



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0176960
(43) 공개일자 2024년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/22 (2006.01) B01D 39/16 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)
B01J 35/00 (2024.01) D01D 5/00 (2006.01)
D01F 6/22 (2006.01) D01F 6/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/226 (2013.01)
B01D 39/1623 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0076945

(22) 출원일자 2023년06월15일

심사청구일자 2023년06월15일

(71) 출원인

한림대학교 산학협력단

강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)

주식회사 나노이노텍

서울특별시 구로구 디지털로26길 123 ,411호(구로동)

(72) 발명자

이우람

강원도 춘천시 영서로 2329 온의마젤란21아파트
101동 101호

김승도

서울특별시 서초구 서초중앙로 200, 21동 1006호
(서초동, 삼풍아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인본

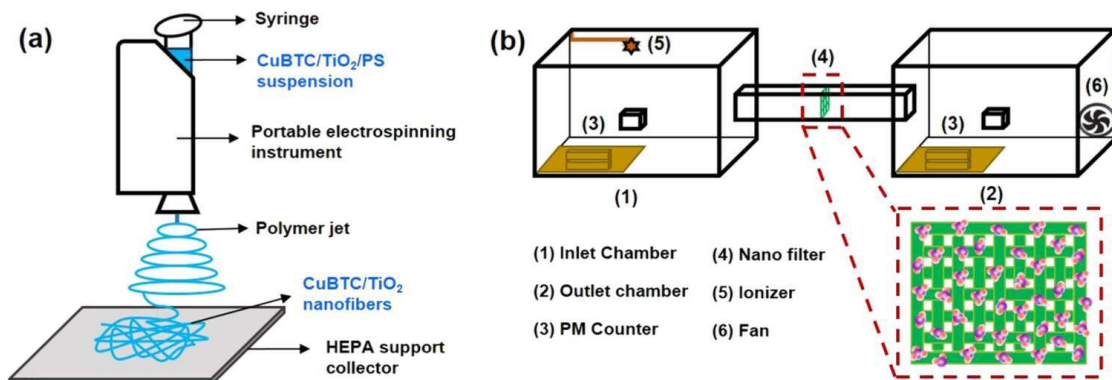
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 여과 성능이 우수한 금속 유기 골격체 복합체, 필터 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 여과 성능이 우수한 금속 유기 골격체 복합체, 필터 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 TiO_2 입자; 및 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, Cu-BTC);을 포함하고, 상기 TiO_2 입자는 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산의 표면에 형성되어 있는 금속 유기 골격체 복합체를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 67/0088 (2022.08)
B01J 20/28028 (2013.01)
B01J 35/39 (2024.01)
D01D 5/0084 (2013.01)
D01F 6/22 (2013.01)
D01F 6/62 (2013.01)
B01D 2239/0478 (2013.01)
B01D 2239/0492 (2013.01)
B01J 2531/46 (2013.01)

(72) 발명자

이호재

강원특별자치도 춘천시

세라즈 마샬

경기도 안산시 상록구 땡이길 2-1

파라수라만 비자야 로히니

강원특별자치도 춘천시 삭주로 89-7, 107동 201호
(후평동, 에리트아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

TiO₂ 입자; 및

구리-1,3,5-벤젠티리카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, Cu-BTC);을 포함하고,
상기 TiO₂ 입자는 구리-1,3,5-벤젠티리카르복실산의 표면에 형성되어 있는 금속 유기 골격체 복합체.

청구항 2

상기 TiO₂ 입자는 아나타제 상(anatase phase)과 루타일 상(rutile phase)가 혼합되어 있는, 금속 유기 골격체 복합체.

청구항 3

제1항의 금속 유기 골격체 복합체; 및
폴리스티렌 나노섬유를 포함하는 필터.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 금속 유기 골격체 복합체는 폴리스티렌 나노섬유 상에 결합되어 있는 필터.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 필터는 폴리프로필렌 섬유와 폴리에스테르 섬유가 직조되어 있는 멤브레인을 추가로 포함하며,
상기 멤브레인 상에 상기 폴리스티렌 나노섬유가 전기방사에 의해 형성되어 있는 필터.

청구항 6

제3항에 있어서,
상기 폴리스티렌 나노섬유는 직경이 1nm 이상 1000nm 미만인 필터.

청구항 7

구리 전구체 물질을 포함하는 용액에 1,3,5-벤젠티리카르복실산 전구체 물질을 혼합하는 단계;
상기 단계에서 얻은 용액에 TiO₂ 입자를 첨가하는 단계; 및
TiO₂ 입자가 첨가된 용액을 가열하여, 구리-1,3,5-벤젠티리카르복실산의 표면에 TiO₂ 입자가 형성되어 있는 금속 유기 골격체 복합체를 수득하는 단계를 포함하는, 금속 유기 골격체 복합체의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 구리 전구체 물질은 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O이고, 1,3,5-벤젠티리카르복실산 전구체 물질은 H₃BTC인, 금속 유기 골격체 복합체의 제조 방법.

청구항 9

구리 전구체 물질을 포함하는 용액에 1,3,5-벤젠트리카르복실산 전구체 물질을 혼합하는 단계;

상기 단계에서 얻은 용액에 TiO_2 입자를 첨가하는 단계;

TiO_2 입자가 첨가된 용액을 가열하여, 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산의 표면에 TiO_2 입자가 형성되어 있는 금속 유기 골격체 복합체를 수득하는 단계;

상기 금속 유기 골격체 복합체와 폴리스티렌을 혼합하여 현탁액을 제조하는 단계;

상기 현탁액을 전기방사하여 멤브레인 상에 형성하는 단계;를 포함하는, 필터의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 현탁액을 제조하는 단계에서, 폴리스티렌 100중량부에 대하여 금속 유기 골격체 복합체를 10 내지 40중량%의 양으로 혼합하는, 필터의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 멤브레인은 폴리프로필렌 섬유와 폴리에스테르 섬유가 직조되어 있는 것인, 필터의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 현탁액을 전기방사하여 멤브레인 상에 형성하는 단계는, 금속 유기 골격 복합체가 결합되어 있는 폴리스티렌 나노 섬유가 멤브레인 상에 형성되는 단계인, 필터의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 여과 성능이 우수한 금속 유기 골격체 복합체, 필터 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 금속 유기 골격체로서 CuBTC와 이산화탄을 결합하여 휘발성 유기 화합물 및 미립자 물질의 여과 성능이 우수한 금속 유기 골격체 복합체, 필터 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

산업시대가 시작된 이래로 대기오염은 급격히 증가했다. 대기 오염은 공기의 질에 영향을 미치는 모든 물리적, 화학적 또는 미생물 오염을 말한다. 세계보건기구(WHO)는 세계 인구의 99%가 안전 기준을 초과하는 오염 수준의 공기를 호흡한다고 보고했다. 오염된 공기는 사망과 다양한 질병의 주요 원인이다. 매년 약 420만 명의 사망자가 환경의 대기 오염으로 인한 것일 수 있다. 유독한 실내 공기 중 노출되어 매년 380만 명이 넘는 사람들이 목숨을 잃는다. 그 결과 사람들은 실내 환경에서 87%에서 90%의 시간을 보낸다는 사실이 밝혀졌다. 결과적으로 실내 공기질(IAQ)은 개발도상국과 선진국 모두에서 중요한 문제가 되고 있다. 개발도상국과 후진국에서는 상업용 건물과 아파트를 짓고 주택을 개조하는 작업이 진행되고 있으며, 이로 인해 가구, 접착제, 페인트 등의 엄청난 양의 사용으로 인해 휘발성 유기 화합물(volatile organic compounds; VOC) 방출이 급격히 증가했다. 휘발성 유기 화합물(VOC)은 인체 건강에 부정적인 영향을 미치고 배출원의 급속한 성장으로 인해 가장 널리 퍼지고 널리 퍼진 유해 오염 물질 중 하나이다. 실내의 휘발성 유기 화합물(VOC) 농도는 외부 농도보다 기하급수적으로 높을 수 있다.

[0003]

휘발성 유기 화합물이 사람들의 건강에 미치는 영향은 매우 다양하다. 일부 보고서에 따르면 VOC의 단기적인 결과에는 편두통, 메스꺼움, 불안 및 가려운 피부가 포함된다. 또한 인간 건강에 대한 VOC의 장기적인 영향은 잘 알려져 있으며 장기 손상(예: 간, 신경계, 신장), 호흡 문제, 암, 백혈병 및 기타 치명적인 장애를 포함한다.

