(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0141143
(43) 공개일자 2023년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/34 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01) *B01J 20/26* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
D01D 5/00 (2006.01) *D06M 10/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/3441 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0040302
(22) 출원일자 2022년03월31일
심사청구일자 2022년03월31일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
한상일
부산광역시 해운대구 해운대로 428, 118동 2003호 (우동, 동부울림픽타운)
(74) 대리인
김종선, 이형석

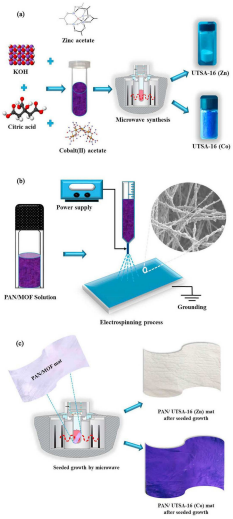
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **고분자 섬유포 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 섬유포의 제조 방법은 금속 유기 골격체와 고분자 섬유를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계, 상기 혼합물을 전기방사하여 섬유포를 형성하는 단계, 및 상기 섬유포에 마이크로파를 조사하여 상기 금속 유기 골격체의 결정층을 생성하는 단계를 포함한다. 본 발명은 우수한 CO_2 흡착 능력과 높은 CO_2/N_2 선택도를 가지며, 사용 환경에서 안정성이 개선된 고분자 섬유포 및 이의 제조 방법을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 20/226 (2013.01)
B01J 20/261 (2013.01)
B01J 20/28038 (2013.01)
B01J 20/3042 (2013.01)
D01D 5/003 (2013.01)
D06M 10/003 (2013.01)
B01D 2253/204 (2013.01)
B01D 2257/504 (2013.01)
Y02C 20/40 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711137127
과제번호 2021R1F1A1045789
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공분야기초연구사업 기본연구
연구과제명 미세먼지 및 이산화탄소 저감을 위한 유무기하이브리드 복합체 필터 개발
기 여 율 60/100
과제수행기관명 창원대학교 산학협력단
연구기간 2021.06.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1425154168
과제번호 S3059861
부처명 중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명 중소기업기술정보진흥원
연구사업명 중소기업기술혁신개발사업
연구과제명 하이브리드 섬유 흡착제를 이용한 VOCs 처리 시스템 개발
기 여 율 40/100
과제수행기관명 창원대학교 산학협력단
연구기간 2021.06.01 ~ 2022.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 유기 골격체와 고분자 섬유를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 전기방사하여 섬유포를 형성하는 단계; 및

상기 섬유포에 마이크로파를 조사하여 상기 금속 유기 골격체의 결정을 생성하는 단계를 포함하는

고분자 섬유포의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 코발트 또는 아연을 포함하는 고분자 섬유포의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고분자 섬유는 폴리아크릴로니트릴인 고분자 섬유포의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체와 고분자 섬유를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계에서,

상기 혼합물 중 상기 금속 유기 골격체의 함량은 60 중량% 내지 70 중량%인 고분자 섬유포의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 금속 전구체와 유기산의 배위 결합체 및 상기 배위 결합체의 반대이온을 포함하는 물질을 용매 중에 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 제1 혼합물에 마이크로파를 조사하는 단계로 제조되는 고분자 섬유포의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제1 혼합물은 $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 및 KOH를 포함하는 고분자 섬유포의 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 제1 혼합물은 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 및 KOH를 포함하는 고분자 섬유포의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 고분자 섬유포는 이산화탄소를 흡착하는 고분자 섬유포의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 고분자 섬유포의 CO_2/N_2 흡착비는 113 내지 128인 고분자 섬유포의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 섬유포에 마이크로파를 조사하여 상기 금속 유기 골격체의 결정을 생성하는 단계는 2회 이상 수행되는 고분자 섬유포의 제조 방법.

청구항 11

제1 항 내지 제10 항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 제조된 고분자 섬유포.

청구항 12

고분자 섬유에 결정 성장된 금속 유기 골격체를 포함하고,

상기 금속 유기 골격체는 코발트 또는 아연을 포함하는 고분자 섬유포.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 고분자 섬유는 폴리아크릴로니트릴을 포함하는 고분자 섬유포.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 UTSA-16(Co) 또는 UTSA-16(Zn)인 고분자 섬유포.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 고분자 섬유포는 이산화탄소를 흡착하는 고분자 섬유포.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 고분자 섬유포의 CO_2/N_2 흡착비는 113 내지 128인 고분자 섬유포.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 결정 성장된 금속 유기 골격체는 다각형 형상인 고분자 섬유포.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 유기 골격체를 포함하는 고분자 섬유포 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] CO_2는 지구 온난화 및 극한 기상을 유발한다. 환경에 존재하는 CO_2의 약 45%는 화력 발전소, 시멘트 및 철강 생산과 같은 다양한 산업에서 발생한다. 대기 CO_2 수준은 1800년대 초 280ppm에서 2018년 400ppm 이상으로 증가했으며 최신 연구에서는 CO_2 수준이 2050년까지 최소 550ppm, 2100년까지 950ppm에 도달할 수 있다고 예측한다. 탄소가 아닌 에너지원을 사용하고, 화석 연료의 사용을 줄여 대기 CO_2 농도를 조절하려는 전세계적인 노력이 이루어지고 있다. 그러나 화석 연료를 기반으로 하는 현재의 에너지 생성 기술은 여전히 활용되고 있다. 따라서 탄소 포집 및 저장(CCS)은 대기 중 CO_2 농도를 제어하는 유망한 기술 중 하나이다.

[0003] 최근 몇 년 동안 물리적 흡착, 화학적 흡수, 극저온 증류 및 막 분리를 포함하여 CO_2 포집을 위한 많은 기술이 확립되었다. 이 중 화학적 흡수가 CO_2 포집에 일반적으로 사용되는데, 조작이 간단한 까닭으로 아민 수용액을 사용하여 이루어진다. 그러나 이 화학적 흡수 방법은 독성, 용액 손실, 장비 부식, 그리고 재생산을 위해서는 에너지가 많이 필요한 것과 같은 몇 가지 단점이 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서는 높은 CO_2 용량과 선택도, 경쟁력 있는 생산 비용, 그리고 환경에 크게 영향을 받지 않는 유망한 흡착제를 개발하는 것이 바람직하다.

