

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 1월 2일 (02.01.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/004965 A1

- (51) 국제특허분류:
B03C 3/40 (2006.01) *B03C 3/66* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/007790
- (22) 국제출원일: 2019년 6월 27일 (27.06.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2018-0074342 2018년 6월 27일 (27.06.2018) KR
- (71) 출원인: 서울대학교산학협력단 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이홍희 (LEE, Hong Hee); 05501 서울시 송파구 올림픽로 99 잠실엘스아파트 119동 802호, Seoul (KR).
김용협 (KIM, Yong Hyup); 06600 서울시 서초구 서초중앙로 188 아크로비스타 C동 505호, Seoul (KR).
정원지 (JUNG, Won Ji); 08750 서울시 관악구 봉천로 387 두산아파트 114동 903호, Seoul (KR).
정우상 (JUNG, U Sang); 10360 경기도 고양시 일산서구 강선로 142 태영아파트 1703동 305호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 해움특허법인 (HAEUM PATENT & LAW FIRM); 06047 서울시 강남구 논현로 752, 5층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,

ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

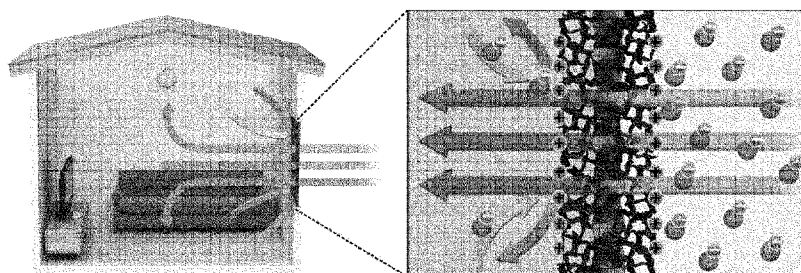
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: THREE-DIMENSIONAL FILTER FOR REMOVING FINE DUST AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 미세먼지 제거용 3차원 필터 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention provides a three-dimensional filter for removing fine dust, which has excellent efficiency of removing fine dust and can be manufactured in a short process time by using a simple method and applying a low voltage. Further, the filter for removing fine dust according to the present invention: can remove fine dust in opposite directions so as to remove both fine dust coming from the outside and fine dust generated indoors; causes almost no pressure drop before and after filtering even when used in a flow condition; can be easily reused after being cleaned by a polar solvent; and has an excellent cycle property.

(57) 요약서: 본 발명에 따른 미세먼지 제거용 3차원 필터는 간단한 방법, 낮은 전압의 인가 및 짧은 공정 시간으로도 미세먼지 제거 효율이 매우 우수한 필터를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 미세먼지 제거용 필터는 양방향으로 미세먼지 제거가 가능하여 실외로부터 들어오는 미세먼지와 실내에서 발생하는 미세먼지를 동시에 제거하는 것이 가능하며, 유동 조건에서 사용하더라도 필터 전후의 압력 강하가 거의 없고, 극성 용매에 의해 세척함으로써 쉽게 재사용이 가능하며, 사이클 특성이 우수하다.



WO 2020/004965 A1

명세서

발명의 명칭: 미세먼지 제거용 3차원 필터 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 미세먼지 제거용 3차원 필터 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 간단한 방법과 공정 조건으로 미세먼지를 매우 우수한 효율로 제거할 수 있는 3차원 필터 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 대기 오염은 다른 환경 문제들 가운데서도 인간에게 가장 영향력이 높은 재난이다. CO_x, NO_x, SO_x, 미세먼지 등과 같은 공기 오염을 유발하는 다양한 요소들이 있다. 그 중에서도 미세먼지(particulate matter; PM)는 최근 국내외에서 가장 중요한 이슈이며, 인류의 건강 문제, 기후 변화, 환경 시스템의 파괴 등 많은 영향을 미치고 있다.
- [3] 특히, 2.5 μ m 미만의 직경을 갖는 미세먼지(PM2.5)는 인간의 건강을 가장 위협하는 요소이다. 이 미세한 고체 또는 액체 물질은 호흡 중 폐포에 침투하여 심폐 질환과 기관지염과 같은 치명적인 문제를 야기한다. PM2.5는 산업적인 오염, 2차적인 무기 에어로졸, 토양의 먼지, 연료 연소 등에 의하여 주로 발생하여 대기 중으로 방출된다.
- [4] PM2.5는 실외에서만 발생하는 것이 아니라 실내에서도 발생하는 것으로 알려졌다. PM2.5는 실내의 요리, 흡연, 활동, 실외 공기의 대류 등으로 인하여도 발생하기 때문에, 우리는 실외 활동을 자제하더라도 여전히 PM2.5에 노출되고 있다. 실내에 있는 PM2.5의 단지 10 μ g에만 장시간 노출되더라도 건강에 좋지 않은 영향을 가져온다는 실험 결과가 있다. 그러므로, 실외 공기로부터 PM을 제거하는 것뿐만 아니라, 실내에서의 정화 활동도 중요하다.
- [5] PM2.5의 유입을 제거하기 위한 다양한 필터 시스템들이 개발되었지만, 대부분 고전압의 소비, 필터 전후의 압력 강하, 큰 부피의 점유 등과 같은 본질적인 문제들을 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 나노물질을 이용한 PM2.5 제거 필터의 새로운 개념이 제시되었다.
- [6] 예를 들어, 문헌 [C. Liu, et al., *Nature communications*, 2015, 6, 6205.]은 고효율 투명 PM 제거 필터를 개발하기 위해 전기방사를 통하여 다양한 극성 중합체 나노섬유 네트워크를 제조하는 방법을 기재하고 있다. 문헌 [Y. Chen, et al., *Adv. Mater.*, 2017, 29.]에서는 롤-투-롤(roll-to-roll) 기술을 이용하여 다양한 금속-유기-프레임워크 물질을 코팅하여 대면적 PM 제거 필터를 제조하는 기술을 기재하고 있다. 또한, 문헌 [S. Jeong, et al., *Nano Lett.*, 2017, 17, 4339-4346.]은 나노와이어를 이용하여 재사용 가능한 활성 PM 제거용 필터를 제조하는 기술을 제시하였다. 그러나, 이러한 연구들은 PM2.5의 제거 효율이 만족스럽지 못하며, 실내 PM 정화의 가능성에 대해서는 전혀 다루고 있지

않았다.

- [7] 이와 같은 상황하에서, 본 발명의 발명자들은 이온-매개 조립된(ion-mediated assembled) 환원된 산화그래핀 구조체를 제조함으로써 간단한 공정으로 실내와 실외 양 방향으로 미세먼지 제거가 가능한 미세먼지 필터를 제조할 수 있다는 것을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 목적은 상술한 바와 같은 문제점을 해결하고자 하는 것으로서, 간단한 방법과 공정 조건으로 제조 가능하고 미세먼지 흡착 성능이 매우 우수한 미세먼지 제거용 3차원 필터를 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 또 다른 목적은, 상기 미세먼지 제거용 3차원 필터의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명의 또 다른 목적은, 상기 미세먼지 제거용 3차원 필터의 재생 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 금속 메쉬에 환원된 산화그래핀이 적층되어 형성되고, 전압의 인가에 의해 미세먼지를 흡착할 수 있는 미세먼지 제거용 3차원 필터를 제공한다.
- [12] 본 발명에 있어서, 상기 미세먼지는 $2.5\mu\text{m}$ 미만의 평균 직경을 갖는 PM2.5일 수 있다.
- [13] 본 발명에 있어서, 상기 환원된 산화그래핀의 적층은 금속 메쉬로부터 용해된 금속 이온이 환원된 산화그래핀들을 상호 연결시켜 이루어질 수 있다.
- [14] 본 발명에 있어서, 상기 금속은 2가 이온 및 3가 이온의 용해가 가능한 금속일 수 있으며, 바람직하게는 구리, 철 및 아연으로부터 선택될 수 있다.
- [15] 본 발명에 있어서, 상기 환원된 산화그래핀은 금속 메쉬의 양 면에 적층된 것이 바람직하다.
- [16] 본 발명에 있어서, 상기 전압은 5 내지 10V인 것이 바람직하다.
- [17] 본 발명은 또한, 상기 미세먼지 제거용 3차원 필터를 포함하는 미세먼지 제거 장치를 제공한다.
- [18] 본 발명에 있어서, 상기 장치는 미세먼지를 음이온화시키기 위한 음이온화 장치를 추가로 포함할 수 있다.
- [19] 본 발명에 있어서, 상기 장치는 응축성 미세먼지(CPM)를 입자화하기 위한 냉각 응축 장치를 추가로 포함할 수 있다.
- [20] 본 발명은 또한, 다음의 방법을 포함하는 미세먼지 제거용 3차원 필터의 제조방법을 제공한다:
- [21] (a) 산화그래핀이 분산된 용액에 금속 메쉬로 이루어진 양극(anode) 및 음극(cathode)을 침지하는 단계;

- [22] (b) 상기 양극과 음극 사이에 전압을 인가하여 양극의 표면으로부터 금속 이온을 용해시키는 단계;
- [23] (c) 상기 양극의 표면에 금속 이온과 결합된 산화그래핀이 적층된 3차원 구조체를 수득하는 단계;
- [24] (d) 상기 3차원 구조체를 100 내지 400°C로 열처리하여 산화그래핀을 환원시키는 단계.
- [25] 본 발명은 또한, 상기 산화그래핀 용액의 농도가 0.8 내지 10mg/mL인 것을 특징으로 하는, 미세먼지 제거용 3차원 필터의 제조방법을 제공한다.
- [26] 본 발명은 또한, 상기 산화그래핀 용액의 pH가 4 이하인 것을 특징으로 하는, 미세먼지 제거용 3차원 필터의 제조방법을 제공한다.
- [27] 본 발명은 또한, 상기 금속이 2가 이온 및 3가 이온의 용해가 가능한 금속인 것을 특징으로 하는, 미세먼지 제거용 3차원 필터의 제조방법을 제공한다.
- [28] 본 발명은 또한, 상기 금속이 구리, 철 및 아연으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 미세먼지 제거용 3차원 필터의 제조방법을 제공한다.
- [29] 본 발명은 또한, 상기 전압이 0.8V 이상인 것을 특징으로 하는, 미세먼지 제거용 3차원 필터의 제조방법을 제공한다.
- [30] 본 발명은 또한, 상기 전압의 인가를 10 내지 40초 동안 수행하는 것을 특징으로 하는, 미세먼지 제거용 3차원 필터의 제조방법을 제공한다.
- [31] 본 발명은 또한, 금속 메쉬에 환원된 산화그래핀이 적층되어 형성된 미세먼지 제거용 3차원 필터를 극성 용매에 세척하는 단계를 포함하는 미세먼지 제거용 3차원 필터의 재생방법을 제공한다.
- [32] 본 발명에 있어서, 상기 극성 용매는 탈이온수일 수 있다.

발명의 효과

- [33] 본 발명에 따른 미세먼지 제거용 3차원 필터는 간단한 방법, 낮은 전압의 인가 및 짧은 공정 시간으로도 미세먼지 제거 효율이 매우 우수한 필터를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 미세먼지 제거용 필터는 양 방향으로 미세먼지 제거가 가능하여 실외로부터 들어오는 미세먼지와 실내에서 발생하는 미세먼지를 동시에 제거하는 것이 가능하며, 유동 조건에서 사용하더라도 필터 전후의 압력 강하가 거의 없고, 극성 용매에 의해 세척함으로써 쉽게 재사용이 가능하며, 사이클 특성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [34] 도 1은 본 발명에 따른 미세먼지 제거용 필터의 적용예를 도식화한 것이다.
- [35] 도 2는 구리 메쉬 상에 산화그래핀 3차원 구조체를 형성하는 공정의 모식도 및 제조된 3차원 구조체의 SEM 이미지를 나타낸다.
- [36] 도 3은 이온-매개 조립된(IMA) 산화그래핀(GO) 및 환원된 산화그래핀(rGO)의 외형을 나타낸다.
- [37] 도 4는 본 발명의 다른 실시 형태에 따른 3전극셀을 이용한 IMA-rGO의 제조

방법을 나타낸다.

[38] 도 5는 대한민국 서울의 2018년 1월 17일 기준 실내와 실외의 PM2.5 농도를 나타낸다.

[39] 도 6은 본 발명에 따른 미세먼지 제거용 3차원 필터의 단면 SEM 이미지를 나타낸다.

[40] 도 7(a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 PM2.5 제거 성능 실험 장치를 나타낸다.

[41] 도 7(b)는 본 발명의 일 실시예에 따른 PM2.5 제거 성능 실험 장치의 구조도를 나타낸다.

[42] 도 8(a)는 순수 구리 메쉬를 필터로 사용한 실험 장치의 주입구와 배출구에서의 PM2.5의 농도를 측정한 결과를 나타낸다.

[43] 도 8(b)는 본 발명의 필터를 사용한 실험 장치의 주입구와 배출구에서의 PM2.5의 농도를 측정한 결과를 나타낸다.

[44] 도 9는 미세먼지 제거 실험 전(a)과 후(b)의 필터의 SEM 이미지이다.

[45] 도 10(a)는 미세먼지 제거 후의 필터의 단면의 중간 부분의 SEM 이미지이다.

[46] 도 10(b)는 미세먼지 제거 후의 필터의 단면의 바닥 부분의 SEM 이미지이다.

[47] 도 11은 미세먼지 제거 실험을 수행하기 전과 후의 필터의 EDX 분석 데이터를 나타낸다.

[48] 도 12은 미세먼지 제거 실험을 수행하기 전과 후의 필터의 XPS 분석 결과를 나타낸다.

[49] 도 13(a)는 구분된 셀 사이에 아무 것도 위치시키지 않은 실험군에 의한 압력 강하를 측정하기 위한 장치를 나타낸다.

[50] 도 13(b)는 본 발명의 필터를 장착한 경우의 압력 강하를 측정하기 위한 장치를 나타낸다.

[51] 도 14(a)는 유동 조건에서 본 발명의 필터의 미세먼지 제거 성능을 확인하기 위한 실험 장치를 나타낸다.

[52] 도 14(b)는 상이한 유속 하에서 본 발명의 필터의 미세먼지 제거 효율을 나타낸다.

[53] 도 14(c) 및 (d)는 유동 존재에서 미세먼지 제거 실험을 수행한 필터의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 14(c)의 scale bar는 20 μ m을 나타내고, 도 14(d)는 5 μ m를 나타낸다.

[54] 도 15(a)는 PM2.5를 주입한 후 밀봉한 셀 내의 PM2.5 농도 변화를 나타낸다.

[55] 도 15(b)는 PM2.5를 주입한 셀의 일면을 본 발명의 필터로 막고 나머지 면은 밀봉한 셀 내의 PM2.5 농도 변화를 나타낸다.

[56] 도 16은 본 발명의 필터가 두 개의 셀 사이에 장착된 실험 장치를 이용하여 실제 환경 시뮬레이션 실험을 수행하기 위한 모습을 나타낸다.

[57] 도 17는 대기가 순환하는 셀은 실외셀(outdoor cell)과 필터가 장착되고 1시간 간격으로 밀봉을 일시적으로 해제한 실내셀(indoor cell)의 PM2.5 농도 변화를 나타낸다.