[0004]

또한, 대기 중에 미세먼지 입자상 물질이 상당량 존재하기 때문에 $\text{PM}_{2.5}$ (particulate matter_{2.5}, 공기역학적 직경이 $2.5\mu\text{m}$ 미만인 입자상 물질)는 실내 환경 오염의 원인이기도 하다. 선진국에서는 일반적으로 일부 오염 물질

의 실내 농도 수준이 외부 농도보다 약 2~5배 더 높다. 이는 주로 공기 교환율이 낮은 에너지 효율적인 건물 설계와 합성 건축 자재, 가구 및 개인 관리 용품의 사용 증가와 다른 여러 가지 때문이다. 최신 연구에 따르면 휘발성 유기 화합물(VOC) 및 미립자 물질(PM_{2.5})과의 접촉은 인간의 호흡기 및 중추 신경계에 급성 및 만성 영향을 미칠 수 있으며 궁극적으로 혈액학적 문제를 유발하고 여러 유형의 원인이 될 수 있다. 또한 대기 중 PM_{2.5}는 대기 질이 좋지 않고 더 짧은 시간에 더 먼 거리에서 중증 호흡기 증후군 코로나바이러스 2(SARS-CoV-2)가 빠르게 전파되는 것의 원인이 된다. SARS-CoV-2 전파 및 주변 PM_{2.5} 농도는 여러 조사에서 양의 상관관계가 있는 것으로 입증되었다. PM_{2.5}는 바이러스성 에어로졸을 운반하는 운반체 역할을 하여 더 먼 거리에 걸쳐 사람에게 심각한 호흡기 감염을 일으킨다.

[0005] 따라서 인간의 건강을 보호하기 위해서는 실내 공기 환경에서 발생하는 PM_{2.5}와 VOCs를 저감하여 실내 공기 오염을 줄이는 것이 필요하다. 기존 기술은 수년 동안 실내 공기를 처리하고 정화하는 데 성공적으로 사용되어 왔으며 여기에는 HEPA(High-Efficiency Particulate Air) 필터, 활성탄 필터, 제올라이트 필터, 자외선(UV) 기술, 오존(O₃) 기술 및 음이온(NI) 기술 등 여러 기술이 있다. 그러나 이러한 방법은 낮은 선택성, 극성 오염 물질에 대한 약한 친화력, 필터 비용, 여과 효율, 부피가 크고 압력 강하 및 무거운 필터와 같은 여전히 단점이 있다. 이를 고려하여, 공기에서 PM을 제거하려면 직포 또는 부직포 매체 또는 멤브레인과 같이 기공 크기가 매우 작은 공기 필터가 필요했다. 독성 가스는 멤브레인 내부에 흡수되거나 덜 위험한 형태로 변환되어야 한다. 그러나 현재의 접근 방식보다 훨씬 더 효과적이고 공기 중의 미립자 물질과 기체 대기 오염 물질 모두를 대상으로 할 수 있는 전기 방사 기술을 사용하여 새로운 필터 미디어를 제작하는 것이 시급하다. 지난 10년 동안 전기 방사는 광범위한 고분자 섬유를 방사하는 다용도성과 서브미크론 범위의 섬유를 일관되게 생산할 수 있는 능력으로 인해 큰 주목을 받았다. 일반적으로 이것은 광범위한 폴리머에서 나노섬유를 생산하기 위한 상당히 강력하고 간결한 프로세스이다. 또한, 방적된 나노섬유는 높은 표면적 대 부피 비율, 조정 가능한 다공성, 저밀도, 맞춤형 기공 형상, 높은 기공 상호 연결성, 신뢰성 및 광범위한 크기 및 형태에 대한 일관성 및 변경 능력을 가지고 있다. 특성과 기능성 측면에서 원하는 결과에 도달하기 위한 나노섬유 구성. 전기 방사 기술은 고유한 특성으로 인해 다양한 응용 분야에서 사용되었다. 현대의 공기 여과 응용 방식은 이 접근 방식을 광범위하게 강조했다. 전기방사법으로 제조된 나노섬유(NFs) 멤브레인은 나노과학 및 나노기술의 성장과 나노섬유 분야의 지속적인 발전의 결과로 최근 몇 년 동안 상당한 인기를 얻었다. 많은 연구자들이 PTEF ZnO 나노막, TiO₂ 나노막, 그래핀 옥사이드/탄소 복합체와 같은 다양한 재료를 사용하여 공기 정화를 위한 나노섬유 막을 제조해왔다. 그러나 재료 비용, 높은 압력 강하 및 낮은 효율성으로 인해 기존 연구자들은 금속-유기 프레임워크 MOF 재료를 이용했다. MOF는 넓은 표면적, 조정 가능한 기능, 크기 조절 가능한 기공 뿐만 아니라 저비용, 간단한 합성, 우수한 열 안정성 및 선택성을 포함하는 독특하고 정교한 기능으로 인해 가스 흡착 및 대기 오염 포집에 실행 가능한 대안이기 때문이다. 예를 들어, 기존 연구자들은 공기여과를 위해 Ni계 MOF를 이용하여 나노섬유를 준비하였다. 또 다른 연구에서는 UiO-66-NH₂, ZIF-8, MOF-199 및 Mg-MOF-74와 같은 다른 MOF 재료를 사용하여 나노섬유 멤브레인을 제조했다고 보고했다.

[0006] 광촉매에서 MOF를 사용하는 연구는 소수에 불과하다. 다른 단일 성분 광촉매와 마찬가지로 MOF는 여기된 전자-정공 쌍 재결합에 민감하여 광촉매 활성을 크게 감소시킨다. 집광 반도체 나노입자가 있는 MOF는 광촉매 활성을 높일 수 있다. MOF의 잘 정의된 구조는 또한 효과적인 촉매 작용을 위해 활성 나노입자를 안정화하는 데 도움이 된다. 나노복합체 반도체 나노입자는 서로 다른 MOF를 결합하여 뛰어난 이중 성능 흡착 및 광촉매 활성을 나타낼 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2021-0016614호
(특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2021-0003919호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 휘발성 유기 화합물(VOC) 및 미립자 물질의 여과 성능이 우수한 금속 유기 골격체 복합체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 본 발명은 또한, 휘발성 유기 화합물(VOC) 및 미립자 물질의 여과 성능이 우수한 필터 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 본 개시의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 본 개시의 다른 목적 및 장점들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있고, 본 개시의 실시 예에 의해 보다 분명하게 이해될 것이다. 또한, 본 개시의 목적 및 장점들은 특허 청구 범위에 나타난 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 TiO_2 입자; 및 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, Cu-BTC);을 포함하고, 상기 TiO_2 입자는 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산의 표면에 형성되어 있는 금속 유기 골격체 복합체를 제공한다.
- [0012] 상기 TiO_2 입자는 아나타제 상(anatase phase)과 루타일 상(rutile phase)가 혼합되어 있을 수 있다.
- [0013] 본 발명은 또한, 상기 금속 유기 골격체 복합체; 및 폴리스티렌 나노섬유를 포함하는 필터를 제공한다.
- [0014] 상기 금속 유기 골격체 복합체는 폴리스티렌 나노섬유 상에 결합되어 있을 수 있다.
- [0015] 상기 필터는 폴리프로필렌 섬유와 폴리에스테르 섬유가 직조되어 있는 멤브레인을 추가로 포함하며, 상기 멤브레인 상에 상기 폴리스티렌 나노섬유가 전기방사에 의해 형성되어 있을 수 있다.
- [0016] 상기 폴리스티렌 나노섬유는 직경이 1nm 이상 1000nm 미만일 수 있다.
- [0017] 본 발명은 또한, 구리 전구체 물질을 포함하는 용액에 1,3,5-벤젠트리카르복실산 전구체 물질을 혼합하는 단계; 상기 단계에서 얻은 용액에 TiO_2 입자를 첨가하는 단계; 및 TiO_2 입자가 첨가된 용액을 가열하여, 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산의 표면에 TiO_2 입자가 형성되어 있는 금속 유기 골격체 복합체를 수득하는 단계를 포함하는, 금속 유기 골격체 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0018] 상기 구리 전구체 물질은 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 이고, 1,3,5-벤젠트리카르복실산 전구체 물질은 H_3BTC 일 수 있다.
- [0019] 본 발명은 또한, 구리 전구체 물질을 포함하는 용액에 1,3,5-벤젠트리카르복실산 전구체 물질을 혼합하는 단계; 상기 단계에서 얻은 용액에 TiO_2 입자를 첨가하는 단계; TiO_2 입자가 첨가된 용액을 가열하여, 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산의 표면에 TiO_2 입자가 형성되어 있는 금속 유기 골격체 복합체를 수득하는 단계; 상기 금속 유기 골격체 복합체와 폴리스티렌을 혼합하여 현탁액을 제조하는 단계; 상기 현탁액을 전기방사하여 멤브레인 상에 형성하는 단계;를 포함하는, 필터의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0020] 상기 현탁액을 제조하는 단계에서, 폴리스티렌 100중량부에 대하여 금속 유기 골격체 복합체를 10 내지 40중량%의 양으로 혼합할 수 있다.
- [0021] 상기 멤브레인은 폴리프로필렌 섬유와 폴리에스테르 섬유가 직조되어 있는 것일 수 있다.
- [0022] 상기 현탁액을 전기방사하여 멤브레인 상에 형성하는 단계는, 금속 유기 골격 복합체가 결합되어 있는 폴리스티렌 나노 섬유가 멤브레인 상에 형성되는 단계일 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명은 휘발성 유기 화합물(VOC) 및 미립자 물질의 여과 성능이 우수한 금속 유기 골격체 복합체 및 이의 제조 방법을 제공한다.
- [0024] 본 발명은 또한, 휘발성 유기 화합물(VOC) 및 미립자 물질의 여과 성능이 우수한 필터 및 이의 제조 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0025]

도 1은, 본 발명의 한 구현예에 따른 전기방사에 의한 필터의 제조 방법(a) 및 $PM_{2.5}$ 필터 실험 과정(b)을 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 한 구현예에 따른 금속 유기 골격체 복합체의 SEM 사진을 나타낸 것으로, (a) 및 (b)는 순수 CuBTC, (c) 및 (d)는 TiO_2 가 표면에 형성된 CuBTC, (e)는 TiO_2 가 표면에 형성된 CuBTC 에서 SEM-EDX 원자 맵핑을 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 한 구현예에 따른 순수 CuBTC와 금속 유기 골격체 복합체의 XRD 패턴(a), 회절 각도 2θ 에서의 XRD 피크, 피크 이동 관측(c)을 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 한 구현예에 따른 금속 유기 골격체 복합체, 필터, 순수 HEPA 필터의 표면 특성을 나타낸 것으로, (a) 및 (b)는 부직 섬유층, (c) 및 (d)는 폴리에스테르 섬유층, (e) 및 (f)는 HEPA 필터 상에 CuBTC/ TiO_2 /PS 나노 섬유(40%)가 형성된 필터의 SEM 이미지를 나타낸 것이며, (g)는 CuBTC/ TiO_2 /PS 나노 섬유의 EDX 원자 맵핑(C는 회색, O는 노란색, Ti는 파란색, Cu는 빨간색)을 나타낸 것이고, (h)는 주요 원자의 EDX 스펙트럼 및 표를 나타낸 것이다.