[0004] 활성탄, 제올라이트, 메조포러스 실리카, 공유 유기 프레임워크 및 금속 유기 프레임워크(MOF)과 같은 고체 흡착제가 CO_2 흡착제로 사용되어 왔다. 이중 MOF는 기공의 기하학적 구조를 조절할 수 있고, 높은 표면적을 가지며, 열린 기공을 갖는 바 주목받고 있다. MOF의 금속 및 유기 리간드는 배위를 통해 연결되어 다공성 결정 프레임워크를 형성한다. 그러나 결정질 MOF는 특성상 깨지기 쉽고 미세한 분말로 쉽게 분해될 수 있어 파이프 막힘을 유발할 수 있다. 또한 MOF는 분리 효율이 낮고 사용중 MOF가 손실될 수 있는 문제가 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해 전기방사에 의해 만들어진 MOF/고분자-섬유 구조가 고려되고 있다.

[0005] 전기방사는 다양한 재료(폴리머, 탄소 및 세라믹)에 대하여 높은 측면 비율 갖고 우수한 기계적 강도를 가진 균일한 나노 섬유를 제조하기 위한 기술로 주목받고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로 우수한 CO_2 흡착 능력과 높은 CO_2/N_2 선택도를 가지며, 사용 환경에서 안정성이 개선된 고분자 섬유포 및 이의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 실시예에 따른 고분자 섬유포의 제조 방법은 금속 유기 골격체와 고분자 섬유를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계, 상기 혼합물을 전기방사하여 섬유포를 형성하는 단계, 상기 섬유포에 마이크로파를 조사하여 상기 금속

유기 골격체의 결정을 생성하는 단계를 포함한다.

[0008] 상기 금속 유기 골격체는 코발트 또는 아연을 포함할 수 있다.

[0009] 상기 고분자 섬유는 폴리아크릴로니트릴일 수 있다.

[0010] 상기 금속 유기 골격체와 고분자 섬유를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계에서, 상기 혼합물 중 상기 금속 유기 골격체의 함량은 60 중량% 내지 70 중량%일 수 있다.

[0011] 상기 금속 유기 골격체는 금속 전구체와 유기산의 배위 결합체 및 상기 배위 결합체의 반대이온을 포함하는 물질을 용매 중에 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계, 상기 제1 혼합물에 마이크로파를 조사하는 단계로 제조될 수 있다.

[0012] 상기 제1 혼합물은 $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 및 KOH를 포함할 수 있다.

[0013] 상기 제1 혼합물은 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 및 KOH를 포함할 수 있다.

[0014] 상기 고분자 섬유포는 이산화탄소를 흡착할 수 있다.

[0015] 상기 고분자 섬유포의 CO_2/N_2 흡착비는 113 내지 128일 수 있다.

[0016] 상기 섬유포에 마이크로파를 조사하여 상기 금속 유기 골격체의 결정을 생성하는 단계는 2회 이상 수행될 수 있다.

[0017] 일 실시예에 따른 고분자 섬유포는 전술한 제조 방법으로 형성될 수 있다.

[0018] 일 실시예에 따른 고분자 섬유포는 고분자 섬유에 결정 성장된 금속 유기 골격체를 포함하고, 상기 금속 유기 골격체는 코발트 또는 아연을 포함한다.

[0019] 상기 고분자 섬유는 폴리아크릴로니트릴을 포함할 수 있다.

[0020] 상기 금속 유기 골격체는 UTSA-16(Co) 또는 UTSA-16(Zn)일 수 있다.

[0021] 상기 고분자 섬유포는 이산화탄소를 흡착할 수 있다.

[0022] 상기 고분자 섬유포의 CO_2/N_2 흡착비는 113 내지 128일 수 있다.

[0023] 상기 결정 성장된 금속 유기 골격체는 다각형 형상일 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명은 우수한 CO_2 흡착 능력과 높은 CO_2/N_2 선택도를 가지며, 사용 환경에서 안정성이 개선된 고분자 섬유포 및 이의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 실시예에 따른 고분자 섬유포의 제조 방법을 간단하게 도시한 것이다.

도 2의 (a)는 UTSA-16(Co) 및 PAN/UTSA-16(Co) 섬유포의 XRD 패턴을 나타낸 것이고, 도 2의 (b) UTSA-16(Zn) 및 PAN/UTSA-16(Zn) 섬유포에 대한 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 3은 MOF의 중량비와 시드 성장 정도가 다른 각각의 PAN/UTSA-16 섬유포에 대한 SEM 이미지이다

도 4는 PAN/UTSA-16(Co) 및 PAN/UTSA-16(Zn) 섬유포의 N_2 흡착 등온선을 도시한 것이다.

도 5는 PAN/UTSA-16(Co) 및 PAN/UTSA-16(Zn) 섬유포의 기공 크기 분포를 도시한 것이다.

도 6은 (a) PAN/UTSA-16(Co) 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn) 섬유의 열 열화를 나타낸 것이다.

도 7은 298K에서 (a) PAN/UTSA-16(Co) 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn) 섬유의 CO_2 흡착 등온선을 나타낸 것이다.

도 8은 298K에서 (a) PAN/UTSA-16(Co) 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn) 섬유포의 N_2 흡착 등온선을 나타낸 것이다.

도 9는 온도에 따른 (a) PAN/UTSA-16(Co)-2nd 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn)-2nd 나노 섬유의 CO_2 흡착 용량을 도시

한 것이다.

도 10은 298K에서 (a) PAN/UTSA-16(Co) 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn) 섬유포의 CO_2/N_2 흡착 선택도를 도시한 것이다.

도 11은 온도를 다르게 하여 (a) PAN/UTSA-16(Co)-2nd 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn)-2nd 섬유의 CO_2/N_2 선택도를 도시한 것이다.

도 12는 298K와 1bar 환경에서 습한 공기와 NO_2, SO_2 가스에 노출되기 전후의 (a) PAN/UTSA-16(Co)-2nd 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn)-2nd 섬유의 CO_2 흡착 용량을 나타낸 것이다.

도 13은 298K에서 습한 공기, NO_2, SO_2 가스에 노출되기 전후의 (a) PAN/UTSA-16(Co)-2nd 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn)-2nd 섬유의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 14는 습한 공기, NO_2, SO_2 가스에 노출 전후로의 (a) PAN/UTSA-16(Co)-2nd 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn)-2nd 섬유포에 대한 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 15는 (a)PAN/UTSA-16(Co)-2nd 섬유와 (b)PAN/UTSA-16(Zn)-2nd 섬유의 298K, 393K에서의 CO_2 흡착-탈착 주기를 도시한 것이다.

도 16은 각 주기에서 12시간 동안 습한 공기, SO_2, NO_2에 노출된 후 (a) PAN/UTSA-16(Co)-2nd 섬유와 (b) PAN/UTSA-16(Zn)-2nd 섬유의 298K에서의 CO_2 흡착 용량을 나타낸 것이다.