- [58] 도 18은 실제 환경 시뮬레이션 실험을 수행한 필터의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 18(a) 및 (b)는 실외셀에 인접한 표면의 SEM 이미지이고(scale bar = 50 μ m), 도 18(c) 및 (d)는 실내셀을 바라보고 있는 표면의 SEM 이미지이다((a) scale bar = 10 μ m; (b) scale bar = 5 μ m).
- [59] 도 19는 탈이온수에 순수한 필터와 미세먼지 제거 후의 필터를 각각 3시간 동안 침지한 후의 비이커의 모습을 나타낸다.
- [60] 도 20은 탈이온수로 세척한 본 발명의 필터의 표면과 단면 SEM 이미지를 나타낸다.
- [61] 도 21은 미세먼지 제거 전, 제거 후 및 세척 후의 필터의 FT-IR 분석 결과를 나타낸다.
- [62] 도 22는 5회 반복하여 세척한 필터를 이용하여 PM2.5 제거 실험을 수행한 결과 나타낸다.
- [63] 도 23은 5회의 사이클 시험 후의 필터의 표면과 단면적의 SEM 이미지를 나타낸다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [64] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 구현예에 대하여 상세하게 설명한다. 이하 설명은 본 발명의 구현예들을 용이하게 이해하기 위한 것일 뿐이며, 보호범위를 제한하기 위한 것은 아니다.
- [65] 본 발명은 미세먼지 제거용 3차원 필터에 관한 것으로서, 금속 메쉬 상에 환원된 산화그래핀이 적층되어 3차원 구조체를 형성한 미세먼지 제거용 3차원 필터를 제공한다.
- [66] 본 발명은 이와 같은 미세먼지 제거용 필터로서 이온-매개 조립된 환원된 산화그래핀(ion-mediated assembled reduced graphene oxide; IMA-rGO) 구조를 제안한다.
- [67] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명은 IMA-rGO가 금속 메쉬 위에 적층된 구조체를 실내외 미세먼지 제거용 필터로서 사용하며, 필터에 전압을 인가하여 미세먼지를 매우 우수한 효율로 제거하는 방법을 제공한다.
- [68] 구체적으로, 본 발명의 일 실시 양태는 아래의 단계를 포함하는 미세먼지 제거용 3차원 필터의 제조방법에 관한 것이다:
- [69] (a) 산화그래핀이 분산된 용액에 금속 메쉬로 이루어진 양극(anode) 및 음극(cathode)을 침지하는 단계;
- [70] (b) 상기 양극과 음극 사이에 전압을 인가하여 양극의 표면으로부터 금속 이온을 용해시키는 단계;
- [71] (c) 상기 양극의 표면에 금속 이온과 결합된 산화그래핀이 적층된 3차원 구조체를 획득하는 단계;
- [72] (d) 상기 3차원 구조체를 100 내지 400°C로 열처리하여 산화그래핀을 환원시키는 단계.

- [73] 상기 (a) 단계에서, 산화그래핀이 분산된 용액은 주로 0.1 내지 10 μ m크기의 산화그래핀이 탈이온수 또는 프로판올, 에틸렌 글리콜, 테트라하이드로푸란(THF), 다이메틸폼아마이드(DMF), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 플로로폼, 톨루엔, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 클로로나프탈렌, 아세틸아세톤 등의 용매에 분산된 용액이다.
- [74] 본 발명에서, 상기 산화그래핀은 용액 내에 0.8 내지 10mg/mL의 농도로 분산되어 있는 것이 바람직하고, 2 내지 5mg/mL가 더욱 바람직하다. 상기 산화그래핀이 분산된 상기 용액은 통상적으로 pH 4 이하를 나타내지만, 1mg/mL 이하의 산화그래핀 농도에서는 pH가 높아질 수 있으므로 산을 첨가하여 pH 4 이하로 조절하는 것이 좋다.
- [75] 본 발명에서, 상기 양극은 전압을 인가하여 금속 메쉬로부터 2가 또는 3가 이온의 용해가 가능한 금속 메쉬를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 금속은 구리, 철 및 아연으로부터 선택될 수 있다.
- [76] 상기 음극은 구리, 철 및 아연 등을 포함한 모든 도체를 사용할 수 있다. 또한, 음극은 전자를 공급하여 수소 기체를 발생시키는 역할을 하므로, 금속 외에 흑연, 전도성 고분자 등의 도전성 재료를 사용하는 것도 가능하다.
- [77] 상기 (b) 단계에서 전극에 전압을 인가함으로써, 양극의 표면으로부터 금속 이온이 용해되고, 음극으로부터는 수소 기체가 발생한다. 이때 인가되는 전압은 금속 전극으로부터 2가 또는 3가 이온이 용해될 수 있어야 한다. 예를 들어, 구리 전극을 사용하는 경우, 구리의 용해를 위한 열역학적 전압은 $E^0=0.34V(Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu)$ 와 $E^0=-0.18V(2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2 @ pH=3)$ 에 의해 0.52V이지만, 각 반응의 활성화 과전압(activation overpotential)에 의해 최소 인가 전압은 약 0.8V가 된다. 여기서, 최소 인가 전압은 용액의 pH에 의해서 결정되며, 활성화 과전압(구리의 경우 약 0.28V)이 일정하다고 가정하면 최소 인가 전압(E_M)은 아래의 식에 의해 구할 수 있다.
- [78]
$$E_M = E^0(Cu) - E^0(H_2) + 0.0591 \times [pH] + 0.28$$
- [79] 상기 전압은 5 내지 60초 동안 인가되는 것이 바람직하지만, 너무 오랜 시간 동안 전압을 인가하면 산화그래핀 구조체의 두께가 너무 두꺼워져서 오히려 필터의 성능이 떨어질 수 있다. 따라서, 상기 전압을 10 내지 40초 동안 인가하는 것이 바람직하며, 약 20초 동안 전압을 인가하는 것이 가장 바람직하다.
- [80] 상기 (c) 단계에서는 산화그래핀이 양극의 표면에 적층된다. 전극에 전압이 인가되면, 산화그래핀에 있는 음전하를 갖는 기능기(하이드록시기 또는 카복시기)에 의해 산화그래핀이 양극으로 모이게 된다. 이 때, 상기 금속 이온은 금속 표면과 산화그래핀 사이뿐만 아니라 산화그래핀과 산화그래핀의 사이에서 강한 이온전달체로서 작용하여 강한 접착력을 발생시킴으로써, 이온-매개의(ion-mediated) 산화그래핀의 조립 공정을 수행한다.
- [81] 더욱 구체적으로, 양극에 전압이 인가되면 금속 이온이 2가 또는 3가 이온의 형태로 용해되는데, 용해된 금속 2가 이온이 산화그래핀과 만나게 되면 금속 3가

이온으로 산화되고 산화그래핀은 환원되게 된다. 이 때 산화그래핀은 환원과 동시에 에폭시기(C-O-C) 및 하이드록시기(C-OH)가 파괴되고, 그 자리에 금속 이온이 부착되어 산소와 금속 이온의 공유결합에 의해 금속 전극과 산화그래핀, 및 산화그래핀과 산화그래핀을 서로 연결하는 역할을 한다. 또한, 2가 금속 이온은 산소와 공유결합으로 결합된 이후에도 또 다른 산화그래핀의 산소기능기와 공유결합 할 수 있는데, 이와 같은 금속 이온의 연속적인 결합에 의해 산화그래핀의 적층 또는 계층 구조가 형성된다.

- [82] 본 발명에서는 금속 이온이 2가 또는 3가 이온의 형태로 용해되는 경우 산화그래핀과 가장 효율적으로 결합된다는 것을 발견하였으나, 1가 또는 2가 이온의 형태로 용해되는 금속 이온의 사용을 배제하는 것은 아니다.
- [83] 본 발명의 바람직한 실시 양태에 따른, 구리 메쉬와 구리판을 양극과 음극으로 이용하여 상기 구리 메쉬 상에 산화그래핀 3차원 구조체를 형성하는 공정의 모식도를 도 2에 나타내었다. 도 2의 SEM 이미지에서 확인 가능한 바와 같이, 형성된 IMA-GO 구조는 수십 마이크로미터 크기의 기공들을 갖는 계층적인 구조의 다공성 구조체이다. 2차원 물질들로 구성된 3차원 구조체이기 때문에 매우 넓은 표면적을 가지며 극도로 많은 기공들은 공기의 유동이 수월하도록 할 수 있다.
- [84] 상기 (d) 단계 이전에, 본 발명의 IMA 공정에 의해 금속 표면에 부착된 산화그래핀은 초기에 하이드로겔의 형태로 부착된다. IMA-GO 하이드로겔에 추가의 냉각-건조 및 열 처리 공정(100 내지 400°C)을 통하여, 산화그래핀을 환원시켜 전기 전도성을 부여할 수 있다. 전기 전도성이 부여된 환원된 산화그래핀은 미세먼지를 흡착시키기 위한 정전기적 인력을 발생시키기 적합하다.
- [85] 도 3은 금속 메쉬 상에 IMA 공정에 의해 적층된 산화그래핀(IMA-GO)와 환원된 산화그래핀(IMA-rGO)의 외관을 나타낸다. 갈색을 나타내던 IMA-GO가 환원에 의해 검정색으로 변한 것을 확인할 수 있다.
- [86] 본 발명의 특정 실시 양태에서, 상기 산화그래핀-금속 구조체의 제조 공정은 도 4에 나타낸 바와 같은 3전극셀 시스템에서도 수행될 수 있다. 3전극셀 시스템은 전극에 걸리는 전위를 정밀하게 제어하고 유지할 수 있다는 점에서 유리하며, 구조체의 재현 성을 높일 수 있고, 구조체 내·외부 구조의 제어가 용이하다는 특징이 있다.
- [87] 3전극셀을 사용하는 경우, 작업 전극(working electrode)로서는 구리, 철 및 아연으로부터 선택되는 금속 메쉬를 사용하는 것이 바람직하다. 대향 전극(counter electrode)으로는 구리, 백금, 탄소 등 3전극셀 시스템에서 대향 전극으로서 일반적으로 사용되는 안정한 도체를 사용하는 것이 가능하며, 막대형, 판형, 메쉬형 등의 다양한 형태의 전극으로 구성할 수 있다. 기준 전극(reference electrode)은 표준 수소 전극(NHE), 은-염화은 전극(Ag/AgCl), 카로멜(calomel) 전극 등 3전극셀 시스템에서 기준 전극으로 일반적으로

사용되는 전극을 사용할 수 있다.

- [88] 작업 전극으로서 구리 전극을 사용한 경우 인가되는 전위는 표준 수소 전극(SHE) 대비 0.34V 이상의 전위를 인가하여야 구리 이온을 용해시키기 위해 바람직하고, 철 전극을 사용하는 경우 SHE 대비 -0.44V 이상의 전위를, 아연 전극을 사용하는 경우 SHE 대비 -0.76V 이상의 전위를 인가하여야 한다.
- [89] 본 발명에 따른 공정은 산화그래핀 3차원 구조체를 금속 메쉬 상에 직접적으로 형성한다는 점에서 산화그래핀 구조체 생성 공정들 중 가장 적합하다. 또한, 본 공정은 낮은 전압과 짧은 시간만 필요하기 때문에 산업에 매우 쉽게 적용될 수 있으며, 넓은 금속 메쉬와 적절한 양의 산화그래핀 용액을 이용하면 간단하게 넓은 면적의 산화그래핀 구조체를 형성할 수 있다는 점에서도 산업상 적용가능성이 우수하다.
- [90] 본 발명에 따른 미세먼지 제거용 3차원 필터는 전압을 인가함으로써 정전기적 인력을 이용하여 PM2.5를 포함하는 미세먼지를 매우 효과적으로 제거할 수 있다. 상기 인가되는 전압은 5 내지 10V가 정전기적 인력을 발생시키기에 적합하다.
- [91] 또한, 본 발명에서 미세먼지를 보다 효율적으로 제거하기 위하여, 음이온화 장치를 추가로 포함할 수 있다. 상기 음이온화 장치를 필터의 앞에 장착하여, 미세먼지가 음이온으로 하전되어, 정전기적 인력이 더욱 크게 작용하여 본 발명의 필터에 보다 효율적으로 흡착되도록 할 수 있다.
- [92] 본 발명에 따른 환원된 산화그래핀 3차원 구조체 필터는 2차원 산화그래핀이 적층된 형태로서 타겟 물질과 접촉하는 유효 면적이 매우 넓다. 또한, 본 발명에 따른 미세먼지 제거용 3차원 필터는 특히 최근 사회적으로 문제가 되고 있는 직경 $2.5\mu\text{m}$ 미만의 PM2.5를 매우 효과적으로 제거할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 IMA-rGO 3차원 구조체로 구성된 미세먼지 제거용 필터가 PM2.5를 99.9% 이상의 극히 우수한 효율로 제거할 수 있다는 것을 확인하였다.
- [93] 또한, 금속 메쉬의 양쪽 면에 모두 3차원 구조체가 형성되기 때문에, 양 면이 모두 활성점들로서 작용할 수 있다. 전압이 인가되었을 때 본 발명의 필터는 먼지 입자들을 양쪽 면을 사용하여 정전기력으로 흡착할 수 있다. 이에 의하여 실외 PM은 공기가 필터를 통과되는 과정에서 제거되고, 동시에 실내 PM은 정화될 수 있다.
- [94] 도 5는 대한민국 서울의 2018년 1월 17일 기준 실내와 실외의 PM2.5 농도를 나타낸 것이다. 실외 장소는 대기에 노출된 임의의 장소를 선택하였고, 실내 장소는 창문을 통하여 외부의 공기가 직접 흘러 들어오지 않고 인간의 활동만 존재하는 장소를 선택하였다. 도 5에서 실내와 실외의 PM 농도의 차이가 크게 없으며, 오히려 실내의 농도가 더 높다는 것이 관측된다. 다시 말해서, 실내에서의 인간의 활동에 의해 발생하는 먼지 때문에, 단순히 창문을 닫는 것만으로 실내의 PM을 제어할 수 없다는 것을 알 수 있다. 여기에서 실내 공기 정화의 중요성이 부각된다.

- [95] 도 6은 본 발명에 따른 미세먼지 제거용 3차원 필터의 단면 SEM 이미지를 나타낸다. 구리 메쉬의 양쪽 면에 모두 3차원 구조가 형성된 것을 명확하게 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 IMA 공정의 특징이며 종래의 PM 제거 필터에서는 달성하기 어려웠던 구조이다. 따라서, 본 발명의 필터는 실외에서 들어오는 미세먼지를 우수한 효율로서 제거하면서 동시에 실내에서 발생하는 먼지 입자들을 정화할 수 있다.
- [96] 본 발명의 미세먼지 제거용 3차원 필터는 또한, 필터의 전후면에서의 압력 강하가 매우 적다는 점에서도 유리하다. 이는 본 발명의 산화그래핀 3차원 구조체가 수십 마이크로미터 단위의 매우 넓은 기공 크기를 갖기 때문이다. 따라서, 본 발명에 따르면 종래기술의 미세먼지 제거 필터가 갖고 있던 압력 강하 문제를 해결할 수 있다.
- [97] 본 발명에 따른 미세먼지 제거용 3차원 필터는 또한, 응축성 미세먼지의 제거에 활용될 수 있다.
- [98] 일반적으로, 미세먼지(PM)는 크게 여과성 미세먼지(filterable particulate matter; FPM)와 응축성 미세먼지(condensable particulate matter; CPM)로 분류할 수 있다. FPM은 배출원으로부터 입자 형태로 배출되는 고체 또는 액체상의 미세먼지를 의미한다. CPM은 주로 질소산화물(NO_x)과 황산화물(SO_x)로 구성되는 기체 형태의 물질로서 배출시 공기와 접촉하여 응축되어 입자 형태를 갖게 되는 미세먼지이다.
- [99] 지금까지의 연구에서는 주로 필터에 의해 제거가 가능한 FPM을 제거하기 위한 필터에 대한 연구가 대부분이었지만, CPM은 반드시 $2.5\mu\text{m}$ 이하의 입자 형태로 존재하기 때문에, 실제로 초미세먼지의 대부분을 차지하고 있는 것은 CPM이라 할 수 있다.
- [100] 본 발명에 따른 미세먼지 제거용 3차원 필터는 FPM을 매우 높은 효율로 제거할 수 있을 뿐만 아니라, CPM을 높은 효율로 제거할 수 있다.
- [101] 이를 위하여, 본 발명의 미세먼지 제거용 3차원 필터는 CPM을 응축시켜 입자화하기 위한 냉각 응축 장치를 추가로 포함할 수 있다.
- [102] 본 발명에 따른 미세먼지 제거용 3차원 필터는 또한, 재생사용성 및 사이클 특성이 매우 우수하다.
- [103] 미세먼지 제거에 사용된 후의 필터는 환원된 산화그래핀 구조에 먼지 입자들이 정전기적 인력에 의해 흡착되어 있게 되는데, 이를 극성 용매를 사용하여 세척함으로써 간편하게 먼지 입자를 제거할 수 있다.
- [104] 상기 극성 용매는 쌍극자 모멘트가 1.5 이상인 용매가 바람직하다. 예를 들어, 쌍극자 모멘트 1.85를 갖는 탈이온수 또는 1.69의 에탄올을 이용할 수 있다.
- [105] 본 발명의 일 실시예에서는 미세먼지 제거 후의 필터를 탈이온수에 3시간 가량 침지한 경우 다시 99% 이상의 먼지제거 성능을 유지할 수 있다는 것을 확인하였으며, 다수 회의 세척 공정의 반복에도 필터의 3차원 구조와 전기전도성이 유지되어 지속적으로 우수한 미세먼지 제거 성능을 유지한다는

것을 확인하였다. 이와 같은 재생사용성 및 사이클 특성은 종래의 미세먼지 제거용 필터와 비교 불가능한 현저히 우수한 효과이다.