도 5는, 빛의 유무에 따른 톨루엔 제거 실험 결과(톨루엔 농도=50ppm, 공기=50mL/min, 총 흐름 속도 100mL/min)(a) 및 톨루엔 흡수 실험 결과를 나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명의 한 구현예에 따른 금속 유기 골격체 복합체와 TiO_2 의 UV-vis DRS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7은, 본 발명의 한 구현예에 따른 필터의 자체 세척 실험 결과를 나타낸 것이다.

도 8은, 본 발명의 한 구현예에 따른 필터의 자체 세척 공정 후 톨루엔의 흡수 및 흡수된 톨루엔의 분해 메커니즘을 나타낸 도이다.

도 9는, 본 발명의 한 구현예에 따른 필터의 필터링 효과를 나타낸 것으로서, (a)는 미립자 필터 효율, (b)는 반복 사이클에 따른 필터 효율 및 압력 강하, (c)는 공기흐름 속도에 따른 미립자 필터 효율, (d)는 공기흐름에 따른 압력 강하를 나타낸 것이다.

도 10은, HEPA 필터에 전기 방사 코팅 전후에 섬유상 나노층에 CuBTC가 존재하기 때문에 전자 방사 과정 동안 HEPA 필터 색상이 흰색에서 밝은 파란색으로 변한 것을 나타낸 도이다.

도 11은, CuBTC/ TiO_2 금속 유기 골격체 복합체의 합성 방법을 나타낸다.

도 12의 a는 조명의 유무에 따른 CO_2 생성 및 광촉매 반응 확인을 나타낸 것이며, 도 12의 b는 자외선 하에서 GC/MS에 의해 검출된 CO_2 생성 피크를 나타낸다.

도 13의 a는 5분 필터링 동안 미립자의 농도 및 여과 효율을 나타낸다.

도 14는 공기 여과 전후의 CuBTC/ TiO_2 /PS-C/HEPA의 형태 및 필터의 색상을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026]

본 발명에서 상용 HEPA 필터에 전기방사할 수 있는 효율적인 재료 기반 나노섬유 멤브레인을 개발하여 VOC를 제거하고 $PM_{2.5}$ 를 한 번에 포착하는 데 보다 안정적으로 만들 수 있다. 구체적으로 MOF로서 $Cu_3(1,3,5\text{-benzenetricarboxylate})_2$ (CuBTC)와 TiO_2 를 이용하여, CuBTC/ TiO_2 하이브리드 물질을 solvothermal 기법을 이용하여 합성하였다. 이 물질은 광촉매 특성으로 VOC를 흡착할 수 있고 $PM_{2.5}$ 를 포착할 수 있는 이중 기능을 가지고 있다. 이의 잘 알려진 신경 독성 때문에 톨루엔이 VOC 모델로 선택되었다. 또한 톨루엔은 실험실 환경에서 잘 제어되는 실험실에서 사용하기에 상당히 안전하다. 또한 공기 여과 목적으로 전기 방사 기술을 사용하여 상용 HEPA 필터에 이 하이브리드 소재를 최초로 코팅하는 데 성공했다. 본 발명의 목적은 상업용 HEPA 필터에 전기방사할 수 있는 효율적인 재료 기반 나노섬유 멤브레인을 개발하여 VOC를 제거하고 $PM_{2.5}$ 를 한 번에 포집하는 데 있어 보다 신뢰할 수 있도록 하는 것이다. 본 발명에서 우리는 또한 흡착된 VOC를 환경친화적인 화합물로 분해하기 위해 UV 광에서 활성화하여 CuBTC/ TiO_2 /PS 나노섬유의 자가 세척 특성에 대한 혁신적인 기술을 제시했다.

마지막으로 CuBTC/TiO₂/PS 나노섬유는 톨루엔 가스 흡착에 탁월한 성능을 보였고, 흡착된 가스는 광촉매 반응에 의해 효과적으로 분해되었으며, 상업용 HEPA보다 PM_{2.5}의 포집 효율이 더 좋았다.

[0027] 본 명세서에서 금속 유기 골격체(Metal Organic Frameworks)는 University of California, Berkeley의 Omar M. Yaghi 교수에 의해서 처음 보고가 되었고, 이것은 금속 전구체 (Metal precursor)와 유기 리간드 (Organic linker)를 특정 솔벤트에 넣고 수열합성의 방법으로 합성하게 되면 제조되는 금속 블록과 유기 리간드가 반복된 배열을 가 지는 3차원의 다공성 물질이다.

[0028] 본 명세서에서 금속 유기 골격체 복합체는, 금속 유기 골격체와 이산화티탄 등의 입자를 포함하는 물질을 의미 한다.

[0030] 이하 본원을 실시예 및 실험예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예 및 시험예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본원의 범위가 이들 실시예 및 시험예에 한정되는 것은 아니다.

[0032] 재료 및 방법

[0033] 재료

[0034] 합성용 시약: TiO₂ 분말(Degussa P25, anatase: rutile = 75:25)은 Sigma-Aldrich(USA)에서 구입하였다. Benzene-1,3,5tricarboxylic acid(C₉H₆O₆, H₃BTC, 98%)는 Santa Cruz Biotechnology, Inc.에서 공급했다. Copper(II) nitrate trihydrate(Cu(NO₃)₂₃ · H₂O, 99%) 및 에틸 알코올(C₂H₅OH, 95%)는 Daejung Chemical(대한민국)에서 수득했다. 해파 필터는 직경 40.5 ± 4.8 μm의 폴리프로필렌과 직경 2.9 ± 0.6 μm의 결합된 폴리에스테르로 만든 Easy Rental U.K Ltd(한국)에서 제공한 기관을 사용하였다. 폴리머 폴리스티렌(PS, MW = 2400)은 Yakuri pure chemical Co. Ltd.(일본)에서 구입했다. N,N-디메틸포름아미드는 Daejung(대한민국)에서 구입했다. 모든 시약은 더 이상 정제하지 않고 직접 사용했으며, 매 반응 전에만 새로운 원액을 만들었다.

[0035] 톨루엔 가스 실린더는 휘발성 유기 화합물(VOC)로 사용하기 위해 질소 중 50ppm 에어로졸 농도의 RIGAS Co. Ltd.(한국)에서 구입했다. 전력 8W의 UV 조명은 Sankyo Denki(일본)에서 구입했다.

[0037] CuBTC/TiO₂ 하이브리드 물질의 합성

[0038] CuBTC/TiO₂ 복합체는 solvothermal 공정을 사용하여 준비되었다. Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 0.22g을 물 60mL에 완전히 용해 시켜 용액 A를 생성하였다. 이어서 H₃BTC 0.10g을 에탄올 60mL에 첨가하고 10분간 교반하여 용액 B를 얻었다. 용액 A와 B를 혼합하여 제조된 용액 C를 와류시키고 5분 동안 초음파 처리했다. 그 후 나노 입자 크기(21 nm)의 상용 P25(TiO₂) 나노 입자 0.22 g을 용액 C에 첨가하고 5분 동안 한 번 더 vortex하고 초음파 처리한 후 110 ° C에서 6시간 동안 테플론 처리된 스테인레스 스틸 오토클레이브에서 가열했다. 오토클레이브가 상온으로 냉각된 후, CuBTC/TiO₂ 분말을 원심분리 방법을 사용하여 에탄올 및 탈이온수로 여러 번 세척하여 최종 생성물을 얻었다. 분말을 진공 하에서 건조시키고 시험을 위해 준비하였다. 비교를 위해 동일한 단계에 이어서 TiO₂ 분말을 첨가하지 않고 CuBTC 분말이 제조되었다.