도 17은 (a) PAN/UTSA-16(Co)-2nd 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn)-2nd 섬유의 298K 및 1bar에서 초음파 처리 전후의 CO_2 흡착 용량을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 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. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용한다. 제1, 제2등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0027] 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. "및/또는" 이라는 용어는 복수의 관련된 기재된 항목들의 조합 또는 복수의 관련된 기재된 항목들 중의 어느 항목을 포함한다.

[0028] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미가 있다.

[0029] 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미가 있는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않아야 한다.

[0030] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0031] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0032] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0033] 이하에서는 본원의 고분자 섬유포 및 이의 제조 방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도

록 한다. 그러나, 본원이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 본 실시예에 따른 고분자 섬유포는 고분자 섬유에 결정 성장된 금속 유기 골격체를 포함하고, 상기 금속 유기 골격체는 코발트 또는 아연을 포함할 수 있다. 고분자 섬유포는 전기방사 및 마이크로파를 사용하여 제조할 수 있으며, 구체적인 제조 방법은 이하 별도로 후술한다.

[0035] 본 실시예에 따른 고분자 섬유포는 폴리아크릴로니트릴(PAN)을 포함할 수 있다. 또한, 고분자 섬유포에 포함된 금속 유기 골격체는 UTSA-16(Co) 또는 UTSA-16(Zn)일 수 있다. 본 명세서에서 UTSA-16(Co)는 코발트를 포함하는 금속 유기 골격체이고 UTSA-16(Zn)는 아연을 포함하는 금속 유기 골격체로서, 구체적인 제조 방법은 하기 실험예 1 및 2에 개시된 바와 같다. 즉, 본 명세서에서 사용되는 용어 UTSA-16(Co)는 하기 실험예 1을 통해 제조된 금속 유기 골격체를 의미하고, UTSA-16(Zn)은 하기 실험예 2를 통해 제조된 금속 유기 골격체를 의미한다.

[0036] 본 실시예에 따른 고분자 섬유포는 결정화된 금속 유기 골격체로 인해 이산화탄소를 흡착할 수 있다. 이렇게 결정화된 금속 유기 골격체를 포함하는 고분자 섬유포의 이산화탄소에 대한 선택도, 즉 CO_2/N_2 흡착비는 113 내지 128일 수 있다. 구체적인 효과에 대하여는 이하 평가예에서 자세히 설명한다.

[0037] 본 실시예의 고분자 섬유포에 결정 성장된 금속 유기 골격체는 다각형 형상일 수 있으며, 고분자 섬유포 중 상기 금속 유기 골격체의 함량은 60 중량% 내지 70 중량%일 수 있다.

[0038] 이러한 고분자 섬유포는 전기방사에 의한 섬유포 형성 및 마이크로파를 사용한 금속 유기 골격체 결정 성장의 과정을 통해 제조될 수 있다. 이하에서 제조 방법에 대하여 상세하게 설명한다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 섬유포의 제조 방법은 금속 유기 골격체와 고분자 섬유를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계, 상기 혼합물을 전기방사하여 섬유포를 형성하는 단계, 상기 섬유포에 마이크로파를 조사하여 상기 금속 유기 골격체 결정을 생성하는 단계를 포함한다. 상기 섬유포에 마이크로파를 조사하여 상기 금속 유기 골격체의 결정을 생성하는 단계는 2회 이상 반복될 수 있다.

[0040] 상기 금속 유기 골격체는 코발트 또는 아연을 포함할 수 있다. 구체적으로, 금속 유기 골격체는 UTSA-16(Co) 또는 UTSA-16(Zn)일 수 있다. 상기 고분자 섬유는 폴리아크릴로니트릴(PAN)일 수 있다. 상기 금속 유기 골격체와 고분자 섬유를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계에서, 혼합물 중 금속 유기 골격체의 함량은 60 중량% 내지 70 중량%일 수 있다.

[0041] 상기 금속 유기 골격체는 금속 전구체와 유기산의 배위 결합체 및 상기 배위 결합체의 반대이온을 포함하는 물질을 용매 중에 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계 및 상기 제1 혼합물에 마이크로파를 조사하는 단계로 제조될 수 있다.

[0042] 상기 제1 혼합물은 $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 및 KOH를 포함할 수 있다. 또는 상기 제1 혼합물은 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 및 KOH를 포함할 수 있다. 구체적인 제조예는 하기 실험예 1 및 실험예 2를 통해 설명한다.

[0043] 본 실시예에 따라 제조된 고분자 섬유포는 결정화된 금속 유기 골격체로 인해 이산화탄소를 흡착할 수 있다. 결정화된 금속 유기 골격체를 포함하는 고분자 섬유포의 이산화탄소에 대한 선택도, 즉 CO_2/N_2 흡착비는 113 내지 128일 수 있다. 구체적인 효과에 대하여는 이하 평가예에서 자세히 설명한다.

[0044] 도 1은 본 실시예에 따른 고분자 섬유포의 제조 방법을 간단하게 도시한 것이다. 도 1을 참고로 하면 본 실시예에 따른 고분자 섬유포의 제조 방법은 a) UTSA-16 MOF의 합성, b) 전기방사 과정, c) 마이크로파에 의한 시드 성장을 포함한다.

[0045] 이하에서는 상세한 실험예를 통해 상기 제조 방법의 각 단계를 상세하게 설명한다.

[0046] 이하의 실험예에서, 모든 화학 물질은 추가 정제 없이 구입한 그대로 사용했다. 코발트(II) 아세테이트 4수화물(ACS 시약, ≥98.0%), 아연(II) 아세테이트 2수화물(ACS 시약, ≥98.0%), 탈이온수, 수산화칼륨(KOH)(시약 등급, 90%), 디에틸에테르(무수 성질, ≥99.7%), 메탄올(무수 성질, 99.8%), 구연산(ACS 시약, ≥99.5%), N,N-디메틸포마미드(DMF), 그리고 폴리아크릴로니트릴(PAN)(Mw = 150,000)을 Sigma Aldrich에서 구입했다. 에탄올(ACS 시약, ≥99.8%)은 Honeywell Chemicals에서 구입했다. 흡착 측정에는 고순도의 CO_2 (>99.995%) 및 N_2(>99.995%) 가스를 사용하였다.