[106]

[107] 실시예

[108] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[109]

[110] 제조예 1: 산화그래핀 용액 제조

[111] 산화그래핀은 Bay carbon사의 그라파이트를 구매하여, Hummers' method를 이용해 0.1 내지 10 μ m의 길이를 갖는 산화그래핀을 제작하여 사용하였다.

[112] 황산(H₂SO₄, 99%, 대정화학), 과망간산칼륨(KMnO₄, 99.3%, 대정화학) 및 그라파이트 분말(Bay Carbon Inc.)을 비이커에서 혼합한 후 혼합물을 45°C에서 6시간동안 교반한 후, 탈이온수와 과산화수소(H₂O₂, 30%, 대정화학)를 이용하여 중화시켰다. 용액을 멤브레인 필터(직경 47mm, 기공 크기 0.45 μ m, Whatman)를 이용하여 필터링하여 산화그래핀 버키페이퍼(buckypaper)를 수득하였다. 상기 산화그래핀 버키페이퍼를 60°C에서 24시간 소성하여 산화그래핀 분말을 제조한 후, 탈이온수에 2mg/mL의 농도로 분산시켜 산화그래핀 용액을 제조하였다.

[113]

[114] 제조예 2: IMA-rGO 3차원 구조체의 제조

[115] 제조된 2mg/mL 산화그래핀 용액을 입구가 크게 제작된 병에 위치시켰다. 구리 메쉬(300 μ m, Nilaco Co) 및 구리판(99.9%, Nilaco Co.)을 탈이온수로 세척하고 30분간 초음파 처리하였다. 이들을 상기 산화그래핀 용액에 1cm 간격으로 침지하여 2전극셀을 제조하였다.

[116] 구리 메쉬를 양극으로 사용하여 5V의 직류 전압을 구리 메쉬와 구리판에 인가하여, 이온-매개 조립된 산화그래핀(IMA-GO) 구조체를 구리 메쉬 상에 형성시켰다.

[117] 상기 IMA-GO 구조체가 형성된 구리 메쉬를 진공 챔버에서 실온으로 3시간 건조시켰다. 건조된 구리 메쉬를 진공 조건에서 220°C에서 5시간동안 소성하여 잔류 수분과 작용기들을 제거하고 IMA-rGO로 환원시켜 미세먼지 제거용 필터를 제조하였다.

[118]

[119] 실시예 1: IMA-rGO 필터의 PM2.5 제거 성능 시험

[120]

[121] 1-1. 실험 장치 준비

[122] 상기 제조예에서 제조된 IMA-rGO 필터의 PM2.5 제거 성능을 테스트 하기 위하여, 도 7(a) 및 (b)와 같은 장치를 설정하였다.

- [123] 도 7(b)에서, DA-rGO는 양면 흡착성 환원된 산화그래핀(double-side adsorbable reduced graphene oxide)을 의미한다. 상기 필터를 두 개의 분리된 셀의 사이에 위치시켰다. '입구측(inlet side)'으로 지정된 좌측의 셀에는 향을 태워 미세먼지를 발생시킨 후 이를 주입하였다. 향을 태워 발생된 미세먼지는 다양한 직경을 갖는 고밀도 미세먼지이지만 대부분의 입자는 $2\mu\text{m}$ 미만의 직경을 갖는다.
- [124] PM_{2.5}의 농도를 $2000\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하의 측정 범위를 갖는 레이저 입자 센서 모듈(PM2005, Wuhan Cubic Optoelectronics Co)를 이용하여 실시간으로 측정하였다. 동시에, 입구에 설치된 음이온화 장치(TFB-YD1249, Trump Electronics International Group Co)를 이용하여 미세먼지(PM)를 음이온으로 하전시켰다.
- [125] '출구측(outlet side)'으로 지정된 우측셀 내의 PM 농도도 동시에 측정되었다. PM 주입 동안, 양 전압(5V)을 전력공급기(IT6720, Itech Electronics)를 사용하여 필터에 인가하여 DA-rGO가 하전되도록 하였다.
- [126] PM는 연속적으로 주입구로 주입되었으며, PM의 농도를 주입구와 배출구 양쪽에서 실시간으로 측정한 결과를 도 8에 나타내었다.

[127]

[128] **1-2. PM_{2.5} 흡착 성능 분석**

- [129] 도 8(a)는 본 발명의 DA-rGO 대신 순수 구리 메쉬($300\mu\text{m}$)를 사용한 결과이며, 도 8(b)는 본 발명의 DA-rGO를 사용한 경우의 양 셀의 PM 농도를 측정한 결과이다.

- [130] 도 8(a)에서, 실험 시작과 동시에 입구측의 PM_{2.5}의 농도는 $2000\mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 급등하였다. 순수 구리 메쉬는 먼지 입자를 제거할 수 없기 때문에, 출구측의 농도도 1분 후에 바로 증가하기 시작하였다.

- [131] 한편, 본 발명의 미세먼지 필터를 장착한 도 8(b)의 경우, 실험 시작 후 20분 동안 입구측의 PM_{2.5} 농도는 $2000\mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 증가하였지만, 출구측의 PM_{2.5} 농도는 전혀 증가하지 않았다. 이는 입구측에서 출구측으로 필터를 통하여 넘어가는 공기에 포함된 PM_{2.5}를 DA-rGO 필터가 99.9% 이상 흡수한 것을 의미한다.

- [132] 도 8(b)에서 실험 후 각 셀을 티슈로 문지른 후의 이미지를 살펴보면, 입구측을 문지른 휴지는 얼룩이 선명하지만 출구측 휴지는 변화가 관측되지 않았다.

[133]

[134] **1-3. 필터의 구조적/물리적 특성 분석**

- [135] 실험 후의 DA-rGO의 표면 및 성분 분석을 수행하여 정전기적 인력이 실질적으로 발생하여 미세먼지를 흡착 및 제거하였는 지를 확인하였다.

- [136] 도 9(a) 및 (b)는 미세먼지 제거 실험 전과 후의 필터의 SEM 이미지이다. 이미지는 전계장출형 전자현미경(Hitachi S-4800)를 사용하여 15keV에서 얻었다.

- [137] 도 9(b)를 도 9(a)와 비교하면 실험 후 상당량의 먼지 입자들이 환원된 산화그래핀(rGO) 판에 흡착된 것을 시각적으로 확인할 수 있다. 종래의 필터는

입자들이 1차원의 나노섬유/와이어에 구형으로 흡착된 모양의 이미지를 보여왔다.

[138] 반면에, 본 발명에 따른 필터는 PM2.5 입자를 더 높은 차원의 구조로 흡착하며 먼지가 눈과 같은 표면을 형성하며 구조체를 덮는 것으로 확인되었다. 이는 2차원 판형으로 이루어진 구조체의 넓은 표면적이 정전기적 인력을 최대화했기 때문이다.

[139] 흡착면을 더욱 넓게 확인하기 위하여, 미세먼지 제거 후의 필터의 단면을 SEM 분석으로 확인하여 도 10에 나타내었다. 도 10(a) 및 (b)는 각각 필터 단면의 중간과 바닥 부분을 나타낸다.

[140] 도 10(a)에서 먼지 입자들이 필터의 중간 부분까지 침투하여 환원된 산화그래핀 판들에 부착된 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 10(b)에서 먼지 입자들이 구리 메쉬와 접촉하는 필터의 가장 낮은 부분까지 침투하여 구형 또는 응집체의 형태로 흡착되어 있다는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 정전기적 인력에 의해 PM2.5가 성공적으로 환원된 산화그래핀 판에 흡착되었다는 것을 확인할 수 있다.

[141]

[142] 1-4. 화학적 성분 분석

[143] 미세먼지 흡착 전과 후의 필터의 화학적 조성 및 결합 특성을 에너지 분산형 X선 분석(EDX)과 X선 광전자분광(XPS) 분석에 의해 분석하였다.

[144] EDX는 Oxford Instruments의 X-MaxN을 이용하였으며, XPS는 Kratos의 AXIS-His를 이용하여 분석을 수행하였다.

[145] 도 11은 PM 제거 테스트를 수행하기 전과 후의 필터의 EDX 분석 데이터를 나타낸다. 도 11(a)에서, 갓 제조된 필터는 C, O, S 및 Cu로 구성된 것이 확인된다. 도 11(b)에서, 필터는 원래의 성분들에 추가로 염소, 칼륨, 실리콘과 같은 무기 성분들을 포함한다. 즉, 실제적인 미세먼지의 구성요소들이 효율적으로 필터 표면에 흡착된 것을 확인할 수 있다.

[146] 도 12는 미세먼지 제거 전과 후의 필터의 XPS 분석 결과를 나타낸다. 도 12(a)에서 미세먼지 제거 전의 필터는 강한 C-C, C-O 및 C-O-C 결합을 284.6eV, 285.7eV 및 286.7eV에서 각각 나타낸다. 또한, 매우 약한 C=O와 O=C-O 결합이 288.4eV와 289.1eV에서 확인된다.

[147] 한편, 도 12(b)에서, 매우 강한 C-Si 결합과 매우 약한 C-N 결합이 283.4eV 및 285.9eV에서 확인되었다. 이 결과는 Si와 N의 존재를 나타낸다는 점에서 EDX 분석 데이터와 정확하게 일치한다.

[148]

[149] 실시예 2: 유동 조건에서의 압력 강하 분석

[150] 공기의 유동이 존재하는 조건에서 필터의 전후의 압력 강하 발생 정도를 측정하기 위한 실험을 수행하였다. 실험 조건은 실시예 1과 동일하게 설정하되, 공기의 유동은 전기팬을 이용하여 발생시켰으며, 풍속계(DH.Ane3, DAIHAN)와

차압계(testo 510, Testo)를 이용하여 유속과 압력 강하를 측정하였다.

[151] 전기 팬을 이용하여 1.1m/s의 공기 유속이 필터를 통과하도록 한 상태에서 두 셀의 압력 차이를 측정한 결과를 도 13에 나타내었다.

[152] 도 13(a)는 구분된 셀 사이에 아무 것도 위치시키지 않은 대조군에 의한 압력 강하를 나타내며, 도 13(b)는 본 발명의 필터를 장착한 경우의 압력 강하를 측정한 실험이다. 도 13에서 필터가 없는 경우 압력 강하는 정확히 0이었으며, 본 발명의 필터가 설치된 경우 5Pa의 압력 강하가 측정되었다. 이는 종래 기술의 필터에서 확인되는 압력 강하보다 현저히 낮은 수치로서, 이와 같이 낮은 압력 강하는 수십 마이크로미터 단위의 큰 기공 구조에 기인한 것이다.

[153]

[154] 실시예 3: 유동 조건에서의 미세먼지 제거 성능 분석

[155] 유동 조건에서의 미세먼지 제거 성능을 확인하기 위하여, 도 14(a)와 같이, 실시예 2와 동일한 조건에서 향을 피워 미세먼지를 발생시킨 후 유동하는 공기와 함께 필터를 통과시켜 필터의 제거 효율을 측정하였다.

[156] 유속은 1.1, 0.8, 0.5 및 0.2m/s로 조절하였으며, 각각에 대한 미세먼지 제거 효율을 도 14(b)에 나타내었다.

[157] 본 발명의 필터는 1.1m/s 유속에서도 95%의 제거 효율을 나타내었으며, 0.2m/s 유속에서는 98.5%의 제거효율을 나타내어, 유동 조건에서도 여전히 우수한 미세먼지 제거 효과를 발휘한다는 것이 확인되었다.

[158] 유동 존재에서도 정전기적 인력에 의해 먼지 입자가 흡착되었는지 확인하기 위하여, 필터의 SEM 분석 이미지를 도 14(c) 및 (d)에 나타내었다. 도 14(c)의 scale bar는 20 μ m을 나타내고, 도 14(d)는 5 μ m를 나타낸다. 도 14(c)와 (d)에서 먼지 입자들이 환원된 산화그래핀 판에 흡착되어 있는 것이 확인된다.

[159]

[160] 실시예 4: 양 방향 미세먼지 흡착 성능 분석

[161] 4-1. 미세먼지 주입 실험

[162] 양 방향 미세먼지 흡착 성능에 대한 실질적인 분석에 앞서서, 미세먼지 주입 실험을 수행하였다. 향을 태워 PM2.5를 발생시켜 하나의 셀 내로 짧게 주입한 이후, 향을 제거하고 셀을 밀봉하였다. 그 후에 PM2.5의 농도를 측정하여 도 15(a)에 나타내었다. 도 15(a)에서, 밀봉된 셀 내의 PM 농도는 800초 동안 동일하게 유지되었다.

[163] 그 다음으로는, 셀의 일 측면을 본 발명의 필터로 덮고, 전압을 인가한 후, PM2.5를 5회 반복하여 주입한 결과를 도 15(b)에 나타내었다. PM2.5의 농도가 5회의 반복된 주입에서 모두 빠르게 감소된 것이 확인된다. 따라서, 먼지 입자들이 내부에 접촉하고 있는 환원된 산화그래핀 구조체에 의해 흡착되었으며, 본 발명의 필터가 실내 공기 정화에 적용이 가능하다는 것을 확인할 수 있다.

[164]

[165] **4-2. 실제 환경 시뮬레이션 실험**

[166] 도 16에 나타난 바와 같이, 본 발명의 필터가 두 개의 셀 사이에 장착된 장치를 실제 환경 시뮬레이션을 위하여 열려진 창문 앞에 위치시켰다. 두 셀 중 하나는 대기가 자유롭게 순환될 수 있게 하였고, 다른 하나는 필터가 설치된 면을 제외하고 모든 통행로를 밀봉하여 공기가 오직 필터를 통해서만 순환될 수 있도록 하였다. 이 시뮬레이션에서, 대기가 순환하는 셀은 실외셀(outdoor cell)로 명명하고, 필터가 장착된 셀은 실내셀(indoor cell)로 명명하였다.

[167] 전체 실험 절차에서, 실내셀은 1시간 간격으로 막혀진 통로를 일시적으로 개방하여 실외의 PM2.5가 주입될 수 있도록 하였다. 도 17의 붉은선으로부터, 본 발명의 필터가 실외로부터 유입된 PM2.5를 10시간 동안 지속적으로 제거하였다는 것을 확인할 수 있다.

[168] 도 17의 내부에 삽입된 그래프는 본 발명의 펌프가 주입된 PM2.5를 얼마나 빠른 시간에 제거할 수 있는지를 보여준다. 셀의 일시적인 개방에 의한 공기 유입을 허용한 30초 동안 PM2.5의 농도는 점차적으로 증가되었지만, 다시 셀을 밀봉하자 바로 급감하였다. 이는 의도적으로 실외로부터 주입한 PM2.5가 본 발명의 필터에 의해 흡착되어 제거되었다는 것을 의미한다.

[169] 본 실험에서 사용한 필터의 SEM 이미지를 도 18에 나타내었다. 도 18(a) 및 (b)는 모두 실외셀에 인접한 표면의 SEM 이미지이고, 도 18(c) 및 (d)는 실내셀을 바라보고 있는 표면의 SEM 이미지이다.

[170] 도 18(a) 및 (b)에서 실외셀을 향했던 필터의 표면은 10시간동안 다량의 PM2.5를 흡착하여 많은 양의 먼지 입자가 환원된 산화그래핀 판에 부착되어 있는 것을 확인할 수 있다. 실내셀 방향의 필터 표면의 경우, 구형이나 덩어리 형태의 먼지 입자들이 관측되는데 이는 일시적으로 주입된 PM2.5 입자들을 흡착시켰기 때문이다.

[171] 본 실험에서, 본 발명의 필터는 실외의 미세먼지 제거와 동시에 실내의 미세먼지를 정화시킬 수 있다는 것을 확인하여 필터의 양 방향성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[172]

[173] **실시예 5: 필터의 재사용가능성 분석**

[174] 본 발명의 필터의 재사용가능성을 확인하기 위하여, 도 1에서 미세먼지 제거에 사용한 필터를 쌍극자 모멘트가 1.85인 탈이온수에 침지하여 세척 작업을 수행하였다.

[175] 도 19는 탈이온수에 순수한 필터와 미세먼지 제거 후의 필터를 각각 3시간 동안 침지한 후의 비이커의 모습을 나타낸다. 순수한 필터를 침지한 왼쪽 비이커는 3시간 후에도 원래의 투명함을 유지하였다. 오른쪽 비이커에는 PM을 흡착시킨 필터를 침지하였으며, 물의 색이 갈색으로 변한 것이 확인된다.

[176] 도 20에서, 탈이온수로 세척한 DA-rGO 필터의 표면과 단면을 확인할 수 있다. 흡착된 먼지 입자들은 대부분 제거되고 원래의 다공성 구조가 큰 변형없이

유지된 것을 확인할 수 있다.