[0039] HEPA 필터 상에 CuBTC/TiO₂/PS 나노섬유 멤브레인 제조

[0040] CuBTC/TiO₂ 나노섬유 멤브레인은 전기 방사 기술을 통해 제작되었다. 일반적인 합성에서 절차에 사용된 폴리스티렌(PS)의 100중량%를 기준으로 계산된 3종류의 CuBTC/TiO₂(10, 20 및 40wt%)를 2시간 동안 초음파 처리하여 N,N-디메틸포름아미드(2mL)에 분산시켰다. 상기 혼합물에 PS(0.36g)를 첨가한 후 실온에서 10시간 동안 교반하여 균질한 현탁액을 만든 후, CuBTC/TiO₂/PS 현탁액(0.3mL)을 주사기에 넣고 주사기를 이동형 전기방사 장치에 전달하였다. 이동형 전기방사 장치를 스탠드에 장착하고 HEPA 기관(10×10cm)을 수집기로 사용하였다(도 1의 a). 전기방사 공정 동안, 팁 니들과 컬렉터 사이의 거리를 12 cm로 유지하고 유속은 0.6 mL·min⁻¹로 유지하였다.

마지막으로 CuBTC/TiO₂/PS 나노섬유 멤브레인을 에탄올에 8시간 동안 담가 용매 교환을 한 후 100℃에서 12시간 동안 건조시켰다. 도 10에서와 같이 HEPA 필터에 전기 방사 코팅 전후에 섬유상 나노층에 CuBTC가 존재하기 때문에 전자 방사 과정 동안 HEPA 필터 색상이 흰색에서 밝은 파란색으로 변했다. 생성물은 CuBTC/TiO₂/PS-X/HEPA(X = 각각 CuBTC/TiO₂ 10, 20 및 40wt%의 양에 해당하는 A, B 및 C)로 명명되었다. 비교를 위해 TiO₂/PS 및 CuBTC/PS 나노섬유 멤브레인도 CuBTC/TiO₂/PS와 동일한 방법을 사용하여 HEPA 필터 상에 전기 방사되었다.

[0041] 특성화

[0042] SEM(주사전자현미경)을 사용하여 에너지 분산형 X선(EDX)으로 나노섬유 멤브레인의 형태와 원소 조성을 결정하기 위해 나노섬유 멤브레인을 검사했다. 전력 X선 회절(PXRD) 패턴은 5-80° 범위에서 0.09° min⁻¹의 연속 스캔 속도에서 집중된 빔 Cu K_α 방사선(K_α = 1.541 Å)이 있는 Rigaku Ultima IV 회절계를 사용하여 획득했다. UV-vis 확산반사스펙트럼(DRS)(Solidspec-3700, Shimadzu, Japan)을 이용하여 광흡수 특성을 평가하였고, BaSO₄를 실험의 반사를 기준으로 사용하였다. 가스 흡착 테스트를 수행하기 전에 각 샘플을 에탄올로 철저히 세척한 다음 진공 챔버에서 밤새 건조했다.

[0043] 휘발성 유기 화합물(VOCs) 톨루엔 제거 시험

[0044] 흡착 실험

[0045] 톨루엔 제거를 위한 흡착 실험은 스테인리스강 광촉매 산화(photocatalytic oxidation; PCO) 반응기를 이용하여 수행하였다. 먼저, 유리판에 코팅된 TiO₂, CuBTC 및 CuBTC/TiO₂ 분말에 대한 흡착 시험을 수행하여 VOC 흡착능을 확인하였다. CuBTC/TiO₂ 분말은 조사 유무에 관계없이 테스트되었다. 그 후 CuBTC/TiO₂/PS 나노섬유 기반 HEPA 필터를 50ppm 톨루엔 및 50mL/min 공기 흐름으로 PCO 반응기에 로드했다. 전체 유속은 100mL/분이었고, 체류 시간은 11.25초였다. 습도는 30-40% ± 2로 유지되었다. 입력 및 출력 가스 구성은 가스 크로마토그래피/질량 분석기(GC/MS)(Shimadzu, QP2020)를 사용하여 분석되었다. NIST 08th MS 라이브러리를 사용하여 GC/MS 크로마토그램에서 식별된 피크 위치 및 영역을 통합하여 정량적 추정을 수행했다.

[0046] 완전 포화 C_{ads}(mg g⁻¹)에서 흡착 용량은 흡착제 단위 중량(m_{ads})당 흡착된 VOC의 질량이며, 아래 식 (1) 을 사용하여 도출되었다.

$$C_{ads} = \frac{Q \cdot \int_{t_i}^{t_f} (C_{in}(t) - C_{out}(t)) dt}{m_{ads}} \quad (1)$$

[0048] 여기서 Q는 전체 유속(m³/min)을 나타내고, C_{in}과 C_{out}은 각각 흡착 반응기 출구와 입구의 농도(mg/m³)를 나타낸다. t_i(min)는 오염물질의 흡입이 시작되는 시간이고, t_f는 100% 포화에 도달하는 데 필요한 시간이다.

[0050] 광촉매 및 자정 실험

[0051] 광촉매 실험은 흡착 실험과 동일한 방식으로 진행되되, UV 조명을 8W로 켜 조명 유무에 따른 성능을 비교하였다. 흡착 테스트 후, 시료가 포화점에 도달하면 CuBTC/TiO₂/PS 나노필터의 자체 세척을 위해 입력 VOC 톨루엔 가스를 끄고 자외선 아래에서 18시간 동안 공기가 흐르도록 했다. 자가 세척 테스트 후, CuBTC/TiO₂/PS 나노필터는 다시 한 번 톨루엔을 흡수할 수 있었다.

[0053] PM_{2.5} 캡처 실험

[0054] PM 포집 장치를 사용하여 TiO₂, CuBTC 및 CuBTC/TiO₂/PS 나노섬유 멤브레인의 PM_{2.5} 필터링 성능을 테스트했다. 공기 여과 절차의 개략도는 도 1b에 설명되어 있다. PM_{2.5}는 입구 챔버에서 향 연기를 태워 준비했다. 챔버의 입구와 출구 사이에 필터(3×4cm) 조각을 놓고 출구 챔버에 선풍기를 설치하여 공기가 나노 필터를 일정한 속도로 통과하도록 했다. 각 챔버에는 여과 전후의 PM_{2.5} 농도를 모니터링하기 위해 PM 카운터 센서 모듈(PM 2005,

Wuhan Cubic Optoelectronics Co., China)을 설치했다. PM 여과 효율은 아래 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$Filtration\ efficiency(\%) = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

여기서 C_o 와 C 는 각각 여과 전과 후의 $PM_{2.5}$ 농도이다. 나노섬유 멤브레인의 압력 강하는 Testo 510 디지털 나노미터 측정장비로 아래 식 (3)을 이용하여 다양한 공기흐름 속도에서 측정하였다.

$$\Delta P = P_1 - P_2 \quad (3)$$

ΔP 가 압력 강하이고, P_1 및 P_2 는 각각 공기흐름 입구 및 공기흐름 출구 압력이다.

결과

HEPA 필터에 대한 CuBTC/TiO₂/PS 나노섬유 멤브레인의 특성

CuBTC/TiO₂ 하이브리드 재료의 제조를 위한 합성 방법은 도 11에 나와 있다. Cu-CPP 용액에 TiO₂ 분말을 첨가하고 수열 공정에 의해 CuBTC MOF 구조의 표면 주위에서 TiO₂의 in situ 성장이 일어났다. 도 2는 CuBTC 및 CuBTC/TiO₂ 분말의 SEM 이미지를 보여준다. 8면체 모양의 입자는 직경이 약 0.8 μm 인 CuBTC 분말에서 관찰되었다. CuBTC/TiO₂의 SEM 이미지는 TiO₂ 분말이 CuBTC 입자의 표면에 균일하게 나타나는 것을 보여주었고, 이는 CuBTC 입자가 성장되었고 TiO₂ 나노 분말이 CuBTC 입자의 표면에 덮여 있음을 나타낸다. EDX 매핑 결과는 또한 복합 재료에서 Ti, O, Cu 및 C가 균질하게 교란되었음을 확인했다. 이 관찰은 TiO₂가 CuBTC 구조의 표면에 균일하게 분포되어 있음을 보여주었다.

CuBTC MOF 및 CuBTC/TiO₂ 복합체의 결정 구조는 도 3a와 같이 PXRD(power X-ray diffraction) 측정으로 특성화되었다. CuBTC MOF는 평면 (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422), (333), (511), (440), (531), (442), (600), (731) 및 (751) 각각에 해당하는 회절각 5.81°, 6.72°, 9.50°, 11.15°, 11.64°, 13.45°, 14.67°, 15.05°, 16.50°, 17.51°, 19.07°, 19.95°, 20.24°, 20.24°, 26.00°, 29.38°에서 전형적인 피크를 나타냈다. PXRD 피크에서 원하는 Cu-BTC MOF 구조가 합성 중에 형성되었음을 나타낸다. 또한, 합성된 CuBTC MOF의 선명하고 날카로운 피크는 고순도 결정상을 나타낸다.