[0048] **실험예 1: UTSA-16(Co)의 합성**

[0049] UTSA-16(Co)은 마이크로웨이브 방법을 사용하여 제조하였다. $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$(1.245g, 5mmol), $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$(1.050g, 5mmol) 및 KOH(0.840g, 15mmol)를 30ml 혼합 용액(물:에탄올 = 1:1 v/v)에 녹였다. 상기 용액을 유리병에 붓고 테플론 캡으로 밀봉하고, 전자레인지(Discover SP, CEM, USA)에서 내부 압력 18bar, 90℃ 및 300W에서 4시간 동안 가열하였다. 해당 용액을 실온에서 식혔다. 이후 샘플을 디에틸에테르로 2회, 무수 메탄올로 3회 세척하였다. 메탄올 용액 교환을 하루에 3번, 3일 동안 수행하였다. 마지막으로 샘플을 진공 하에 2시간 동안 건조시키고, 진공 하에 90℃에서 6시간 동안 가열하여 과잉 용액을 제거하였다.

[0051] **실험예 2: UTSA-16(Zn)의 합성**

[0052] $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$(1.5365g, 7mmol), $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$(1.47g, 7mmol) 및 KOH(1.17g, 21mmol)를 35ml의 용액 혼합물(H_2O:C_2H_5OH = 1:1 v/v)에 녹였다. 용액을 마이크로웨이브 반응기의 유리병에 옮기고 테플론 캡으로 밀봉하였다. 이 반응 혼합물을 마이크로웨이브 오븐(Discover SP, CEM, USA)에서 90℃, 18bar 및 300W 마이크로웨이브 방사 환경에서 4시간 동안 가열한 다음, 실온에서 식혔다. 모체 액과 흰색 침전물을 5000rpm에서 5분간 원심 분리하여 분리하였다. 실험예 1에서와 동일한 세척 및 정제 절차를 통하여 최종 제품을 얻었다.

[0054] **실험예 3: PAN/UTSA-16 섬유 전구체의 제조**

[0055] UTSA-16(Co)의 중량을 0.55g 내지 0.84g 사이에서 각각 다르게 하여 6 ml의 DMF에 혼합하고 1시간 동안 초음파 처리하여 완전히 분산시켰다. 이러한 분산 용액을 교반하면서 PAN 0.36g을 천천히 첨가하고, 60℃에서 4시간 동안 초음파 처리하여 중량비가 다른 PAN과 MOF(UTSA-16(Co)) 전기 방사 용액을 제조하였다. PAN과 MOF(UTSA-16(Zn)) 전기 방사 용액 또한 동일하게 제조하였다. 이하 본 명세서에서 MOF의 기재는 금속 유기 골격체를 의미한다.

[0056] 고전압 전원(UltraVolt BT-GP, Advanced Energy)으로 용액에 전하를 인가하는 전기방사 시스템을 이용하였다. 제조된 용액을 금속 바늘에 연결된 주사기(10 ml)에 채우고, 금속판은 접지 전극에 연결하였다. 다음의 조건(판과 바늘 사이의 거리: 20 cm, 전압: 15.6 kV, 공급 유량: 0.01 ml/min)에서 알루미늄 호일로 싸인 금속판에 섬유를 수집하였다. 전기방사로 제조된 PAN/MOF 섬유포를 용액 교환을 위해 밤새 에탄올에 담그고, 90℃에서 12시간 동안 진공 건조하여 과잉 용액을 제거하였다. PAN과 UTSA-16(Co)의 중량비를 다르게 하여 다양한 샘플을 준비하였다. 제조된 고분자 섬유포에서 UTSA-16(Co)의 함량이 X 중량%인 경우, 이하에서 PAN/UTSA-16(Co)-X%로 표시하였다. 동일하게, PAN/UTSA-16(Zn) 섬유포를 제조하고 섬유포 중 UTSA-16(Zn)의 함량(wt%) X에 따라 PAN/UTSA-16(Zn)-X%로 기재하였다.

[0058] **실험예 4: PAN/UTSA-16 섬유의 시드 성장**

[0059] 전기방사된 PAN/UTSA-16-70% 섬유포를 결정 성장을 위한 전구체로 사용하였다. 성장에는 마이크로파 방사를 이용하였다. $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$(1.245g), $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$(1.050g), KOH(0.840g)를 물과 에탄올의 등량 혼합물 30ml에 10분간 교반하여 혼합하고, PAN/UTSA-16-70% 섬유포를 포함하는 마이크로웨이브 유리 반응기로 옮겼다. 90℃에서 4시간 동안 가열한 후 PAN 섬유에 UTSA-16(Co) 결정이 형성되었다.

[0060] 실온에서 식힌 후, PAN/UTSA-16(Co) 섬유포를 메탄올로 3회 세척하고, 메탄올에 3일 동안 담그면서 메탄올을 매일 새로운 메탄올로 교체하여 용액 교환하였다. 이렇게 제조한 샘플은 PAN/UTSA-16(Co)-1st로 명명하였다. 2차 성장을 위해 상기 과정을 반복하고, 이렇게 제조된 샘플을 PAN/UTSA-16(Co)-2nd로 명명하였다. $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$(1.5365g) $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$(1.47g), KOH(1.17g)의 혼합물을 사용하여 상기 방법을 동일하게 사용, PAN/UTSA-16(Zn)-1st 및 2nd 샘플을 준비하였다.

[0062] 이렇게 상기 실험예를 통해 제조된 PAN/UTSA-16(Co) 및 PAN/UTSA-16(Zn) 다공성 흡착제에 대하여 하기와 같은 분석을 수행하였다.

[0064] 이하의 평가예에서 섬유포의 형태는 1kV/10kV의 가속 전압과 10㎂의 전류에서 전자 스캐닝 현미경(SEM)(Merlin compact, Carl Zeiss, Germany)을 사용하여 조사하였다. 검사 전, 금 스퍼터링으로 샘플을 전처리하여 샘플에 얇은 금박 층을 형성했다. 결정 구조의 무결성은 Cu Kα 방사선의 X선 소스(λ = 1.5406 Å)와 함께 X선 회절계(MiniFlex II, Rigaku, Japan)를 사용해 X선 회절 패턴을 얻어내는 방법으로 조사하였다. 열중량 분석기(TGA, Scinco TGA N1000, USA)를 사용하여 열안정성을 조사하였다.

[0065] 샘플을 분당 50ml의 N_2 가스 유량 하에서 분당 5℃의 가열 속도로 600℃까지 가열하였다. 비표면적 및 기공 부피는 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방정식을 사용하여 계산하였다. 기공 크기 분포는 BELSORP-max II(MicrotracBEL, Japan)를 사용하여 77K에서 N_2 흡착 등온선에 기반한 비국소 밀도 함수 이론(NLDFT, Nonlocal Density Functional Theory)을 사용하여 측정하였다. 각 측정 전에 모든 섬유 샘플을 12시간 동안 진공 하에 100℃에서 가열하여 수분 및 용액 불순물을 제거하였다.