- [177] 세척 공정에 의한 필터의 화학 결합의 변화를 FT-IR 분광기(Nicolet 6700, Thermo Scientific)을 이용하여 FT-IR 분석을 수행한 결과를 도 21에 나타내었다.
- [178] 도 21에서, 가장 아래쪽의 검정선은 순수한 필터의 스펙트럼을 나타낸다. C=O, O=C-O 및 C-O 작용기들이 각각 1730cm^{-1} , 1560cm^{-1} 및 1100cm^{-1} 에서 발견된다. 이들은 열적으로 환원된 산화그래핀 구조체에서 전형적으로 발견되는 피크이다.
- [179] 도 21의 중간의 푸른색 선은 먼지 제거 후의 필터의 스펙트럼을 나타낸다. C-N 및 C-Si 기가 1210cm^{-1} 및 840cm^{-1} 에서 확인되며, 3300cm^{-1} 부근의 넓은 피크는 O-H 기의 존재를 의미한다. 이 결과는 기존의 화학 결합 분석 결과와 잘 부합된다.
- [180] 도 21의 가장 위쪽의 붉은선은 세척 공정 후의 필터의 스펙트럼을 나타낸다. 대부분 순수한 필터의 스펙트럼과 일치하며, O-H, C-N 및 C-Si 기의 흔적은 성공적으로 지워진 것을 확인할 수 있다.
- [181] 따라서, 본 발명의 필터는 탈이온수로 세척하는 간단한 공정에 의해 효과적으로 재생하여 사용할 수 있다는 것을 확인하였다.

[182]

[183] **실시예 6: 필터의 사이클 특성 분석**

- [184] 본 발명의 필터의 사이클 특성을 분석하기 위하여, 실시예 5의 방법으로 5회 반복하여 세척한 필터를 이용하여 PM2.5 제거 실험을 수행한 결과를 도 22에 나타내었다.
- [185] 도 22에서, 본 발명의 필터는 5회의 사이클에 대하여 99% 이상의 먼지 제거 성능을 유지한다는 것을 확인할 수 있다. 이는 필터가 제거와 세척 공정의 반복에도 구조와 전기전도도를 잃지 않는다는 것을 의미한다.
- [186] 도 23은 5회의 사이클 시험 후의 필터의 표면과 단면적의 SEM 이미지를 나타낸다. 이전의 결과와 유사하게, 먼지 입자들은 환원된 산화그래핀 표면 및 단면 전체에 흡착되어 있다는 것을 알 수 있다.
- [187] 이로부터, 본 발명의 필터는 매우 우수한 사이클 특성을 갖는다는 것을 알 수 있다.
- [188] 이상 본 발명의 일부 구현 형태에 대해서 설명하였으나, 본 발명은 상술한 바와 같은 구현형태에 대해서만 한정되는 것이 아니라 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위 내에서 수정 및 변형하여 실시할 수 있으며, 그러한 수정 및 변형이 가해진 형태 또한 본 발명의 기술적 사상에 속하는 것으로 이해되어야 한다.

청구범위

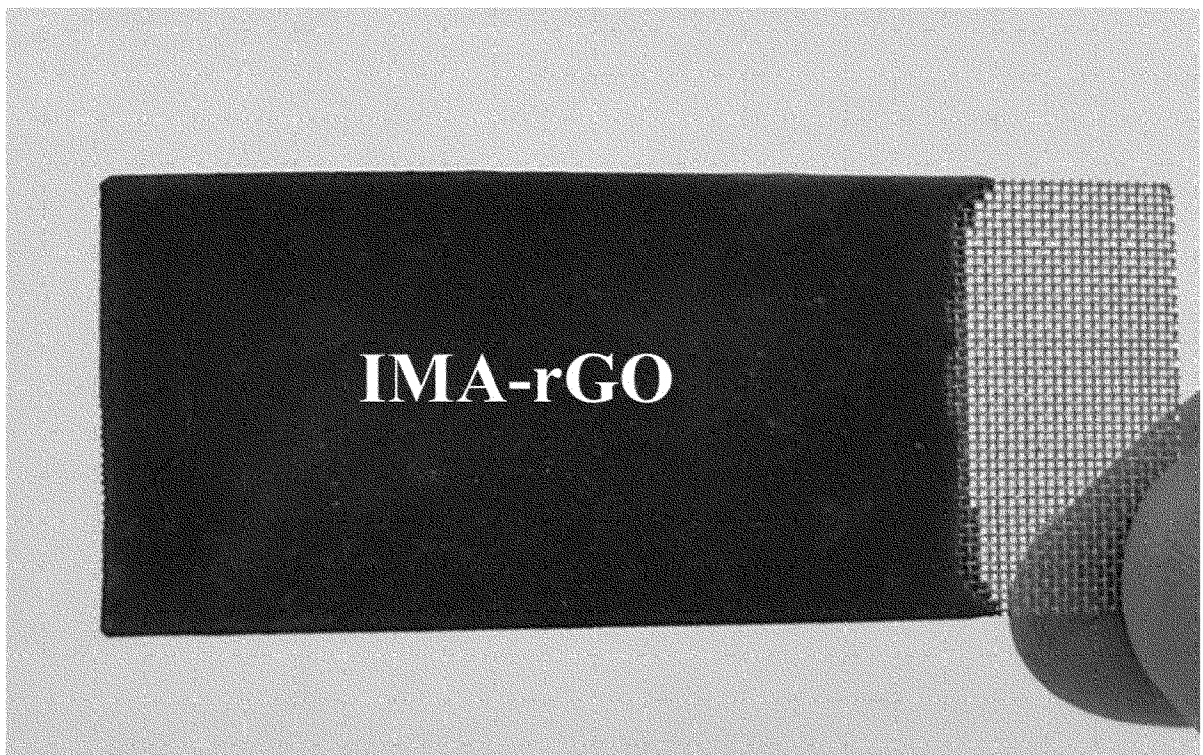
- [청구항 1] 금속 메쉬에 환원된 산화그래핀이 적층되어 형성되고, 전압의 인가에 의해 미세먼지를 흡착하는 미세먼지 제거용 3차원 필터.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 미세먼지가 $2.5\mu\text{m}$ 미만의 평균 직경을 갖는 것을 특징으로 하는, 미세먼지 제거용 3차원 필터.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 환원된 산화그래핀의 적층이 금속 메쉬로부터 용해된 금속 이온이 환원된 산화그래핀들을 상호 연결시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는, 미세먼지 제거용 3차원 필터.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 금속이 2가 이온 및 3가 이온의 용해가 가능한 금속인 것을 특징으로 하는, 미세먼지 제거용 3차원 필터.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서, 상기 금속이 구리, 철 및 아연으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 미세먼지 제거용 3차원 필터.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 환원된 산화그래핀이 금속 메쉬의 양 면에 적층된 것을 특징으로 하는, 미세먼지 제거용 3차원 필터.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 전압이 5 내지 10V인 것을 특징으로 하는, 미세먼지 제거용 3차원 필터.
- [청구항 8] 금속 메쉬에 환원된 산화그래핀이 적층되어 형성된 미세먼지 제거용 3차원 필터를 포함하는 미세먼지 제거 장치.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서, 미세먼지를 음이온화시키기 위한 음이온화 장치를 추가로 포함하는, 미세먼지 제거 장치.
- [청구항 10] 제 8 항에 있어서, 응축성 미세먼지(condensation particulate matter; CPM)를 입자화시키기 위한 냉각 응축 장치를 추가로 포함하는 미세먼지 제거 장치.
- [청구항 11] 다음의 방법을 포함하는 미세먼지 제거용 3차원 필터의 제조방법:
 (a) 산화그래핀이 분산된 용액에 금속 메쉬로 이루어진 양극(anode) 및 음극(cathode)을 침지하는 단계;
 (b) 상기 양극과 음극 사이에 전압을 인가하여 양극의 표면으로부터 금속 이온을 용해시키는 단계;
 (c) 상기 양극의 표면에 금속 이온과 결합된 산화그래핀이 적층된 3차원

구조체를 수득하는 단계; 및

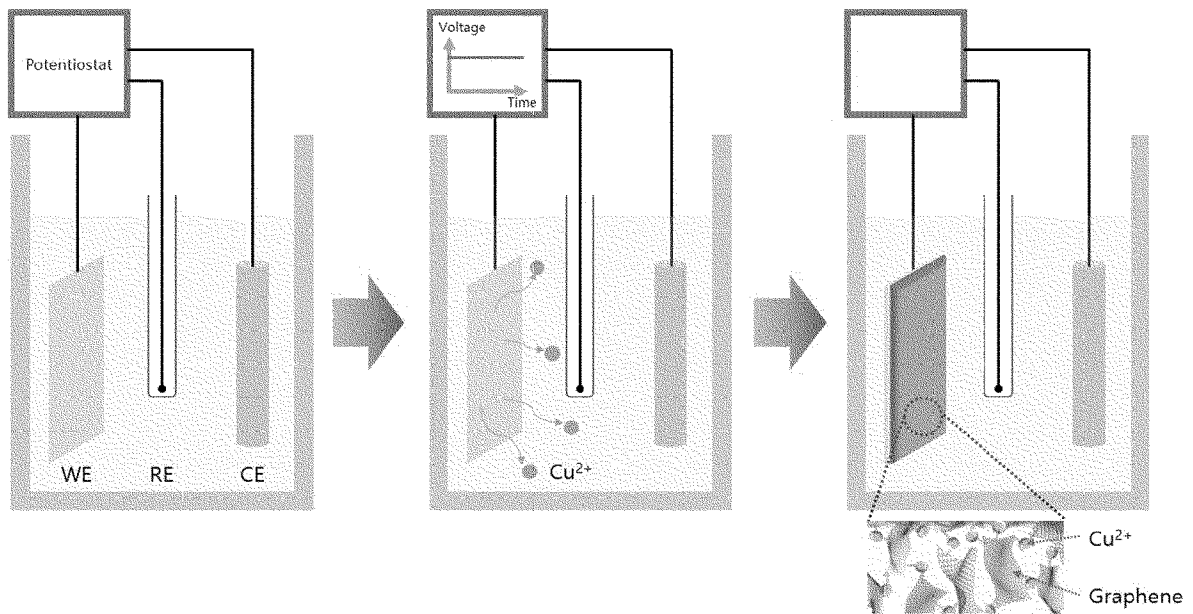
(d) 상기 3차원 구조체를 100 내지 400°C로 열처리하여 산화그래핀을 환원시키는 단계.

- [청구항 12] 제 11 항에 있어서,
상기 산화그래핀 용액의 농도가 0.8 내지 10mg/mL인 것을 특징으로 하는,
미세먼지 제거용 3차원 필터의 제조방법.
- [청구항 13] 제 11 항에 있어서,
상기 산화그래핀 용액의 pH가 4 이하인 것을 특징으로 하는, 미세먼지
제거용 3차원 필터의 제조방법.
- [청구항 14] 제 11 항에 있어서,
상기 금속이 2가 이온 및 3가 이온의 용해가 가능한 금속인 것을 특징으로
하는, 미세먼지 제거용 3차원 필터의 제조방법.
- [청구항 15] 제 11 항에 있어서,
상기 금속이 구리, 철 및 아연으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는,
미세먼지 제거용 3차원 필터의 제조방법.
- [청구항 16] 제 11 항에 있어서,
상기 전압이 0.8V 이상인 것을 특징으로 하는, 미세먼지 제거용 3차원
필터의 제조방법.
- [청구항 17] 제 11 항에 있어서,
상기 전압의 인가를 10 내지 40초 동안 수행하는 것을 특징으로 하는,
미세먼지 제거용 3차원 필터의 제조방법.
- [청구항 18] 금속 메쉬에 환원된 산화그래핀이 적층되어 형성된 미세먼지 제거용
3차원 필터를 극성 용매에 세척하는 단계를 포함하는 미세먼지 제거용
3차원 필터의 재생방법.
- [청구항 19] 제 18 항에 있어서,
상기 극성 용매가 1.5 이상의 쌍극자 모멘트를 갖는 것을 특징으로 하는,
미세먼지 제거용 3차원 필터의 재생방법.
- [청구항 20] 제 18 항에 있어서,
상기 극성 용매가 탈이온수 또는 에탄올인 것을 특징으로 하는, 미세먼지
제거용 3차원 필터의 재생방법.

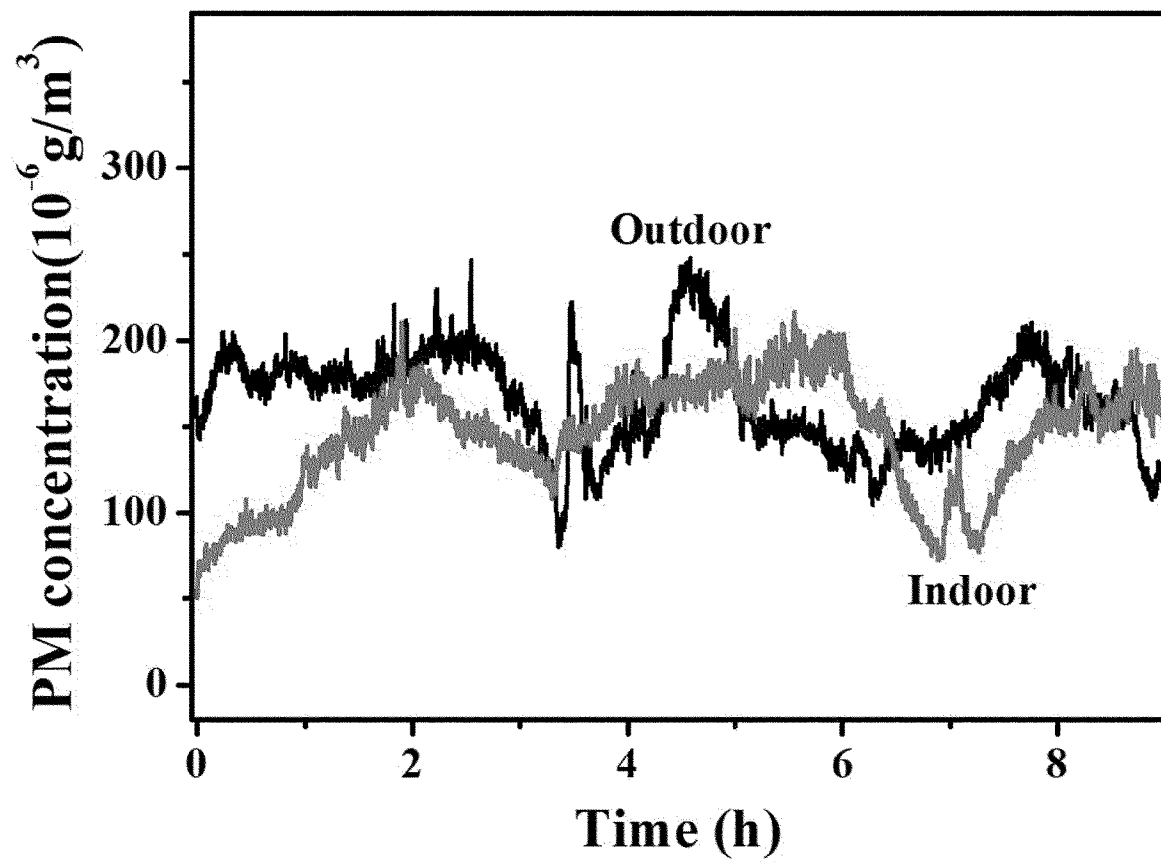
[도3]