CuBTC/TiO₂ 합성물의 경우 가장 중요한 것은 CuBTC MOF 및 TiO₂ P25 상에 해당하는 전형적인 회절 피크가 샘플에서 관찰된다는 것이다. CuBTC MOF가 합성 단계 동안 CuBTC MOF 네트워크에서 구조적 무결성을 유지했음을 분명히 보여준다. 또한 TiO₂ P25는 아나타제와 루타일 상이 혼합되어 있으며 25.47°, 36.97°, 48.24°, 54.17°, 55.30°, 62.92°, 69.04°, 70.47° 및 75.30°에서 회절 피크가 (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) 및 (215) 표준 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 패턴의 평면 TiO₂ 아나타제 상과 2 θ 값 27.65°, 36.26° 및 38.85°의 다른 회절 피크는 루타일 상의 표준 JCPDS 패턴과 잘 일치하다. 이것은 TiO₂ P25의 두 가지 가장 일반적인 결정상이다. CuBTC/TiO₂ 복합 XRD 패턴의 피크는 도 3b와 같이 더 높은 각도로 이동했다. TiO₂가 CuBTC 네트워크 주변에 통합되어 있음을 나타낸다.

CuBTC의 (200) 피크를 브래그 법칙에 대입하여 단위 셀의 값을 계산하면 CuBTC/TiO₂ 복합체의 MOF의 단위 셀 크기가 줄어들었다. (CuBTC: $a = 26.303 \text{ \AA}$ 및 CuBTC/TiO₂: $a = 25.472 \text{ \AA}$) 이러한 결과는 CuBTC가 TiO₂와 합성물을 형성하는 동안 전체 단위 셀의 부피가 18,198 $\text{\AA}^3$ 에서 16,527 $\text{\AA}^3$ 으로 1671 $\text{\AA}^3$ 감소함을 의미하다. (도 3c는 Accelrys Material Studio 소프트웨어의 Forcite 및 Reflex 모듈로 계산되었다).

합성된 TiO₂ 시료의 루타일/아나타제 비율은 다음 식 (4)에 의해 정량화하였다.

$$\%Rut(Int) = \frac{Int_{R(110)}}{Int_{R(110)} + Int_{A(101)}} \quad (4)$$

여기서 %Rut(Int)는 샘플에서 루타일 상의 강도 백분율이고 $Int_{A(101)}$ 및 $Int_{R(110)}$ 은 각각 아나타제(101) 및 루타

일(110) 피크의 강도에서 상대적 반사이다. TiO_2 P25에 대한 유사한 결과도 보고되었다.

샘플의 결정 크기는 다음 Debye-Scherrer 식 (5)를 사용하여 결정되었고, 그 결과를 아래 표 1에 나타내었다.

$$D = K\lambda/\beta \cos \theta \quad (5)$$

여기서 D는 촉매의 결정 크기, K는 무차원 상수, λ 는 X선의 파장, β 는 회절 피크의 반치폭(FWHM), θ 는 회절 각도를 나타낸다. 상기 식을 이용하여 계산한 아나타제 티타니아의 평균 결정자 크기는 거의 21.08nm로 회사 제품 정보의 크기(21nm)와 일치한다. CuBTC의 평균 결정자 크기는 38.77nm(순수한 CuBTC)에서 43.61nm(CuBTC/ TiO_2 복합체)로 증가했다.

표 1

Materials	crystallite size (nm)	%Ana (Int)	%Rut (Int)
TiO_2	21.08	70.51	29.49
CuBTC	38.77		
CuBTC/ TiO_2	43.61		

순수 HEPA 기관의 형태는 도 4의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지에 표시된다. 표시된 바와 같이 HEPA 기관은 매끄러운 표면 및 40-50 μm 의 섬유 직경을 갖는 섬유 부직 섬유의 층(도 4 a, b)과, 대략 7.5 μm 직경의 폴리에스테르 층(도 4 c, d)의 2개의 섬유층으로 구성된다. HEPA 필터에서 CuBTC/ TiO_2 /PS를 전기방사한 후(도 4e, f) 형태학적 변화를 보이며 직경이 1 μm 미만의 매우 얇은 층을 보여준다. 그러나 도 4f에서 볼 수 있듯이 큰 크기의 CuBTC 및/또는 CuBTC/ TiO_2 입자의 존재로 인해 섬유 내에 여러 개의 밝은 점들이 있다. 도 4의 g, h에서 CuBTC/ TiO_2 /PS 나노섬유 멤브레인의 화학적 조성은 SEM-Energy-dispersive X-ray(SEM-EDX) 방법으로 분석되었다. 그 결과 C, O, Ti, Cu 등 CuBTC/ TiO_2 /PS 나노섬유의 주요 성분을 확인하였다. 또한, SEM-EDX 데이터로부터 계산된 C, O, Ti 및 Cu 원소의 중량 백분율 및 wt%는 각각 72.87%, 12.79%, 7.59% 및 6.76%이다.

흡착 및 광촉매 성능

톨루엔은 실내 환경에서 발견될 수 있는 오염 물질로 잘 알려져 있으며 인체 건강에 상당한 위험을 초래하지만 제거가 어려운 것으로 나타났다. 따라서 실내공기에서 톨루엔을 효과적으로 분해하는 것이 필수적이다. 또한, 톨루엔 제거 효율은 실내 공기 적용을 위한 주변 온도 및 압력 조건에서 흡착제의 성능을 결정하는 중요한 기준이다. 실험은 CuBTC/ TiO_2 하이브리드 물질의 흡착능을 평가하기 위해 수행되었으며, 비교를 위해 TiO_2 및 CuBTC 실험도 수행되었다. 먼저, 50ppm의 톨루엔의 광투입 농도가 없는 상태에서 흡착과파시험을 수행하고, 50mL/min의 공기를 반응기에 통과시켰으며, 기체유량은 질량유량조절기로 제어하였고, TiO_2 , CuBTC 및 CuBTC/ TiO_2 에 대한 파과곡선을 기록하였다. 이론적으로 흡착 파괴 및 포화 기간은 $C/C_0 = 1$ 을 얻는 데 필요한 총 시간을 나타내는 것으로 가정했다. 도 5a에 나타난 바와 같이, CuBTC/ TiO_2 하이브리드 재료는 톨루엔을 최대 98%까지 효과적으로 흡착했다. 포화점에 도달하려면 20시간 이상이 필요했고 총 흡착 용량은 181.02 mg g^{-1} 에 해당했다. 대조적으로, TiO_2 에 의해 흡수된 톨루엔의 양은 CuBTC/ TiO_2 흡착 용량보다 훨씬 적은 16.26 mg g^{-1} 에 불과했다. TiO_2 는 우수한 광촉매이지만 흡수력이 좋지 않기 때문이다. 그러나 CuBTC는 CuBTC/ TiO_2 흡착 용량에 필적하는 거의 174.19 mg g^{-1} 인 톨루엔 흡수에 대해 우수한 성능을 보여주었다. 금속 노드로서 구리 양이온으로 구성된 CuBTC MOF는 방향족 톨루엔과 금속 이온 활성 사이트 사이의 양이온- π 상호 작용을 통해 VOC 흡착을 증가시킬 수 있다. CuBTC MOF는 매우 높은 표면적과 엄청난 수의 미세 다공성 공동을 가지고 있으며, 이는 많은 양의 톨루엔 가스 분자를 포획하는 주된 이유 중 하나이다. 또한 미세다공성 공동은 가스 축적을 위한 추가 저장 공간을 제공하고 반 데르 발스 힘은 표면적이 증가함에 따라 증가한다.

[0075] CuBTC/TiO₂의 광촉매 활성은 흡착 테스트와 동일한 실험적 접근 방식을 사용하여 결정되었다. 그러나 광촉매 테스트에서 UV 광은 완전히 포화될 때까지 유지되었다. 도 5a는 물질을 빛에 노출시킨 후 얻은 매우 흥미로운 결과를 보여준다. 포화점은 완전한 포화에 도달하기까지 28시간 이상 지연되었으며 최대 흡수 용량은 248.36 mg/g이다. UV 광에 의한 TiO₂ 광촉매의 동시 자가 세척으로 인해 포화 지속 시간이 증가했다. 광촉매 반응에서 빛이 켜지면 TiO₂ 나노입자는 고에너지 UV 광자(hv)의 흡수에 의해 먼저 활성화된다. 그 결과 전자(e⁻)가 TiO₂ 나노입자의 전도대(CB)에서 가전자대(VB)로 이동했다. 그 후, TiO₂ NPs의 여기된 전자는 CuBTC의 CB로 이동하여 광 생성된 정공-전자 쌍을 효율적으로 분리할 수 있다. 동시에 가전자대에는 반응성이 높은 양의 정공(h⁺)이 생성되었다. 그 후, h⁺ 정공은 물과 상호 작용하여 강력한 산화제(·OH)를 생성했다(식 6). 한편, CuBTC의 Cu²⁺는 즉시 산화되어 하이드록실 라디칼을 생성하는 전자에 의해 환원되었다(식 7 및 8). 표면에 흡착된 톨루엔 오염물질을 산화시키는 과정을 통해 오염물질은 최종적으로 이산화탄소와 물로 전환된다(식 9).

[0076] 다음 식은 톨루엔 분해의 광촉매 메커니즘을 설명한다.



[0077]

[0078] 도 12의 a는 조명을 켜는 때 CO₂ 생성 및 광촉매 반응 확인을 표시한다. 마찬가지로 CO₂ 생성은 빛이 없을 때 거의 발생하지 않았다. 도 12의 b는 GC/MS에 의해 검출된 CO₂ 생성 피크에 대한 결정적인 증거를 제공한다.