[0067] **평가예 1: 흡착 용량 측정**

[0068] 용적 측정 장치(BELSORP-mini, MicrotracBEL, Japan)를 사용하여 298K 내지 343K 및 0 bar 내지 1 bar에서 PAN/UTSA-16 섬유포의 CO_2와 N_2에 대한 흡착 등온선을 측정하였다. 각 측정 전에 50mg의 샘플을 100℃에서 진공 하에 12시간 동안 비워서 불순물을 제거하였다. 온도는 ±0.01℃의 정밀도로 항온조에 연결된 물 순환 재킷으로 제어하였다. 샘플 홀더의 여유 공간을 측정하기 위한 기준 가스로 헬륨 가스를 사용하였다. PAN/UTSA-16 섬유포의 재활용성은 25℃와 100℃에서 10회의 흡착-탈착을 통해 평가하였다.

[0070] **평가예 2: 습한 공기 및 산성 가스에 대한 안정성**

[0071] PAN/UTSA-16 섬유포의 습한 공기 및 산성 가스 환경에서의 흡착 성능을 조사하기 위하여, 섬유포를 습한 공기와 SO_2 및 NO_2 가스에 노출시키기 전후의 CO_2 용량 및 XRD 회절 패턴을 비교하였다. 샘플을 방에 넣고 2일 동안 상대 습도 80%의 습한 공기에 노출시킨 다음 이어서 2일 동안 NO_2(10ppm)에, 2일 동안 298K에서 SO_2(15ppm)에 노출시켰다.

[0072] pH 3.7 및 45℃에서 $NaHSO_3$ 수용액(500 ㎍/ml)을 사용하여 SO_2 가스(15 ppm)를 생성했다. pH 3.0, 45℃에서 $NaNO_2$ 수용액(800 ㎍/ml)을 사용하여 NO2(10 ppm) 가스를 생성했다. 생성된 SO_2와 NO_2를 각각 분당 200ml 및 100 ml의 공기 흐름이 있는 방으로 보냈다. 포화 염화나트륨 수용액을 사용하여 필요한 상대 습도(80%)를 달성했다. SO_2 및 NO_2 가스의 농도는 Drager 튜브(Drager, Germany)를 사용하여 식별하였다. 각각의 노출 후 샘플은 흡착 용량에 대한 불순물의 영향을 배제하기 위해 진공 하에 100℃에서 12시간 동안 비워졌다.

[0074] 이하에서는 상기 실험예를 통해 제조되고 상기 평가예를 통해 분석한 본 발명의 PAN/UTSA-16(Co) 섬유포 및 PAN/UTSA-16(Zn) 섬유포의 물성에 대하여 설명한다.

[0075] 도 2의 (a)는 UTSA-16(Co) 및 PAN/UTSA-16(Co) 섬유포의 XRD 패턴을 나타낸 것이고, 도 2의 (b) UTSA-16(Zn) 및 PAN/UTSA-16(Zn) 섬유포에 대한 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

[0076] 도 2를 참고로 하면, PAN/UTSA-16(Co) 섬유포의 회절 패턴에서 대부분의 피크가 손상되지 않았으며 PAN 섬유에서 결정질 MOF 층이 성공적으로 성장했음을 확인할 수 있었다. 이는 PAN/UTSA-16(Zn) 섬유포에 대한 XRD 패턴에 대하여도 동일하다.

[0077] 또한, 도 2를 참고로 하면, 피크의 강도는 고분자 섬유포 중 UTSA-16 함량이 60%에서 70%로 증가함에 따라 증가하였고, 마이크로파에 의해 시드 성장이 일어난 이후에 강도가 더 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0078] 도 3은 MOF의 중량비와 시드 성장 정도가 다른 각각의 PAN/UTSA-16 섬유포에 대한 SEM 이미지이다. 도 3을 참고로 하면 부직포 섬유는 무배향되고 균일한 직경으로 응집되었다. 도 3에 도시된 바와 같이, PAN/UTSA-16(Co)의 섬유의 직경은 MOF 함량이 60%일때는 0.18㎛이었고, MOF의 함량이 70%로 증가하는 경우 0.29㎛로 증가하였다.

PAN/UTSA-16(Zn) 섬유에서도 MOF 함량이 60% 에서 70%로 증가하자, 섬유 두께가 0.23 μm에서 0.46 μm로 유사하게 증가하였다. 평균 값을 구하기 위해 ImageJ 소프트웨어(NIH, USA)를 사용하여 섬유 직경을 추정했다(n = 10).

[0079] 본 실시예에 따른 제조 방법에서, 고분자 섬유포에 함침된 MOF 입자가 결정화를 위한 핵형성 시드를 제공하였고, 마이크로파 방사에 의해 PAN/UTSA-16 전기방사 섬유에 결정이 형성되었다. 첫 번째와 두 번째 시드 성장 과정 후에 UTSA-16(Co)와 UTSA-16(Zn)의 다각형 모양 MOF가 성장하여 PAN/UTSA-16(Co) 및 PAN/UTSA-16(Zn) 섬유포의 두께가 증가하였다. 또한 UTSA-16(Co) 및 UTSA-16(Zn) 결정이 PAN 섬유 내에서 균일하게 형성되었다. 이렇게 PAN 섬유에 MOF 입자가 존재하는 경우, UTSA-16에 대한 결정화 시드가 제공되는 바 CO_2 포집 성능이 크게 향상될 수 있다.

[0080] 도 4는 PAN/UTSA-16(Co) 및 PAN/UTSA-16(Zn) 섬유포의 N_2 흡착 등온선을 도시하였다. 도 4는 77K에서 (a) PAN/UTSA-16(Co) 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn)의 질소 흡착 등온선을 도시한 것이다. 이러한 질소 흡착 등온선은 UTSA-16의 미세 기공으로 인해 유형 I 패턴을 나타낸다.