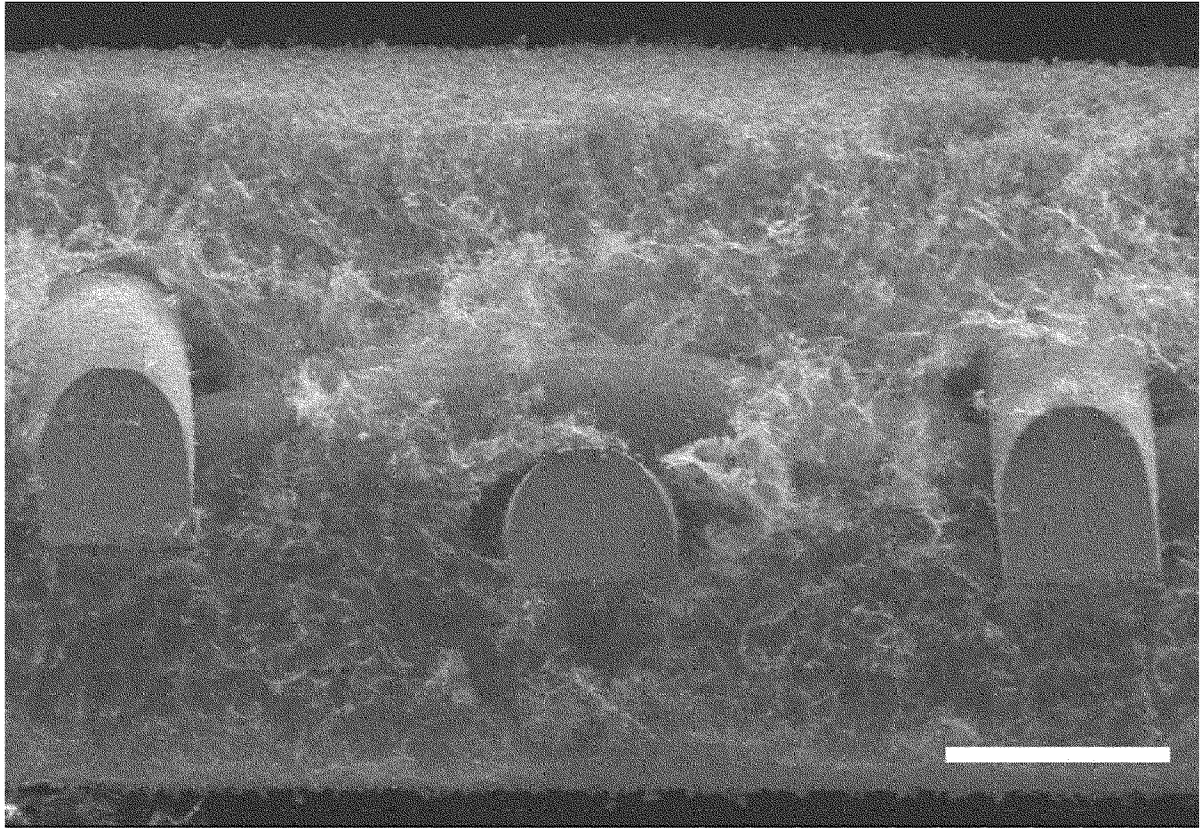
[도4]



[도5]

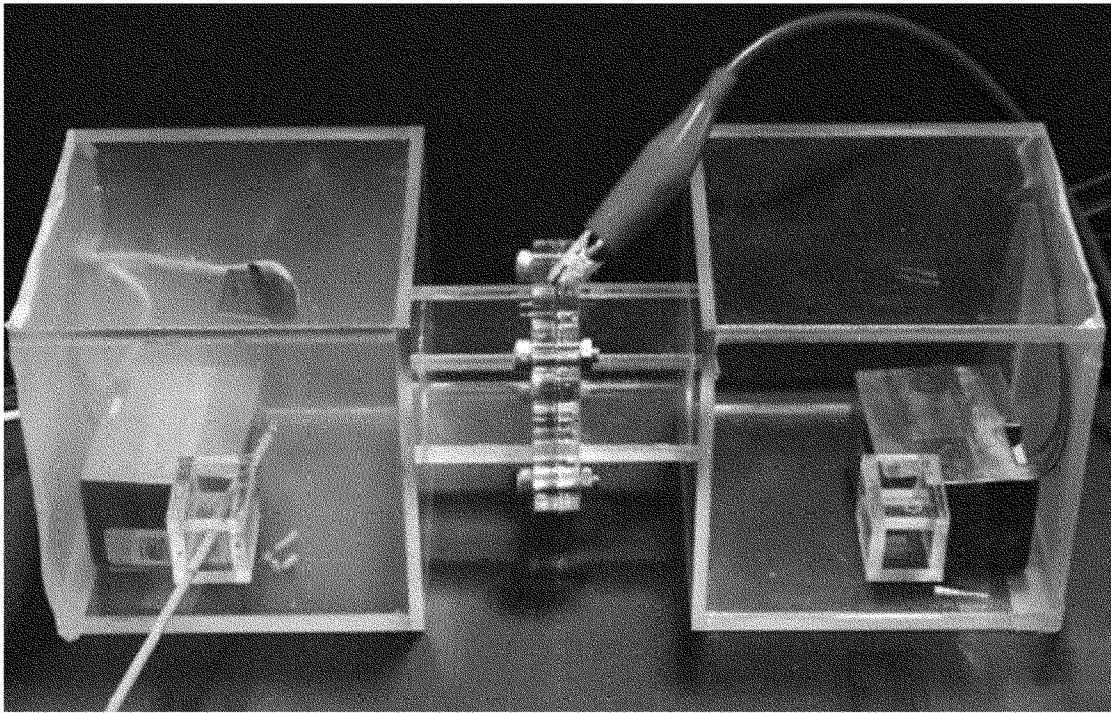


[도6]

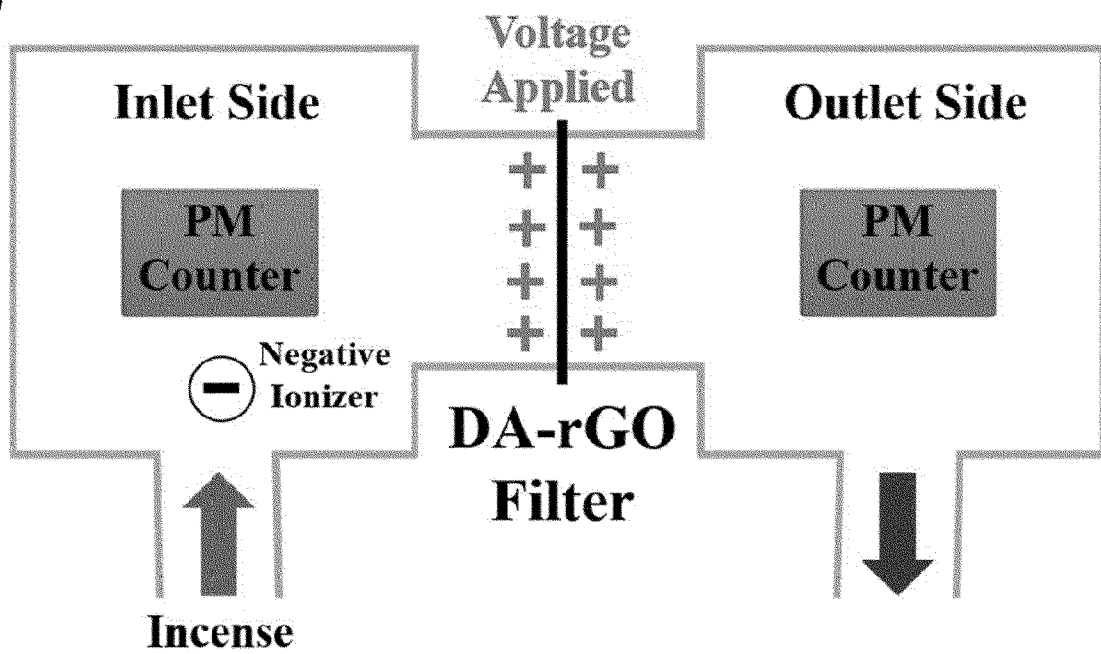


[도7]

(a)

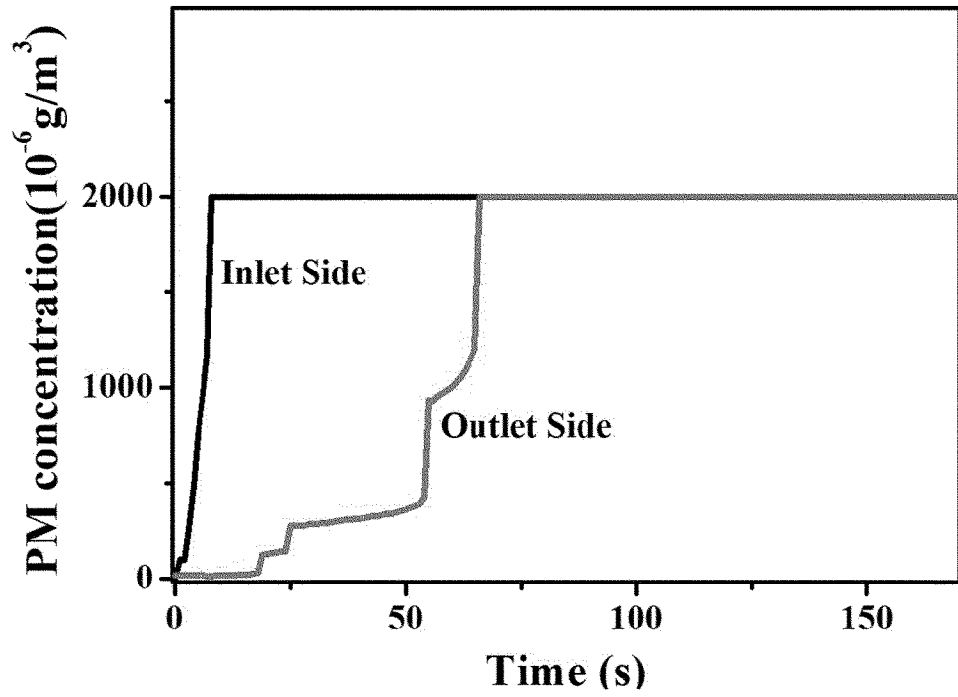


(b)

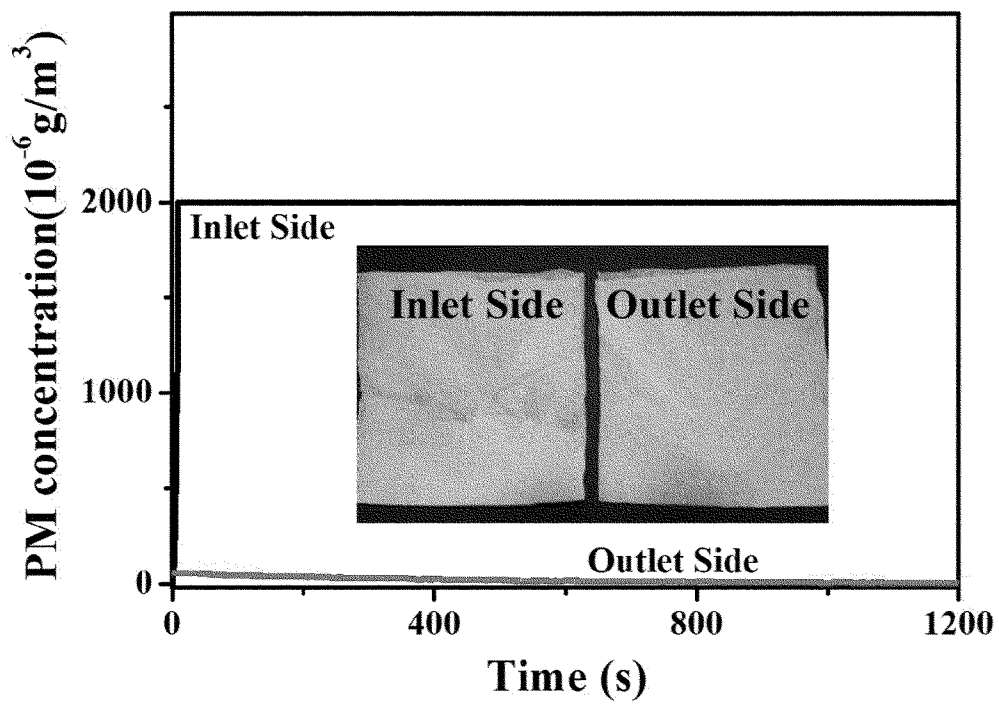


[도8]

(a)

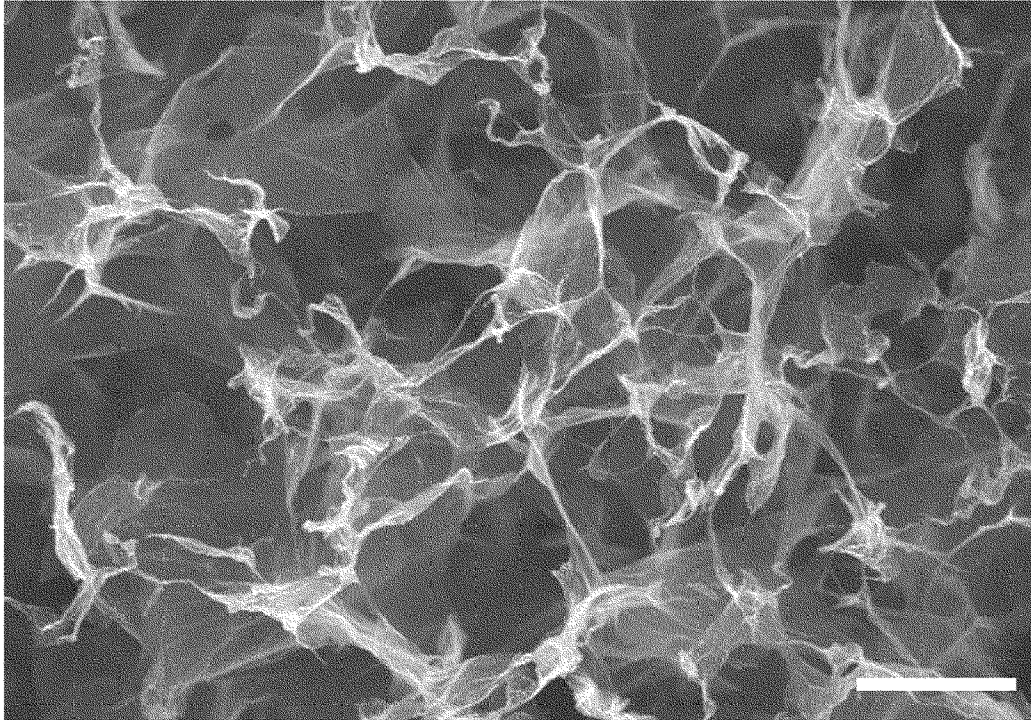


(b)

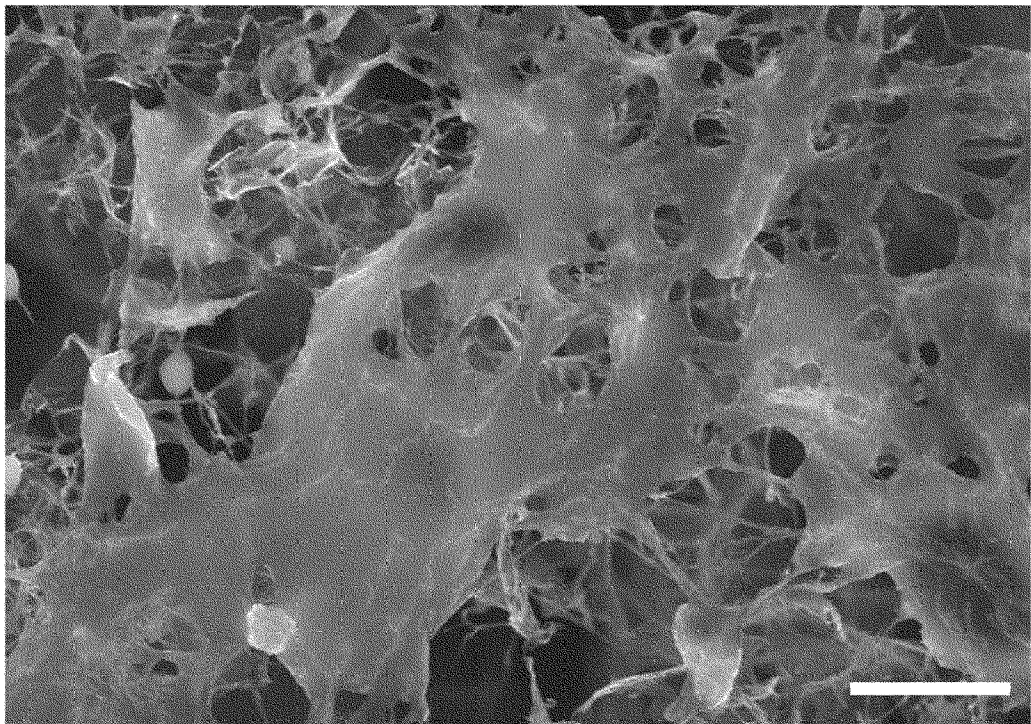


[도9]

