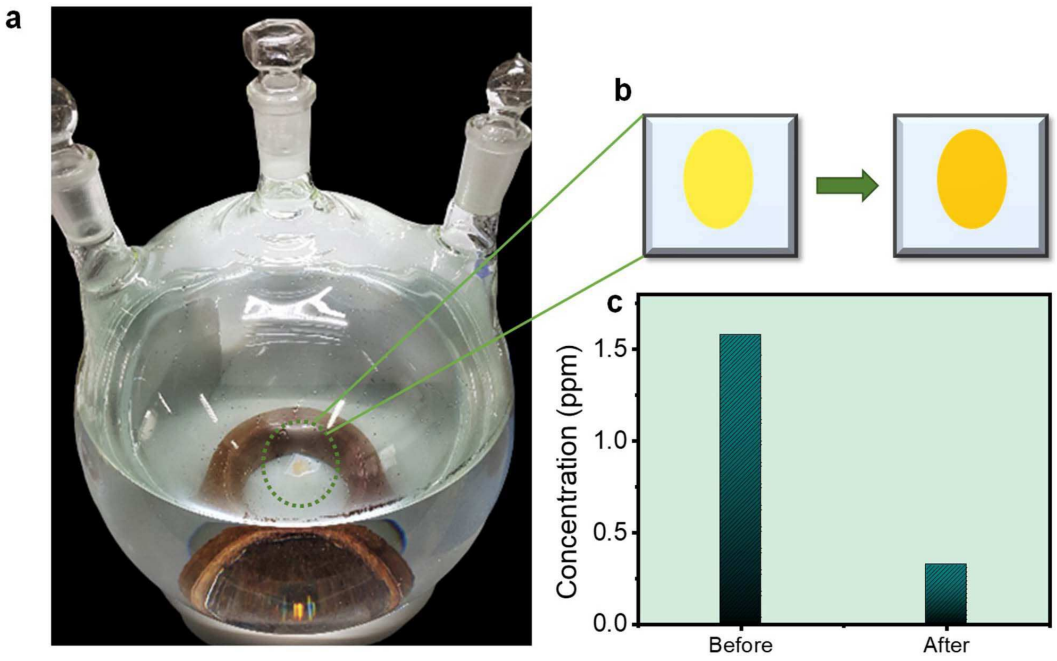
도면10


1.5
1.0
0.5
0.0
Concentration (ppm)
Cd
Co
Cr
Cu
Fe
Ni
Zn
Au
Metal ions in Distilled water