[0081] 표 1은 각각의 PAN/UTSA-16(Co) 및 PAN/UTSA-16(Zn)에 대하여 표면적 및 기공 부피를 도시한 것이다. 표 1을 참고로 하면, 1차 및 2차 성장 과정에서 MOF의 표면적과 기공 부피가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 표 1을 참고로 하면, MOF 함량이 60%에서 70%로 증가함에 따라 PAN/UTSA-16(Co) 섬유의 표면적은 258.37에서 366.39 m^2/g으로, 기공 부피는 0.163에서 0.228 cm^3/g으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

표 1

[0082]

Sample name	BET surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)
PAN/USTA-16(Co)-60%	258.37	0.163
PAN/USTA-16(Co)-65%	311.85	0.159
PAN/USTA-16(Co)-70%	366.39	0.228
PAN/USTA-16(Co)-1st	535.01	0.326
PAN/USTA-16(Co)-2nd	641.55	0.335
PAN/USTA-16(Zn)-60%	217.49	0.273
PAN/USTA-16(Zn)-65%	248.03	0.312
PAN/USTA-16(Zn)-70%	309.95	0.473
PAN/USTA-16(Zn)-1st	444.30	0.644
PAN/USTA-16(Zn)-2nd	567.21	0.697

[0083] 표 1을 참고로 하면, PAN/UTSA-16(Co) 섬유포가 PAN/UTSA-16(Zn) 섬유포보다 더 높은 표면적과 기공 부피를 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한, PAN/UTSA-16(Co) 및 PAN/UTSA-16(Zn)의 표면적은 MOF 함량이 증가함에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0084] 도 5는 PAN/UTSA-16(Co) 및 PAN/UTSA-16(Zn) 섬유포의 기공 크기 분포를 도시한 것이다. 도 5의 (a)는 77K에서 PAN/UTSA-16(Co)의 기공 크기 분포이고, 도 5의 (b)는 77K에서 PAN/UTSA-16(Co)의 기공 크기 분포이다. 기공 크기 분포 측정을 위해 비국소 밀도 함수 이론(NLDFT, Non-Local Density Functional Theory)을 사용하였다. 도 5를 참고로 하면, PAN/UTSA-16(Co) 및 PAN/UTSA-16(Zn) 섬유포는 각각 0.4nm 내지 1.5nm 및 0.4nm 내지 1.8nm 범위의 미세 기공을 포함함을 확인할 수 있었다.

[0085] 도 6은 (a) PAN/UTSA-16(Co) 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn) 섬유의 열 열화를 나타낸 것이다. 도 6을 참고로 하면, PAN 단독 섬유를 제외하고 UTSA-16을 포함하는 대부분의 섬유 샘플은 UTSA-16의 기공에 있는 흡착된 물 분자의 기화로 인해 100℃ 내지 160℃에서 최대 15% 중량 손실을 나타내었다. PAN/UTSA-16 60%와 70%의 경우 250℃ 내지 400℃에서 두 가지 다른 감소 단계가 확인되었다. 또한, PAN/UTSA-16(Zn) 섬유는 결정 성장 후 하나의 광범위한 감소가 일어남을 확인할 수 있었다. 도 6을 참고로 하면, PAN/UTSA-16(Co) 및 PAN/UTSA-16(Zn) 섬유에서 1차 결정화 샘플 및 2차 결정화 샘플 사이의 열 안정성에 있어서 차이점은 관찰되지 않았다.

[0086] 도 7은 298K에서 (a) PAN/UTSA-16(Co) 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn) 섬유의 CO_2 흡착 등온선을 나타낸 것이다. 도 7을 참고로 하면 PAN/UTSA-16(Co) 및 PAN/UTSA-16(Zn) 모두에 대해 MOF 함량이 증가함에 따라 CO_2 흡착 능력이 증가하였다.

[0087] 도 8은 298K에서 (a) PAN/UTSA-16(Co) 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn) 섬유포의 N_2 흡착 등온선을 나타낸 것이다. 도 8을 참고로 하면, PAN/UTSA-16(Co) 및 PAN/UTSA-16(Zn) 섬유포 모두 MOF 함량 증가시 N_2 흡착이 증가하였다. 다만, PAN/UTSA-16(Zn)이 PAN/UTSA-16(Co)에 비해 N_2 흡착 증가량이 작았고, 이를 통해 PAN/UTSA-16(Co)에 비해 PAN/UTSA-16(Zn)가 CO_2/N_2 흡착 선택도에서의 이점을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0088] 도 9는 온도에 따른 (a) PAN/UTSA-16(Co)-2nd 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn)-2nd 나노 섬유의 CO_2 흡착 용량을 도시한 것이다. 도 9를 참고로 하면 온도가 298K에서 343K로 증가함에 따라 두 섬유의 CO_2 포집 용량이 점차 감소하였다. 이는 물리적 흡착의 발열 과정으로 인한 것으로, 온도 증가에 따라 용량이 감소하였다.

[0089] 도 10은 298K에서 (a) PAN/UTSA-16(Co) 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn) 섬유포의 CO_2/N_2 흡착 선택도를 도시한 것이다. 도 10에서 흡착 선택도는 0.15bar에서의 CO_2 흡착 용향에 대한 0.85bar에서의 N_2 흡착 용량의 비율로 정의된다. 도 10을 참고로 하면, PAN/UTSA-16(Co)의 경우 MOF 함량이 87에서 96으로 증가함에 따라 흡착 선택도가 따라 94에서 107로 증가하였다.

[0090] 마이크로파 방사 하에서 결정 성장 후에 흡착 선택도가 상당한 증가함을 확인할 수 있었다. 2차 성장 과정 후의 PAN/UTSA-16(Co)은 고분자 섬유를 포함하지 않는 UTSA-16(Co) 분말(104)보다 훨씬 더 높은 선택도(113)를 나타내는데, 이는 분산된 MOF의 기공에 대하여 CO_2 분자의 접근이 용이하기 때문이다. 유사하게 2차 성장 과정 후에, PAN/UTSA-16(Zn)은 고분자 섬유를 포함하지 않는 UTSA-16(Zn) 분말(118)보다 더 높은 선택도(128)를 나타냈다.

[0091] 도 11은 온도를 다르게 하여 (a) PAN/UTSA-16(Co)-2nd 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn)-2nd 섬유의 CO_2/N_2 선택도를 도시한 것이다. 도 11을 참고로 하면 온도가 증가함에 따라 선택도는 PAN/UTSA-16(Co)와 PAN/UTSA-16(Zn) 섬유 모두 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 여전히 60 이상의 높은 값을 나타냈다. 이는 298K에서 MOF-74(Ni)(32), 273K에서 UiO-66(25), 298K에서 PAN/MIL-101(Cr)(14)와 같은 다른 MOF들의 선택도보다 높은 수치이다.