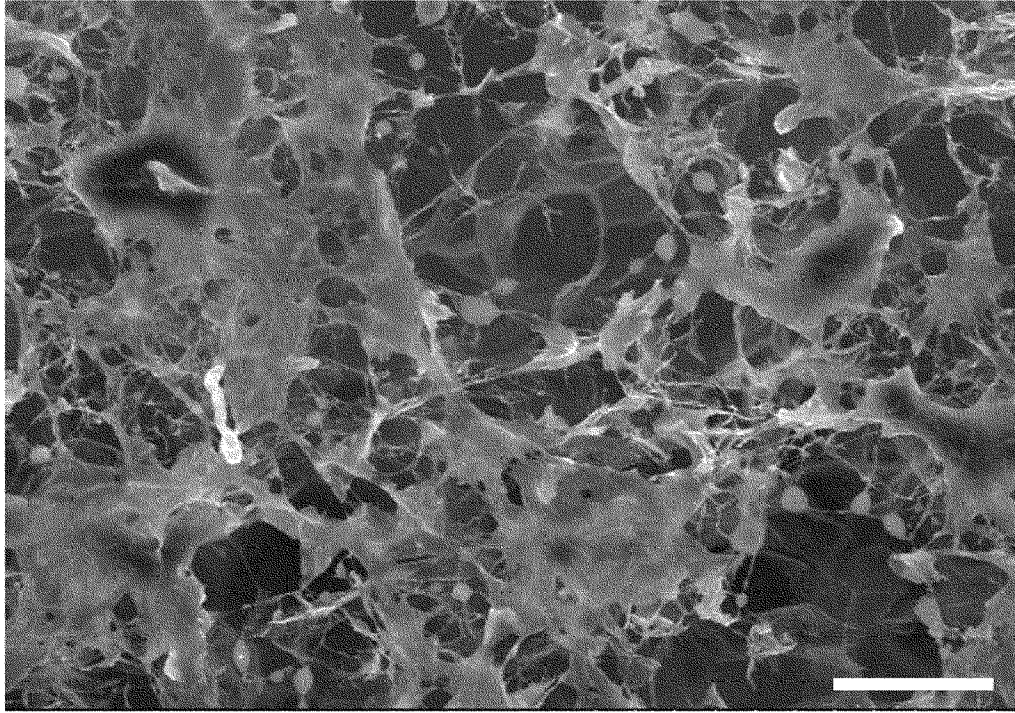
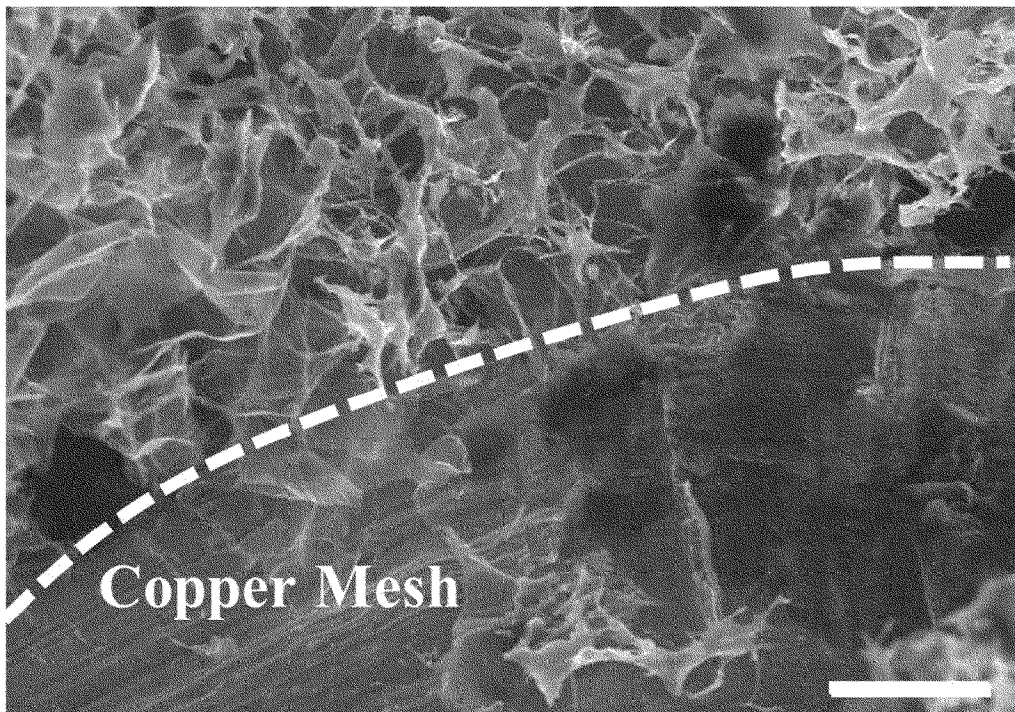
(a)



(b)

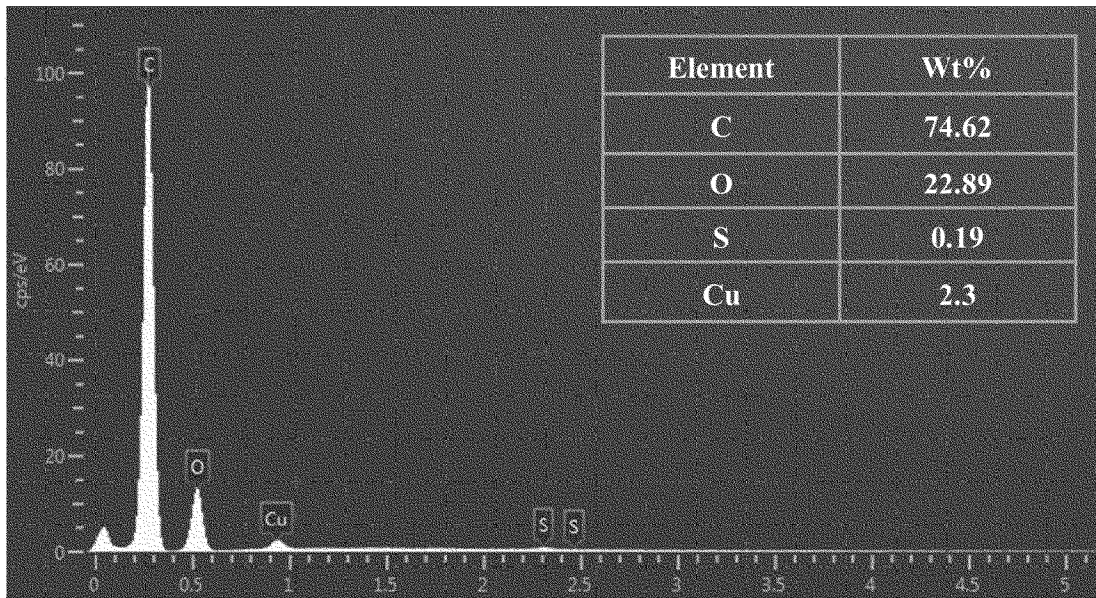


[도10]

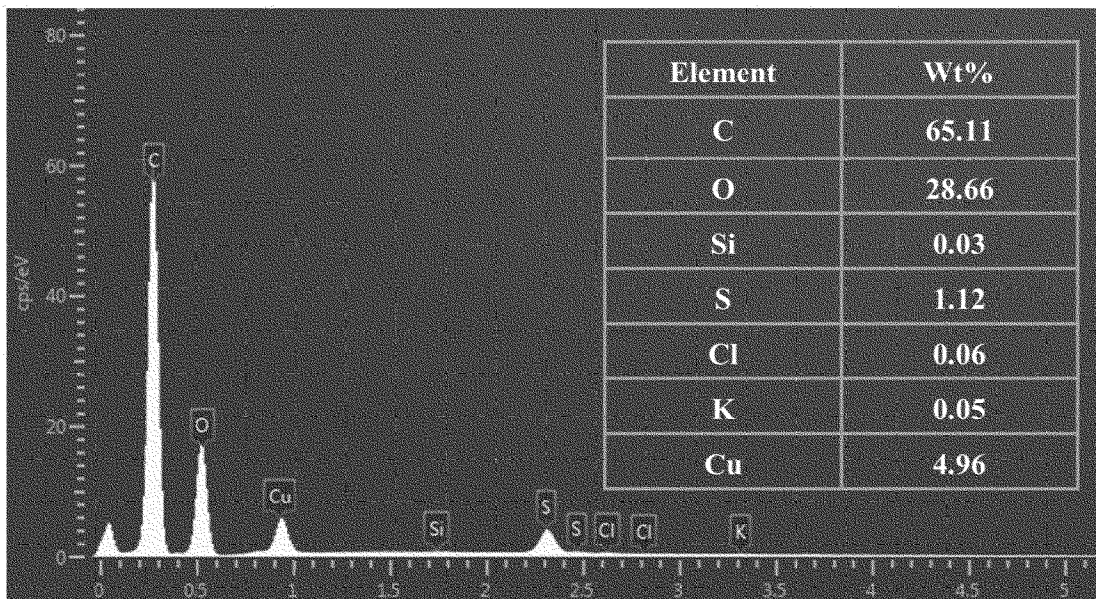
(a)**(b)**

[도11]

(a)

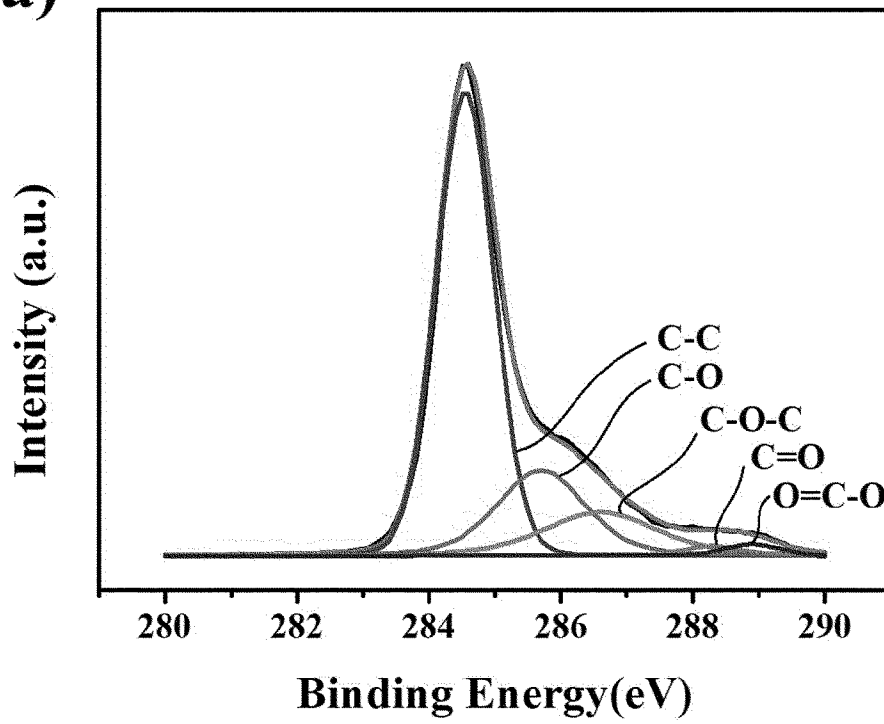


(b)

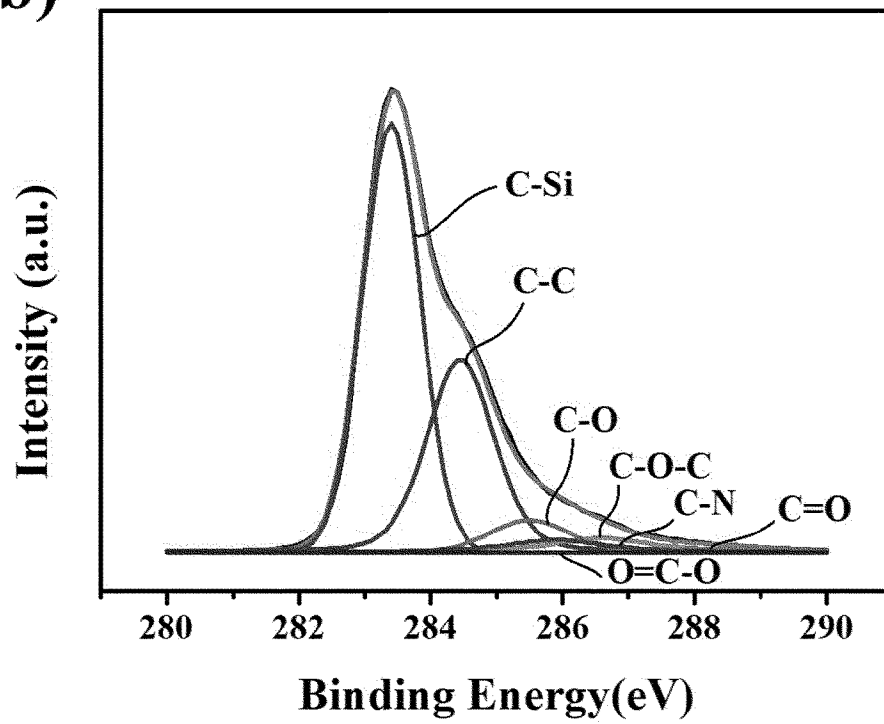


[도12]

(a)

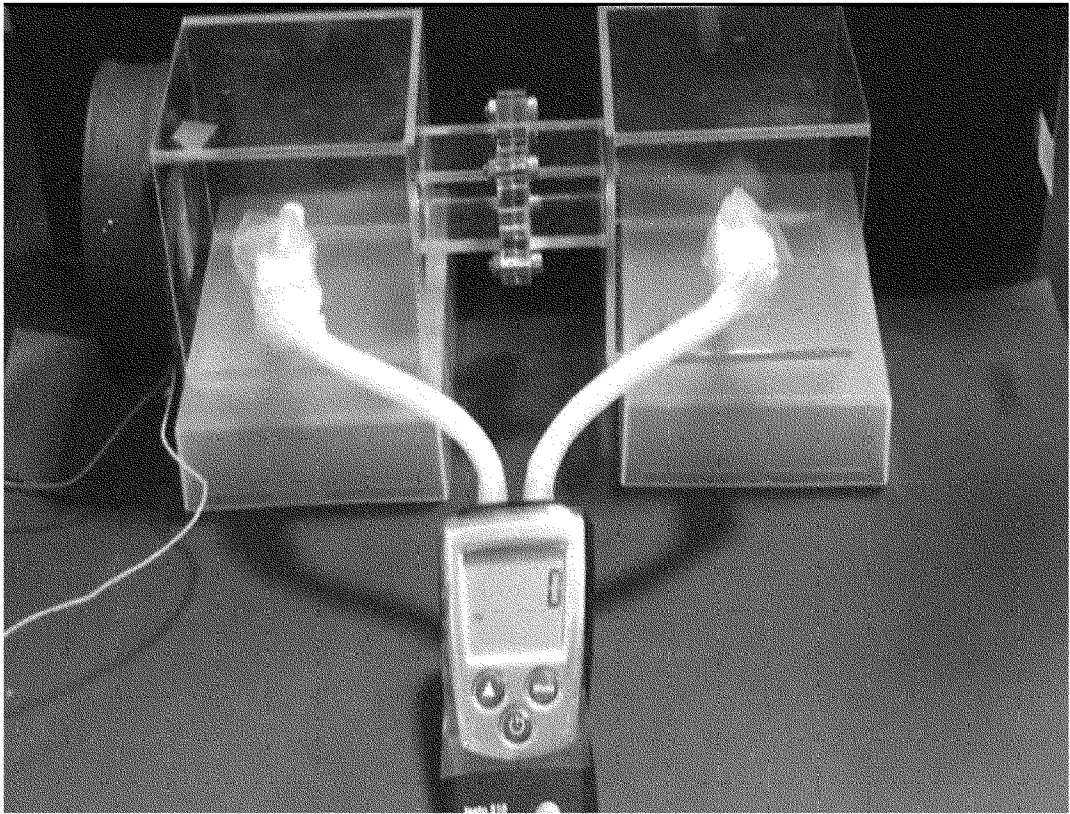


(b)