[0079] 순수 TiO₂ 및 CuBTC/TiO₂에 대한 UV-vis 확산 반사 스펙트럼에서 파생된 흡수 곡선이 도 6a에 표시된다. 순수한 TiO₂는 삽입 그림의 Tauc 플롯으로 표시된 3.13eV의 밴드 갭에 해당하는 ~380nm 근처의 강한 흡수 밴드를 보여준다. 그러나 가시 스펙트럼 범위까지 확장되는 흡수 꼬리도 관찰된다. 이 꼬리의 기원은 나노 결정질 반도체에서 일반적으로 발생할 수 있는 트랩 중심 및 결함(산소 결손)에 기인할 수 있다. CuBTC/TiO₂의 흡수 스펙트럼은 2.57eV의 밴드갭에 해당하는 ~480nm 근처에 위치한 흡수 엣지를 보여주는 도 6b에 표시된다. 전체 스펙트럼은 각각 리간드 및 Cu²⁺ 중심의 전이와 관련된 ~480nm 미만 및 ~500nm 초과에 위치한 두 개의 흡수 영역을 보여준다. 순수 TiO₂에 비해 합성된 CuBTC/TiO₂ 합성물에서 명확히 향상된 광 흡수를 볼 수 있는 것처럼, TiO₂에 CuBTC를 통합하면 확장된 흡수 범위와 2.57eV의 더 낮은 밴드갭을 달성할 수 있고, 결과적으로 광촉매 활동 증가로 이어진다.

[0080] CuBTC/TiO₂/PS 멤브레인의 자체 세척 성능

[0081] CuBTC/TiO₂ 하이브리드 재료는 유망한 흡착 및 광촉매 활성 결과를 나타냈으며 이는 이전 섹션에서 자세히 설명했다. 잠재적 응용 측면에서 촉매의 재사용 가능성은 매우 중요하다. 결과적으로, 우리는 CuBTC/TiO₂/PS 나노섬유의 재사용성을 위한 고유한 자가 세척 전략을 실험했다. 흡착 및 자가세척 특성을 평가하기 위해 동일한 광촉매 반응기에서 3회 연속 흡착 시험을 수행하였다. 도 7a는 CuBTC/TiO₂/PS-C 나노섬유의 새 샘플과 자체 세척 공정 후의 결과를 표시한다. 새 샘플은 톨루엔의 98%를 흡수했지만 깨끗한 HEPA 필터는 톨루엔을 흡수할 수 없다. HEPA 필터는 미립자 물질을 포착하는 능력이 있기 때문이다. CuBTC MOF는 구조 내부에 휘발성 유기 화합물(VOC)을 캡슐화하는 높은 용량을 가지고 있다. 17시간 후, 모든 톨루엔 가스 분자가 CuBTC MOF 구조에 침투했기 때문에 샘플이 포화되었고, CuBTC MOF는 톨루엔 가스 분자로 완전히 로드되어 17시간 후에 더 이상의 톨루엔 가스 분자 흡착이 없었다.

[0082] 자체 세척(광촉매) 테스트는 톨루엔 가스를 750mL/분의 청정 공기 유속으로 UV 램프를 켜서 수행했다. 2주 기 후 도 7b에서 볼 수 있듯이 톨루엔 흡착 시간과 용량은 각각 129.45에서 101.91-101.80 mg g⁻¹로 꾸준히 감소했다. 흡착 및 자체 세척 메커니즘은 도 8에 가상으로 설명되어 있다. 유해한 VOC 톨루엔은 이산화탄소와 물

로 변환된다. 자외선이 CuBTC/TiO₂/PS-C 기반 나노섬유 HEPA를 투과할 때 ·OH 라디칼이 생성되고 흡착된 톨루엔은 이전 섹션에서 설명한 것과 동일한 메커니즘에 따라 광촉매 반응에 의해 분해된다. 그 결과 본 발명자들이 제작한 CuBTC/TiO₂/PS-C 나노섬유 멤브레인은 휘발성 유기화합물(VOC) 흡착에 있어 우수한 성능과 엄청난 자체 세척 능력을 보였다.

[0083] **공기 여과 효율 PM_{2.5} 제거 성능**

[0084] HEPA, TiO₂, CuBTC 및 CuBTC/TiO₂/PS 나노섬유 기반 HEPA 필터의 공기 여과 능력은 PM_{2.5} 여과 효율 및 압력 강하 요인으로 입증되었다. 입구 챔버의 초기 PM_{2.5} 농도는 약 5000 μg.m³였다(도 13의 a). 도 9a는 깨끗한 HEPA 필터와 CuBTC/TiO₂/PS HEPA 필터의 여과 효율을 보여준다. 챔버를 통과한 후 깨끗한 HEPA 멤브레인의 공기 정화 효율은 98.85%였다. 도 13의 b에서 볼 수 있듯이 개별 구성 요소인 TiO₂와 CuBTC의 PM_{2.5} 제거 효율은 각각 99.19%와 99.79%였다. CuBTC/TiO₂/PS 나노섬유 멤브레인이 HEPA에 장착되었을 때 CuBTC/TiO₂/PS-A/HEPA 필터의 공기 여과 효율은 99.38%로 증가했다. 같은 양의 PS를 유지하면서 CuBTC/TiO₂의 양을 증가시키면 CuBTC/TiO₂/PS-B/HEPA 제품의 여과 효율이 약간 향상되어 99.59%에 도달했다. 중요한 것은 CuBTC/TiO₂/PS-C에서 CuBTC/TiO₂의 중량 비율이 CuBTC/TiO₂/PS-B보다 2배 더 높을 때 CuBTC/TiO₂/PS-C/HEPA 필터의 PM_{2.5} 제거 효율은 99.82%로 극대화되었다. CuBTC/TiO₂/PS-C/HEPA 나노섬유 멤브레인의 공기 여과 효율은 여러 연구자들이 보고한 다른 멤브레인에 비해 가장 높은 효율을 보였다. CuBTC/TiO₂/PS-C/HEPA의 재활용성은 도 9b에서도 나타나 있다. 10회 반복 사이클 후 PM_{2.5} 제거 효율은 99.37%로 약간 감소한 반면 압력 강하는 8.0 Pa로 약간 증가하여 여과 효율 및 압력 강하 측면에서 최적화된 CuBTC/TiO₂/PS-C/HEPA 제품의 우수한 공기 여과 성능을 나타낸다. 이 데이터는 합성된 CuBTC/TiO₂/PS/HEPA 필터가 높은 미세 먼지 제거 능력을 가지고 있음을 보여주었다. 정전기 인력(electrostatic attractions; EA)이 CuBTC/TiO₂로 인해 PM과 나노섬유 멤브레인 사이에서 중요한 역할을 하기 때문이다. PM은 PM에 음전하를 부여하는 것으로 알려진 C-N, -NO₃, -SO₃H 및 C-O와 같은 여러 작용기를 표면에 가지고 있다. CuBTC는 조정된 불포화 구리 금속 양이온과 양전하 CuBTC를 초래하는 결합을 가지고 있다. CuBTC 구조는 CuBTC MOF와 미립자 사이의 쌍극자-쌍극자 또는 정전기적 상호 작용을 통해 극성 PM을 포획하는 이점이 있다.

[0085] 순수 HEPA와 비교하여 CuBTC/TiO₂/PS/HEPA 필터의 향상된 PM_{2.5} 여과 성능을 확인하기 위해 다양한 기류 속도를 실험하였다. 도 9c에서 보는 바와 같이 CuBTC/TiO₂/PS-C/HEPA의 공기여과 효율은 기류 속도가 0.8에서 2.3 m s⁻¹ 범위에서 점진적으로 증가하고 2.3 m s⁻¹에서 99.69%에 도달할 때 잘 보존됨을 알 수 있다. 반대로 순수 HEPA의 공기 여과 효율은 이 범위에서 감소하다. CuBTC/TiO₂/PS-C/HEPA 및 순수 HEPA의 압력 강하 대 기류 속도는 도 9d에 나와 있다. 도 9d에 나타나 있는 바와 같이, 기류 속도를 증가시키면 두 샘플의 압력 강하가 증가하였다. 그러나 CuBTC/TiO₂/PS-C/HEPA와 깨끗한 HEPA 사이의 압력 강하 차이는 미미했다.

[0086] 공기 여과를 실행하기 전과 후의 CuBTC/TiO₂/PS-C/HEPA의 형태는 도 14의 a-d의 SEM 이미지에 설명되어 있다. PM_{2.5} 포집 후에도 조사된 시료의 형태는 유지되었으나 포획 전보다 섬유의 크기가 컸다. 또한 포획 후 CuBTC/TiO₂/PS-C/HEPA의 표면은 초기 표면에 비해 거칠어졌다. 필터의 색상도 밝은 파란색에서 옅은 노란색으로 바뀐다(도 14의 e-f).