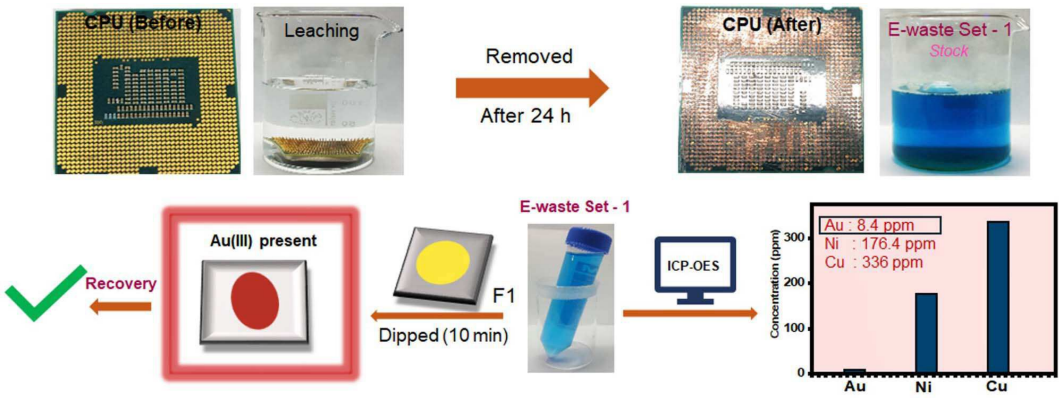
도면11


100
80
60
40
20
0
Percent Removal (%)
1
5
Cycles

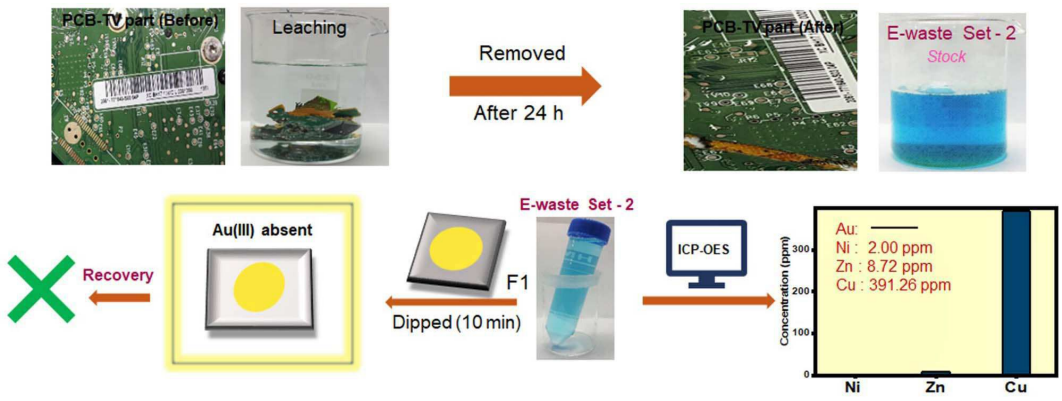
도면12



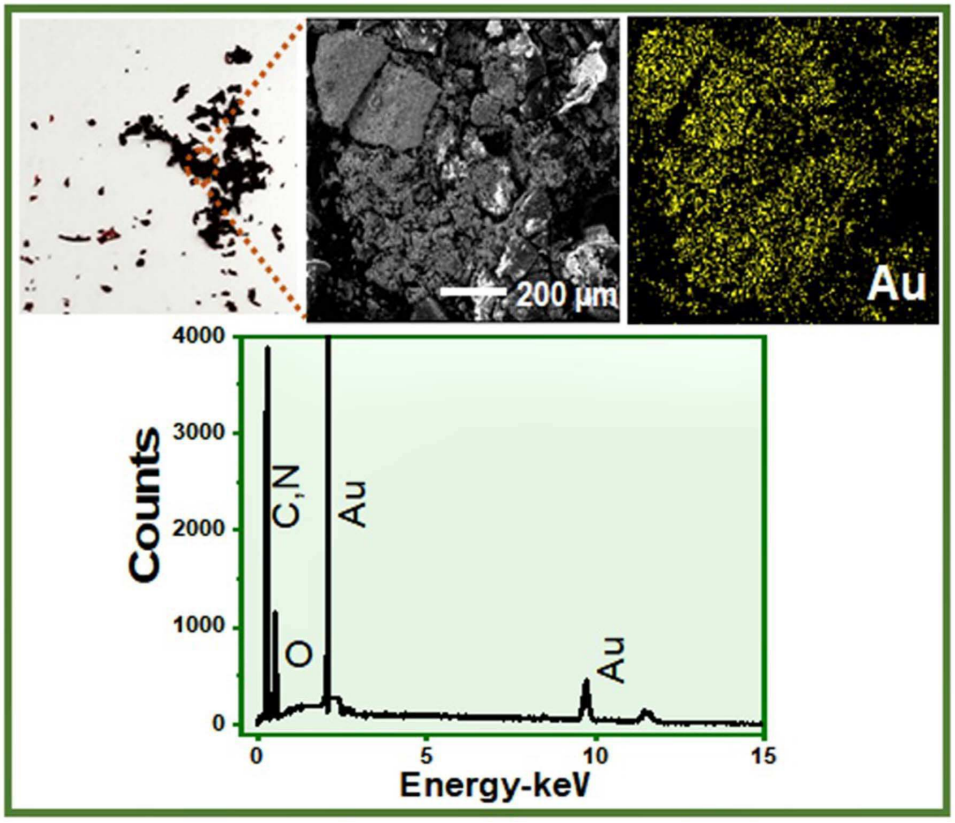
도면13a



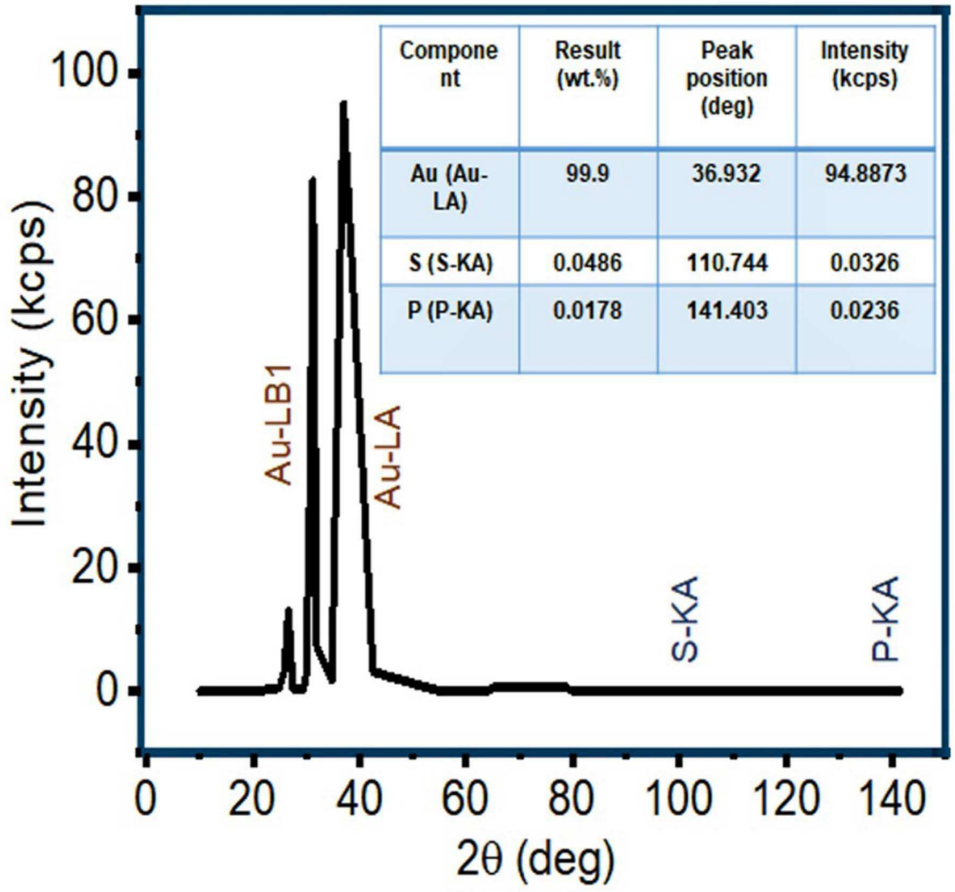
도면13b



도면14a


200 μm
Au
4000
3000
2000
1000
0
Counts
C,N
O
Au
Au
0
5
10
15
Energy-keV

도면14b


Component
Result (wt.%)
Peak position (deg)
Intensity (kcps)
Au (Au-LA)
99.9
36.932
94.8873
S (S-KA)
0.0486
110.744
0.0326
P (P-KA)
0.0178
141.403
0.0236
Au-LB1
Au-LA
S-KA
P-KA
Intensity (kcps)
2θ (deg)
0
20
40
60
80
100
120
140