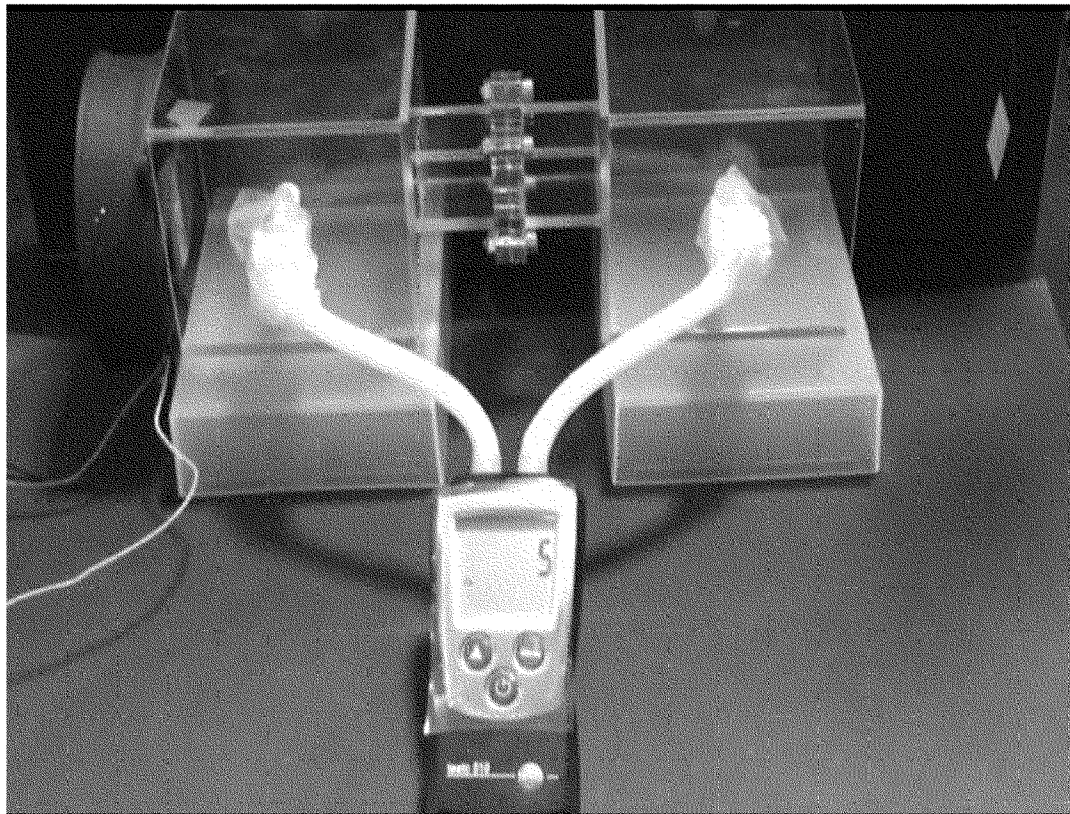


[도13]

(a)

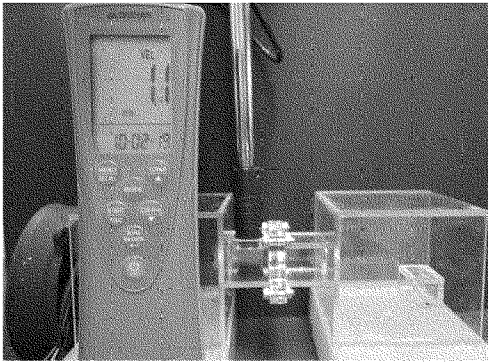


(b)

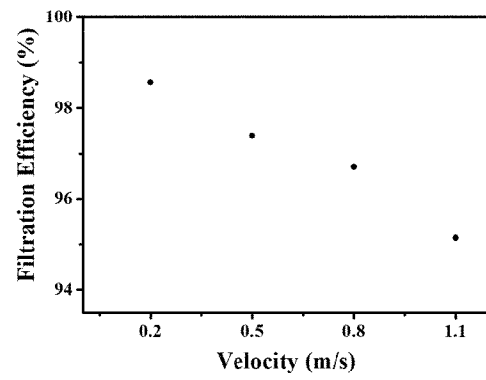


[도14]

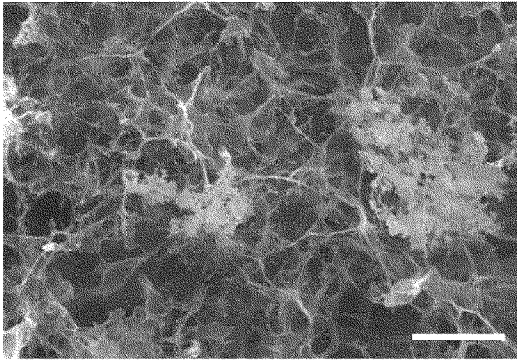
(a)



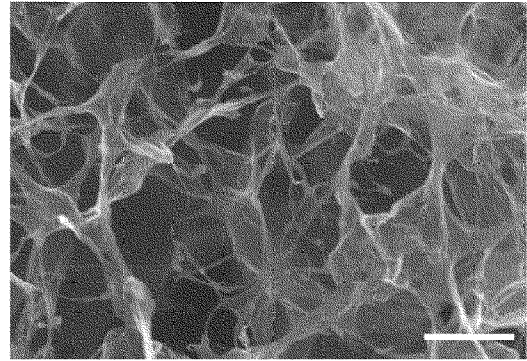
(b)



(c)

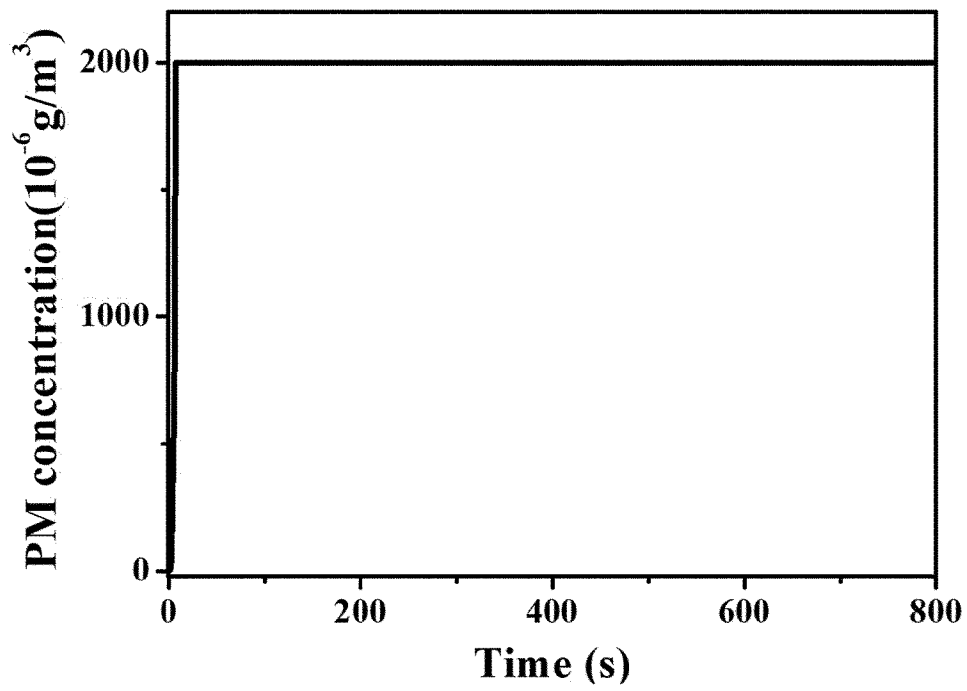


(d)

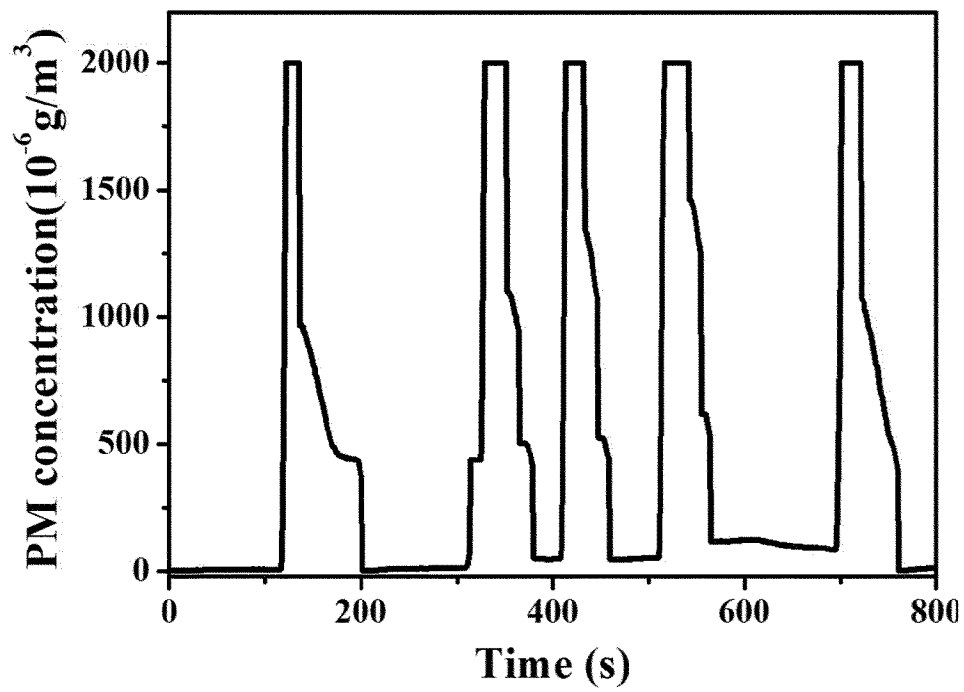


[도15]

(a)



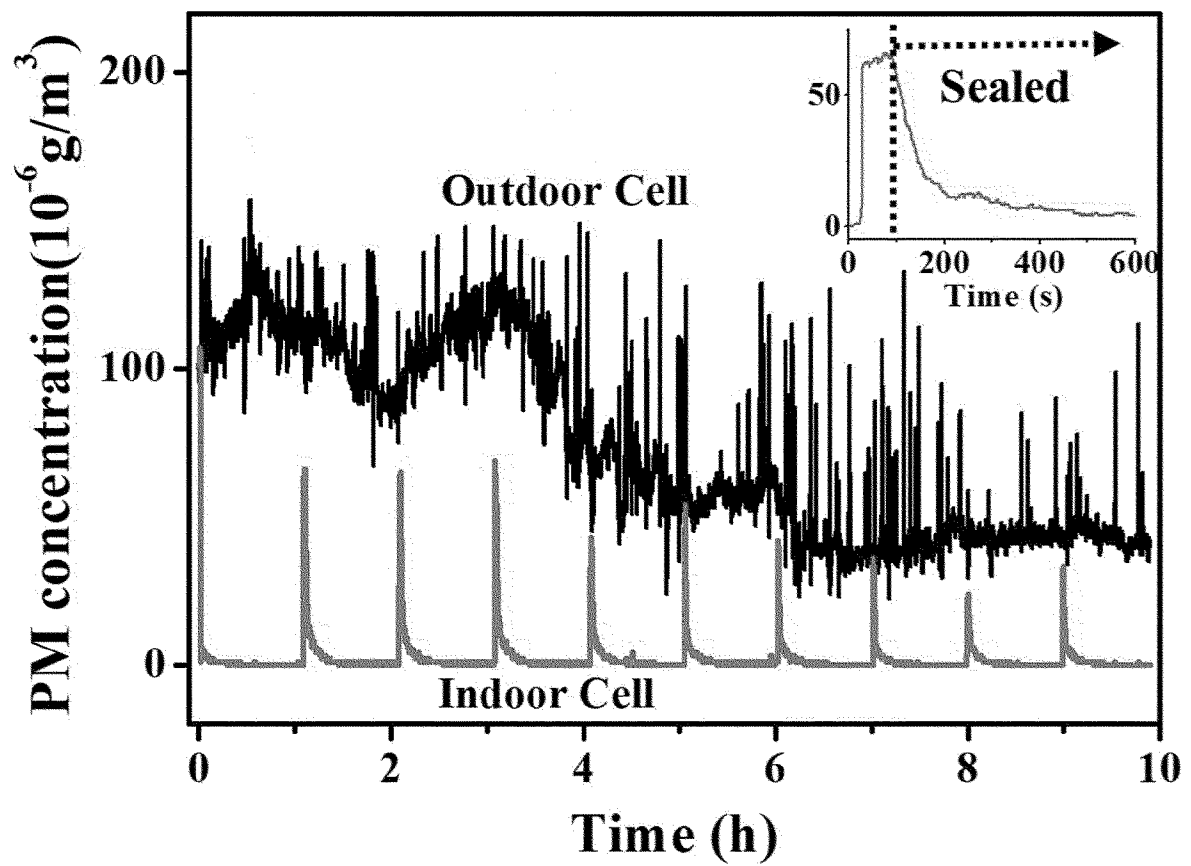
(b)



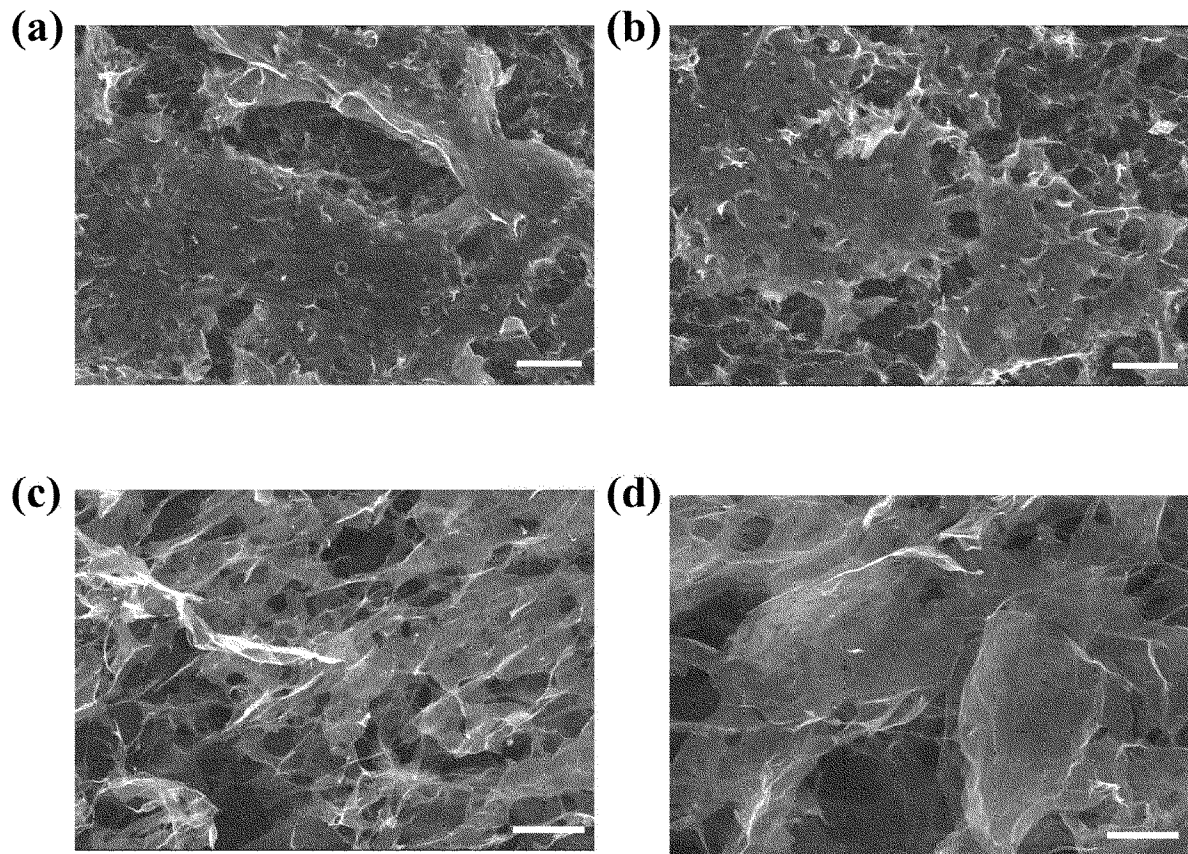
[도16]