[0092] 도 12는 298K와 1bar 환경에서 습한 공기와 NO_2, SO_2 가스에 노출되기 전후의 (a) PAN/UTSA-16(Co)-2nd 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn)-2nd 섬유의 CO_2 흡착 용량을 나타낸 것이다. PAN/UTSA-16(Co)-2nd와 PAN/UTSA-16(Zn)-2nd 섬유를 2일 동안 상대 습도 80%의 습한 공기, NO_2(10ppm) 및 SO_2(15ppm)에 개별적으로 노출시켰다. 도 12를 참고로 하면 습한 공기와 NO_2에 노출된 후에도 CO_2 용량에는 변화가 없었고, 습한 공기와 NO_2에 대해 우수한 안정성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0093] 도 13은 298K에서 습한 공기, NO_2, SO_2 가스에 노출되기 전후의 (a) PAN/UTSA-16(Co)-2nd 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn)-2nd 섬유의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 13을 참고로 하면 습한 공기와 NO_2에 노출된 후 피크 강도에서 눈에 띄는 감소를 보이지 않았고, SO_2에 노출된 후 피크 강도가 약간 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[0094] 도 14는 습한 공기, NO_2, SO_2 가스에 노출 전후로의 (a) PAN/UTSA-16(Co)-2nd 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn)-2nd 섬유포에 대한 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 습한 공기와 NO_2에 노출된 후 FTIR 스펙트럼에는 변화가 없었다. 다만 SO_2 노출 후 630cm^{-1}에서 새로운 피크가 관찰되었으며, 이는 SO_2 노출 후의 두 샘플 모두에 대한 S-O 신축 진동에 기인한다.

[0095] 도 15는 (a)PAN/UTSA-16(Co)-2nd 섬유와 (b)PAN/UTSA-16(Zn)-2nd 섬유의 298K, 393K에서의 CO_2 흡착-탈착 주기를 도시한 것이다. 도 15는 PAN/UTSA-16(Co)와 PAN/UTSA-16(Zn) 2차 성장에 대해 298K와 393K에서 10회 사이클의 온도 변화와 함께, CO_2 포집 용량을 측정하여 주기 성능을 평가하였다. 각 사이클 후, 샘플을 4시간 동안 진공 하에 393K에서 비웠다. 10번의 흡착-탈착 사이클 후에 두 섬유포 모두에서 눈에 띄는 변화가 관찰되지 않았으며, 이는 온도가 변화하는 흡착 과정에서 일관된 성능을 나타냄을 확인할 수 있었다. 경제적인 관점에서 흡착 과정의 주기 안정성은 CO_2 포집 비용에 큰 영향을 미친다. 이에, 본 실시예에 따른 고분자 섬유포가 경제성을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0096] 도 16은 각 주기에서 12시간 동안 습한 공기, SO_2, NO_2에 노출된 후 (a) PAN/UTSA-16(Co)-2nd 섬유와 (b) PAN/UTSA-16(Zn)-2nd 섬유의 298K에서의 CO_2 흡착 용량을 나타낸 것이다. 이때 샘플은 12시간 동안 습한 공기에서 SO_2(15ppm) 및 NO_2(10ppm)에 노출되었다. 노출 후, 샘플은 용량을 측정하기 전에 12시간 동안 100℃에서 진공 상태 하에 비워졌다. 그 결과 각 사이클 후에 CO_2 흡착 용량이 점진적으로 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 SO_2의 비가역적 흡착에 의한 내부 표면의 SO_2 폐색 현상과 관련이 있을 수 있다.

[0097] 도 17은 (a) PAN/UTSA-16(Co)-2nd 및 (b) PAN/UTSA-16(Zn)-2nd 섬유의 298K 및 1bar에서 초음파 처리 전후의 CO_2 흡착 용량을 도시한 것이다. 도 17은 PAN/UTSA-16(Co)-2nd와 PAN/UTSA-16(Zn)-2nd 섬유의 기계적 내구성을 조사하기 위한 것으로, 섬유 샘플을 메탄올에서 1분 동안 초음파 처리하였다. PAN/UTSA-16(Co)-2nd(100.2 mg 내지 95.5 mg)와 PAN/UTSA-16(Zn)-2nd(100.8 mg 내지 98.3 mg)의 경우 각각 4.7% 및 2.5%의 중량 손실이 있었으며, 이로 인해 CO_2 흡착 용량이 12% 내지 13% 감소하였으나, 그 감소폭이 크지 않음을 확인할 수 있었다.

[0098] 결론하면, 본 발명은 우수한 CO_2 흡착 능력과 높은 CO_2/N_2 선택도를 가지며, 사용 환경에서 안정성이 개선된 고분자 섬유포 및 이의 제조 방법을 제공할 수 있다.

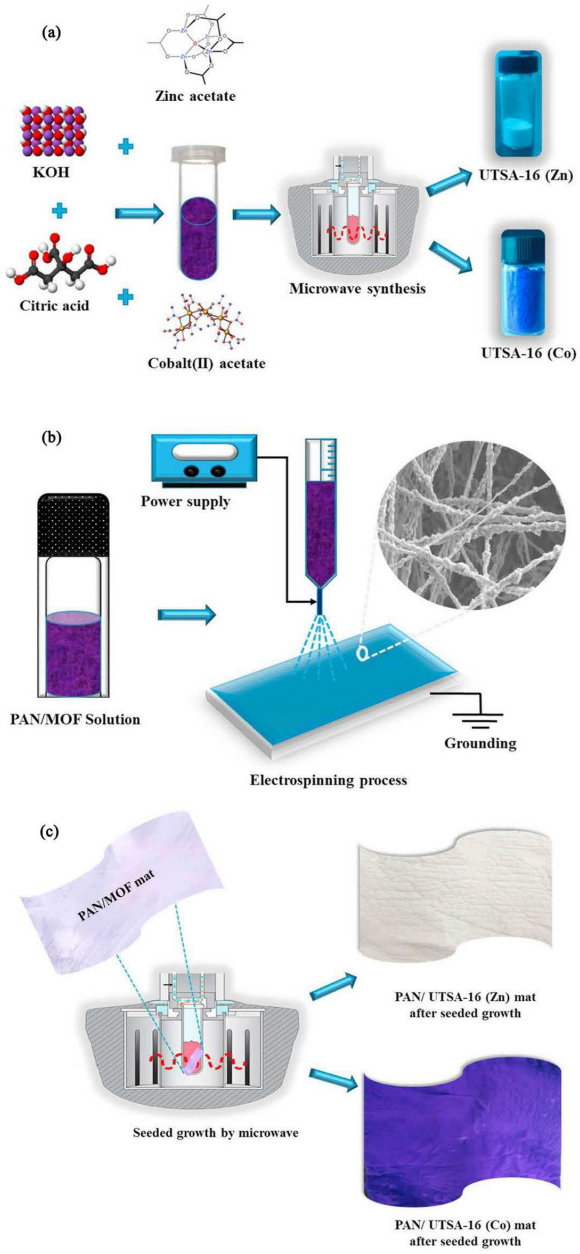
[0099] 이상과 같이 본 실시예에 따른 고분자 섬유포는 전기 방사에 의한 섬유포 형성 및 마이크로파를 사용한 금속 유기 골격체 결정 성장의 과정을 통해 제조될 수 있다. 이렇게 제조된 고분자 섬유포는 고분자 섬유포에 결정 성장된 금속 유기 골격체를 포함하고, 이러한 금속 유기 골격체에 의해 이산화탄소가 잘 포집된다. 따라서 본 실시예에 따른 고분자 섬유포는 우수한 CO_2 흡착 능력과 높은 CO_2/N_2 선택도를 가지며, 사용 환경에서 안정성이 개선되었다.