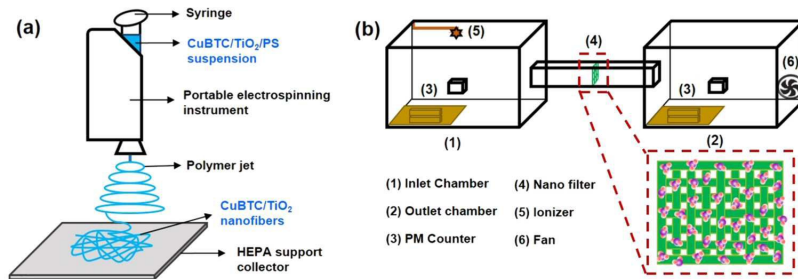
[0087] **결론**

[0088] 본 연구는 CuBTC/TiO₂ 하이브리드 소재 합성을 위한 친환경적인 방법을 제시하고 그 응용을 확대하여 실내 환경에서 VOC 및 PM_{2.5}를 제거하기 위해 HEPA 필터에 CuBTC/TiO₂/PS 기반 나노섬유를 전기방사하였다. SEM, XRD, DRS 및 EDX는 재료 특성을 특성화하는 데 사용되었으며 PCO 반응기는 UV 광 하에서 흡착 및 자체 세척 전략을 테스트하는 데 사용되었다. 또한 PM_{2.5} 입자를 포집하기 위해 PM 제거 필터링 시스템을 사용했다. CuBTC/TiO₂/PS 나노섬유 기반 HEPA는 MOF 구조에서 넓은 표면적과 풍부한 흡착 사이트로 인해 더 높은 톨루엔 가스 흡착 용량을 얻었다. 하이브리드 나노섬유는 여기된 전자와 강한 산화성 OH· 그룹으로 인해 흡착된 톨루엔을 CO₂와 H₂O로 분해하여 자체 세척 처리하여 재사용하였다. PM_{2.5}와 CuBTC 사이의 정전기적 인력은 다양한 기류 속도에서 PM_{2.5}를 제거하는 하이브리드 나노섬유의 더 나은 성능에 기여했다. 10주기 후, CuBTC/TiO₂/PS 나노 멤브레인의 재사용성은 효율성이 약간 감소하고 압력 강하가 무시할 수 있는 수준으로 상승하여 공기 정화

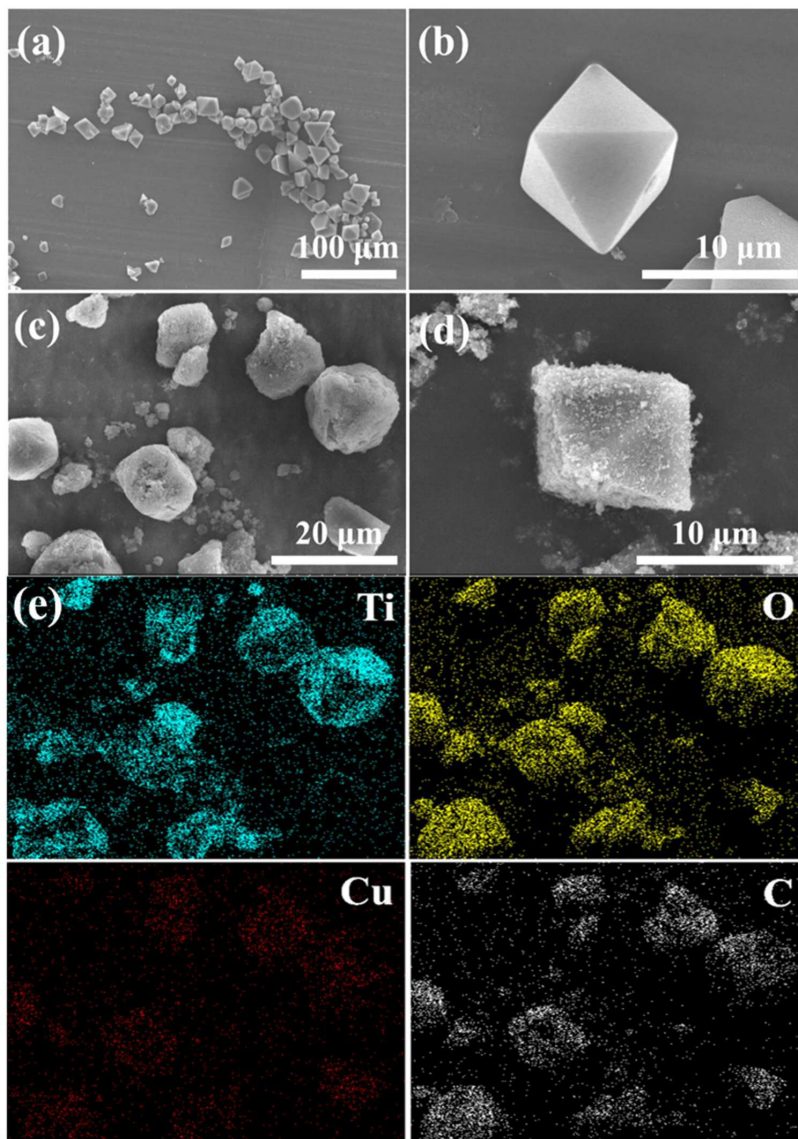
성능이 우수함을 나타내는 매우 중요했다.