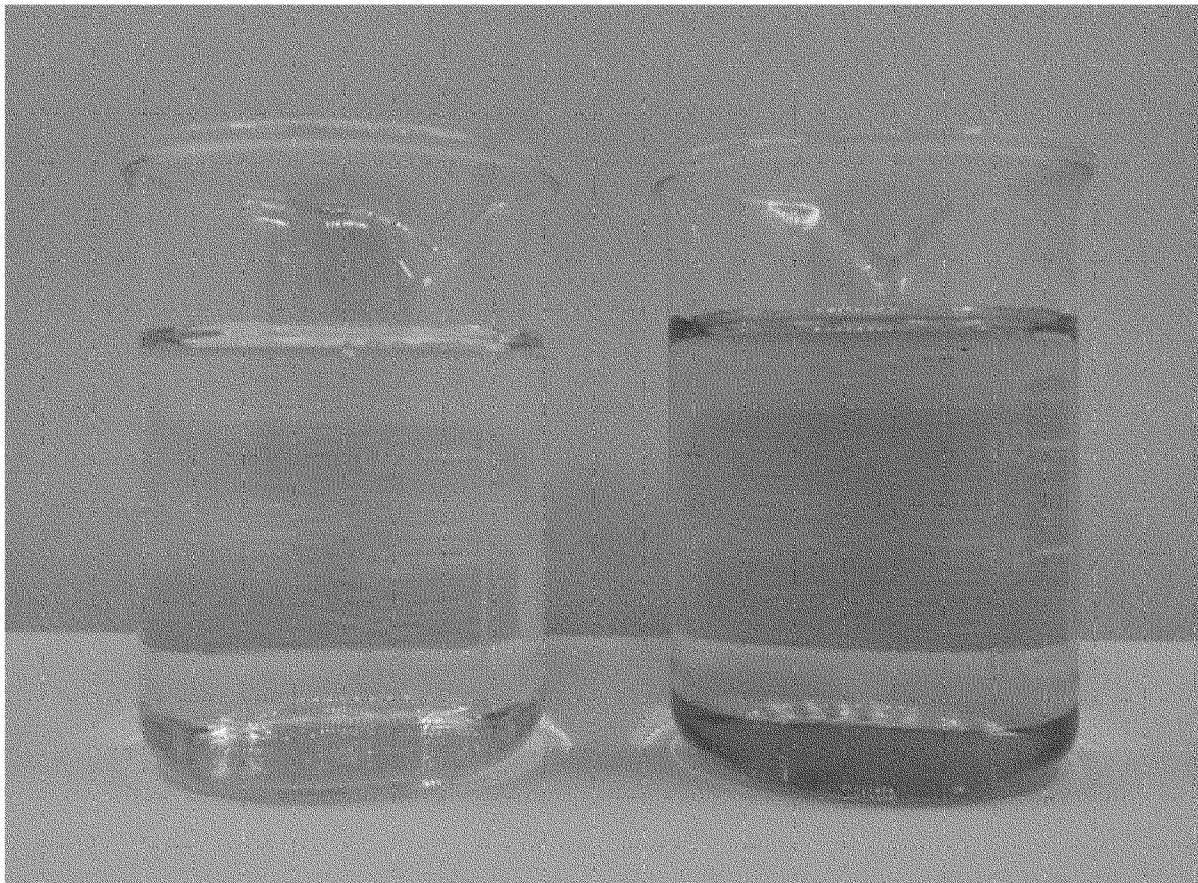
[도17]



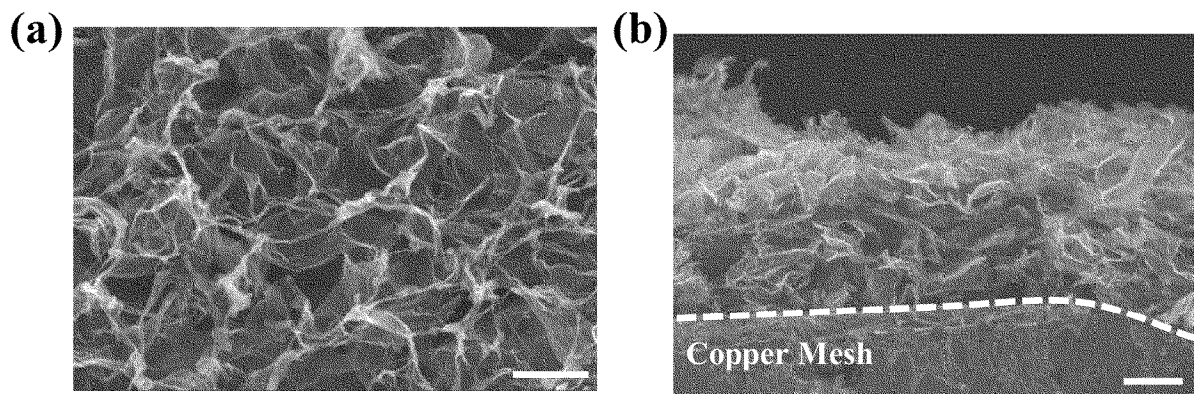
[도18]



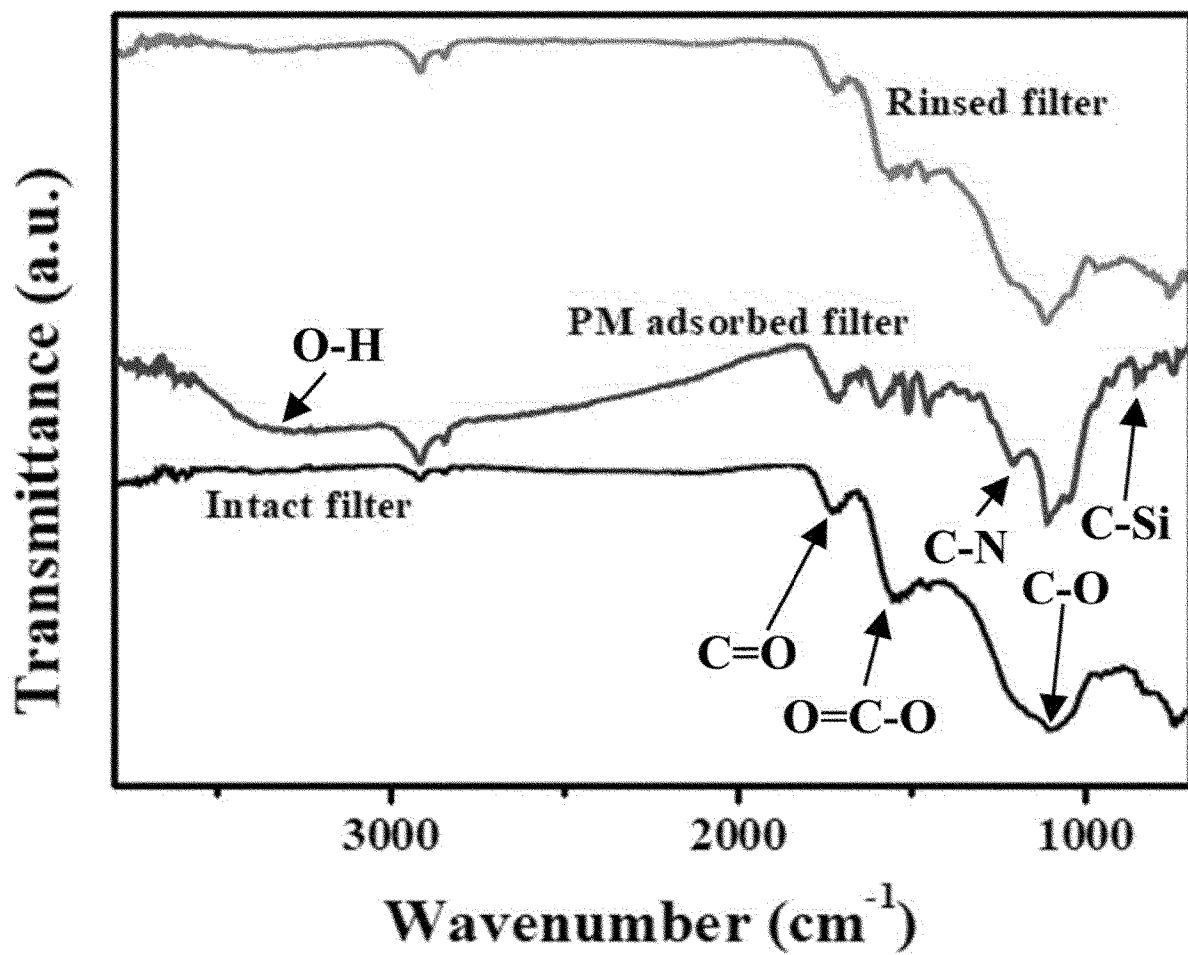
[도19]



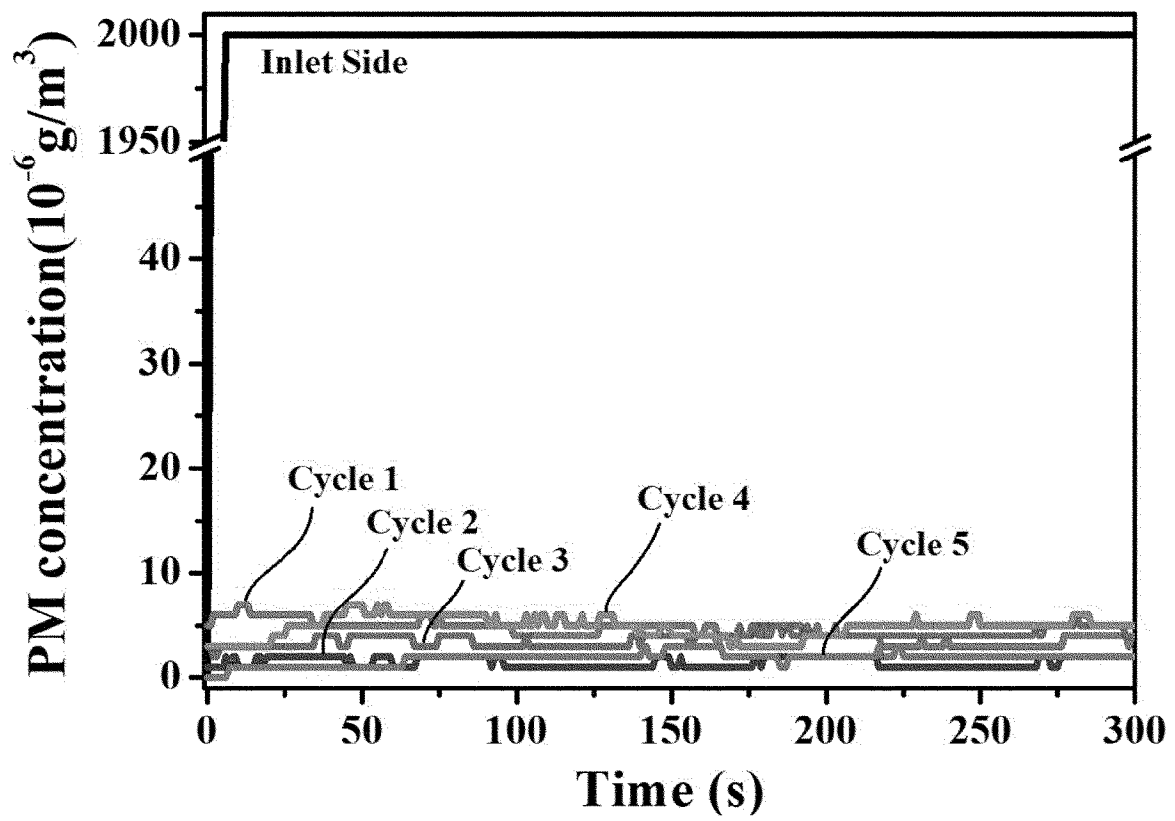
[도20]



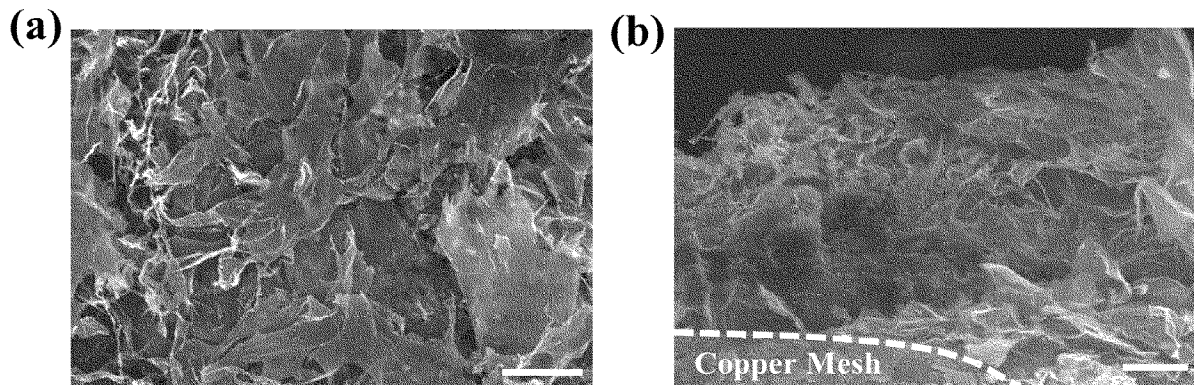
[도21]



[도22]



[도23]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/007790**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B03C 3/40(2006.01)i, B03C 3/66(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B03C 3/40; B01D 39/14; B01D 39/16; B01J 19/16; B03C 3/01; B03C 3/155; C01B 31/02; C25D 17/10; C25D 3/02; F24F 3/16; B03C 3/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: metal mesh, graphene oxide, particulate matter, voltage, three dimensional structure

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-110851 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 14 June 2012 See paragraphs [0019]-[0033], claims 1, 4 and figures 1-2.	1-20
Y	KR 10-1399585 B1 (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION et al.) 30 May 2014 See paragraphs [0031]-[0071], claim 1 and figure 5.	1-20
Y	JP 2006-525113 A (NUTSOS, Mikael) 09 November 2006 See paragraphs [0026]-[0038] and figures 1a-6.	1-10
Y	JP 05-044959 A (TAKASAGO THERMAL ENG. CO., LTD.) 23 February 1993 See paragraph [0020] and figure 1.	10
Y	KR 10-1776149 B1 (DUKSAN HIGH METAL CO., LTD.) 08 September 2017 See paragraphs [0043]-[0059], claim 1 and figures 1-3.	11-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 SEPTEMBER 2019 (26.09.2019)

Date of mailing of the international search report

01 OCTOBER 2019 (01.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/007790

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2012-110851 A	14/06/2012	JP 5803091 B2	04/11/2015
KR 10-1399585 B1	30/05/2014	KR 10-2013-0125668 A	19/11/2013
JP 2006-525113 A	09/11/2006	AT 472356 T	15/07/2010
		EP 1638666 A1	29/03/2006
		EP 1638666 B1	30/06/2010
		JP 4597969 B2	15/12/2010
		SE 0301283 A	31/10/2004
		SE 0301283 D0	30/04/2003
		SE 525033 C2	16/11/2004
		US 2006-0272504 A1	07/12/2006
		US 2010-0024653 A1	04/02/2010
		US 7594959 B2	29/09/2009
		US 8323385 B2	04/12/2012
		WO 2004-096413 A1	11/11/2004
JP 05-044959 A	23/02/1993	JP 2910946 B2	23/06/1999
KR 10-1776149 B1	08/09/2017	KR 10-2017-0011917 A	02/02/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**B03C 3/40(2006.01)i, B03C 3/66(2006.01)i****B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B03C 3/40; B01D 39/14; B01D 39/16; B01J 19/16; B03C 3/01; B03C 3/155; C01B 31/02; C25D 17/10; C25D 3/02; F24F 3/16; B03C 3/66

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 금속 메쉬(metal mesh), 산화그래핀(graphene oxide), 미세먼지(particulate matter), 전압(voltage), 3차원 구조(three dimensional structure)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2012-110851 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 2012.06.14 단락 [0019]-[0033], 청구항 1, 4 및 도면 1-2 참조.	1-20
Y	KR 10-1399585 B1 (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단 등) 2014.05.30 단락 [0031]-[0071], 청구항 1 및 도면 5 참조.	1-20
Y	JP 2006-525113 A (MIKAEL NUTSOS) 2006.11.09 단락 [0026]-[0038] 및 도면 1a-6 참조.	1-10
Y	JP 05-044959 A (TAKASAGO THERMAL ENG. CO., LTD.) 1993.02.23 단락 [0020] 및 도면 1 참조.	10
Y	KR 10-1776149 B1 (덕산하이메탈(주)) 2017.09.08 단락 [0043]-[0059], 청구항 1 및 도면 1-3 참조.	11-17

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 09월 26일 (26.09.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 10월 01일 (01.10.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

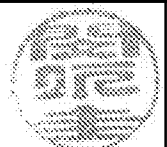
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2012-110851 A	2012/06/14	JP 5803091 B2	2015/11/04
KR 10-1399585 B1	2014/05/30	KR 10-2013-0125668 A	2013/11/19
JP 2006-525113 A	2006/11/09	AT 472356 T	2010/07/15
		EP 1638666 A1	2006/03/29
		EP 1638666 B1	2010/06/30
		JP 4597969 B2	2010/12/15
		SE 0301283 A	2004/10/31
		SE 0301283 D0	2003/04/30
		SE 525033 C2	2004/11/16
		US 2006-0272504 A1	2006/12/07
		US 2010-0024653 A1	2010/02/04
		US 7594959 B2	2009/09/29
		US 8323385 B2	2012/12/04
		WO 2004-096413 A1	2004/11/11
JP 05-044959 A	1993/02/23	JP 2910946 B2	1999/06/23
KR 10-1776149 B1	2017/09/08	KR 10-2017-0011917 A	2017/02/02