도면

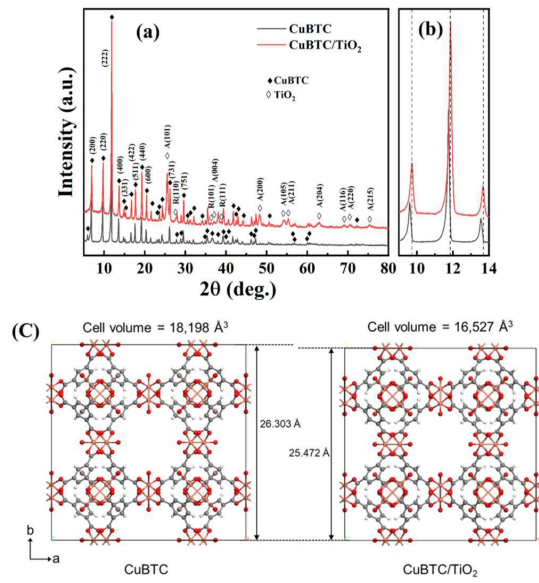
도면1



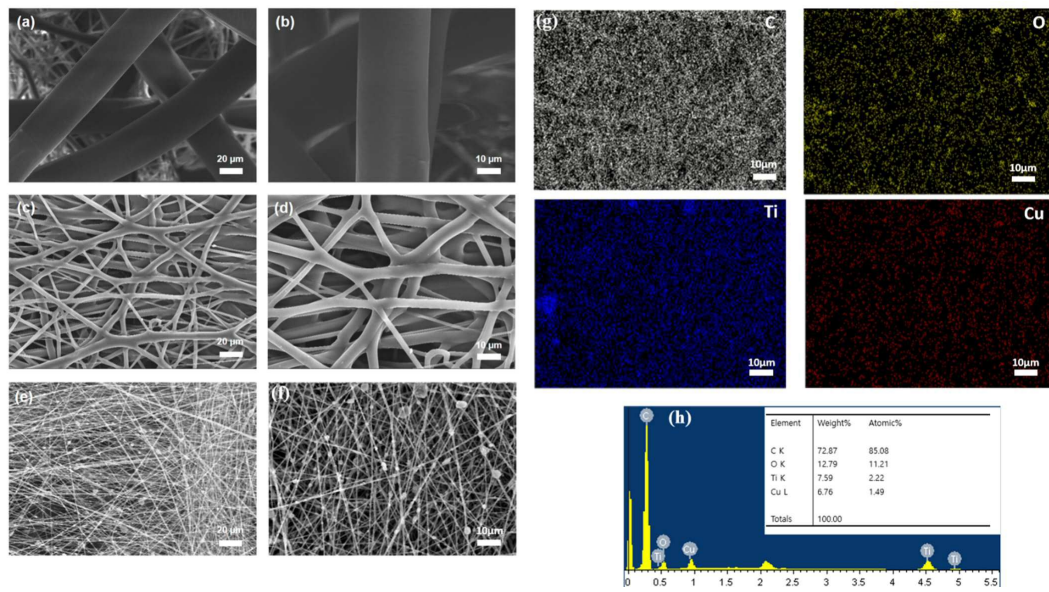
도면2



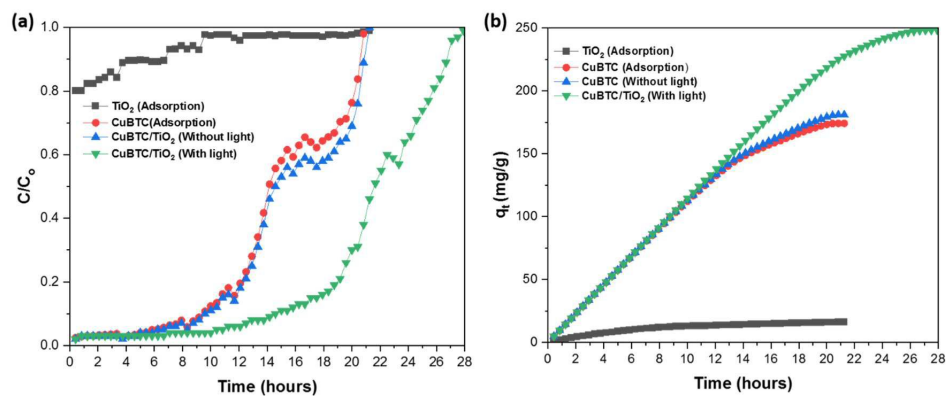
도면3



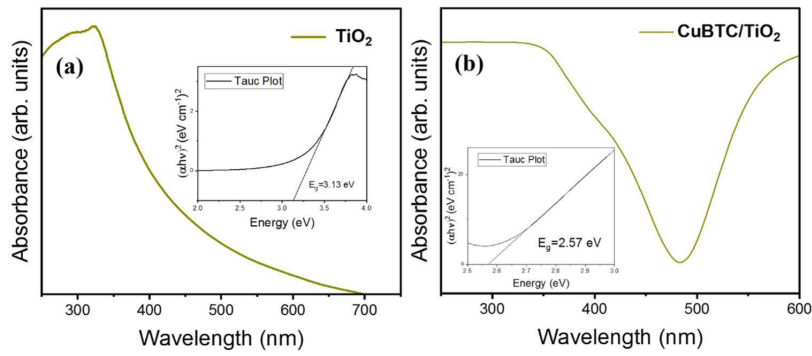
도면4



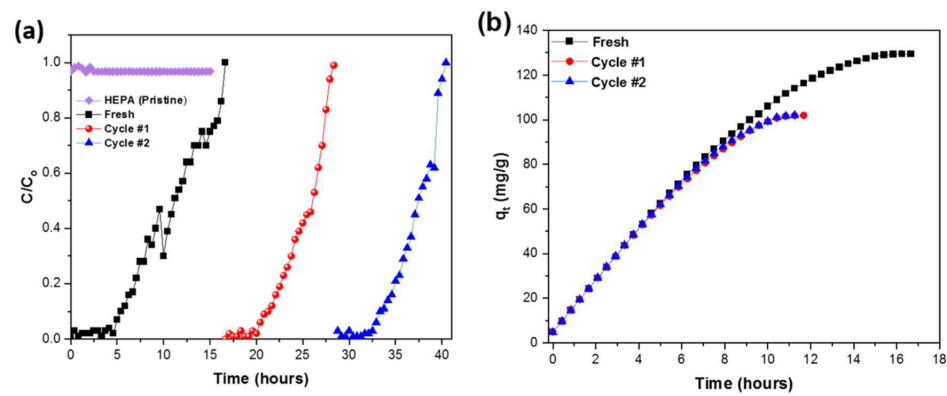
도면5



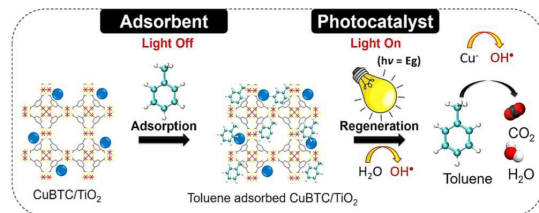
도면6



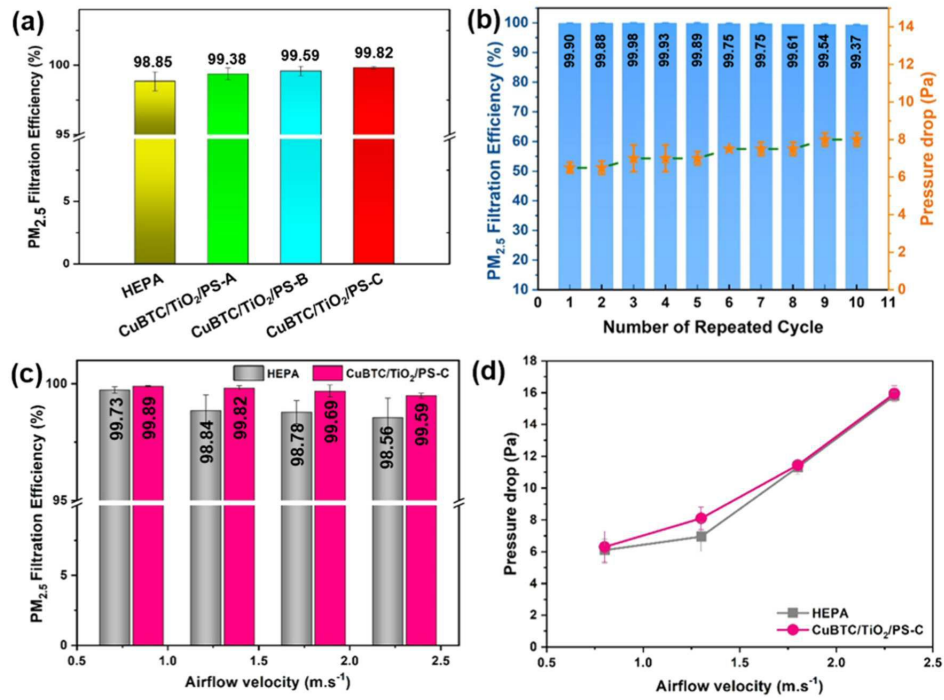
도면7



도면8



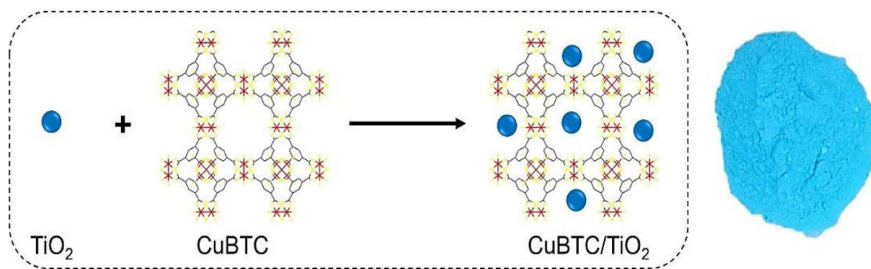
도면9



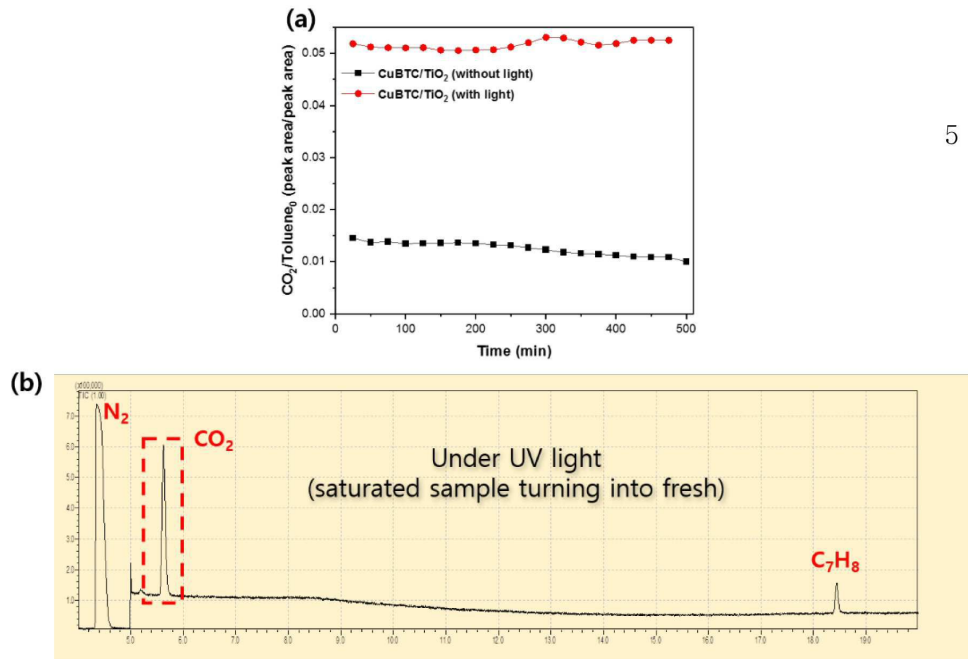
도면10



도면11

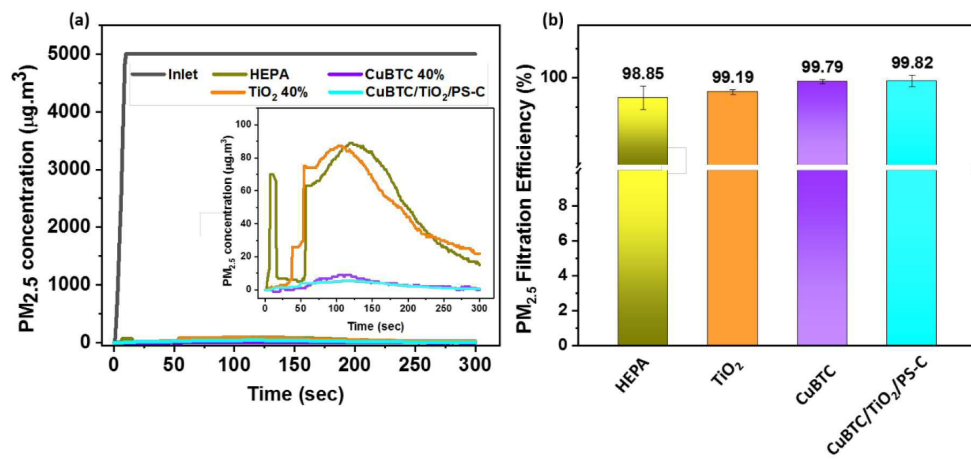


도면12



5

도면13



도면14