[0100] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.

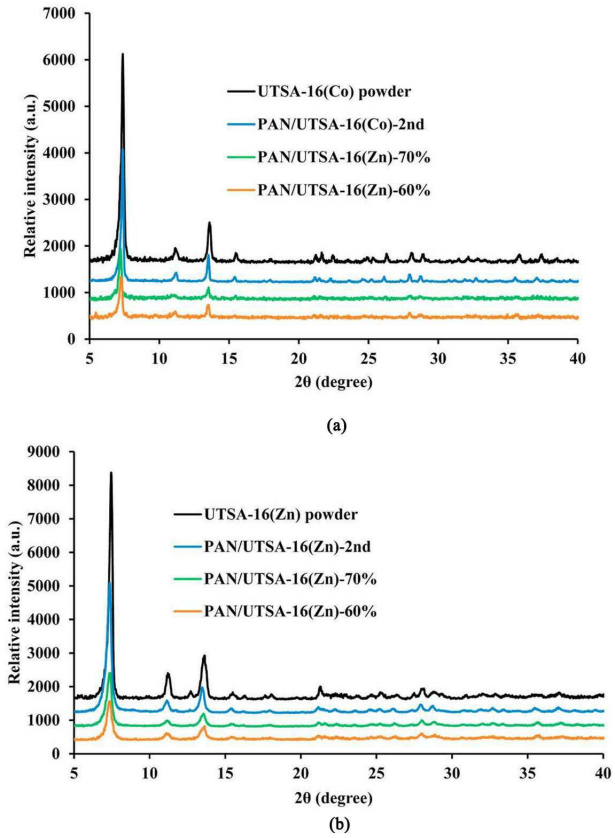
[0101] 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

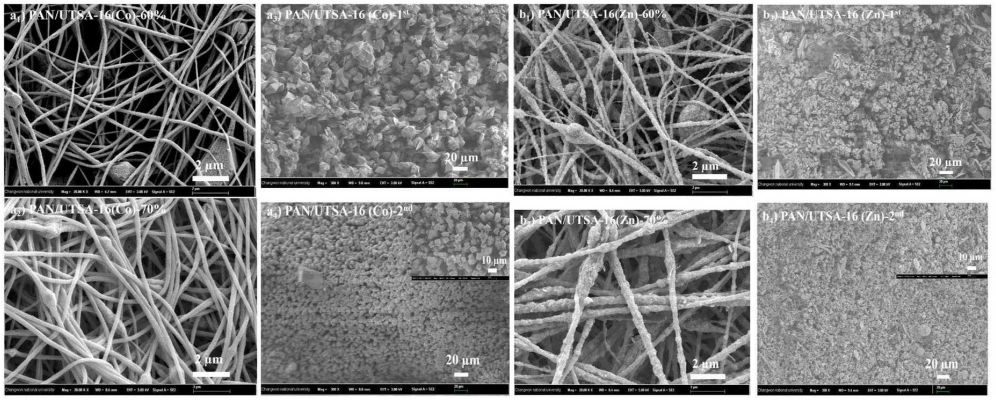
도면1


(a)
Zinc acetate
KOH
Citric acid
Cobalt(II) acetate
Microwave synthesis
UTSA-16 (Zn)
UTSA-16 (Co)
(b)
Power supply
PAN/MOF Solution
Grounding
Electrospinning process
(c)
PAN/MOF mat
Seeded growth by microwave
PAN/ UTSA-16 (Zn) mat
after seeded growth
PAN/ UTSA-16 (Co) mat
after seeded growth

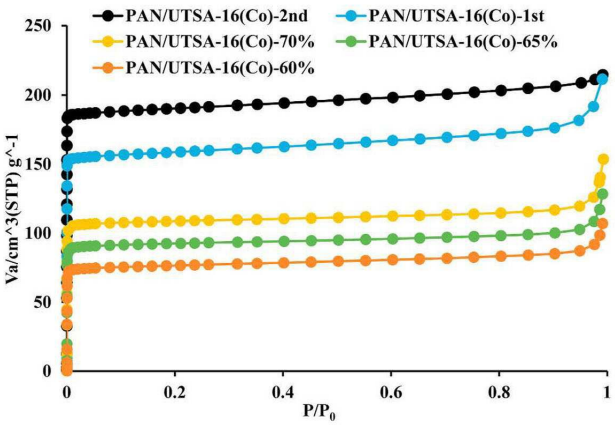
도면2

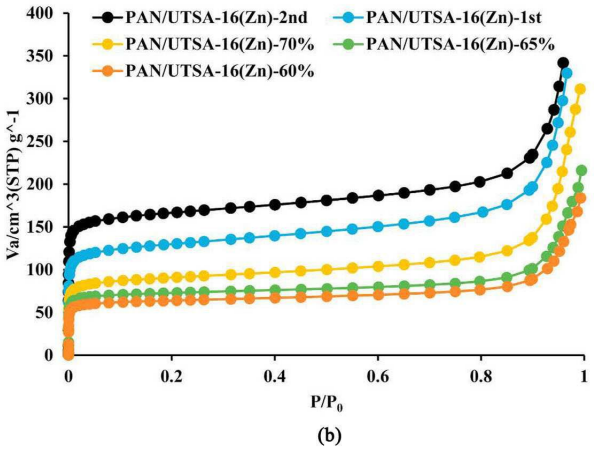

Relative intensity (a.u.)
2θ (degree)
UTSA-16(Co) powder
PAN/UTSA-16(Co)-2nd
PAN/UTSA-16(Zn)-70%
PAN/UTSA-16(Zn)-60%
(a)
Relative intensity (a.u.)
2θ (degree)
UTSA-16(Zn) powder
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd
PAN/UTSA-16(Zn)-70%
PAN/UTSA-16(Zn)-60%
(b)

도면3

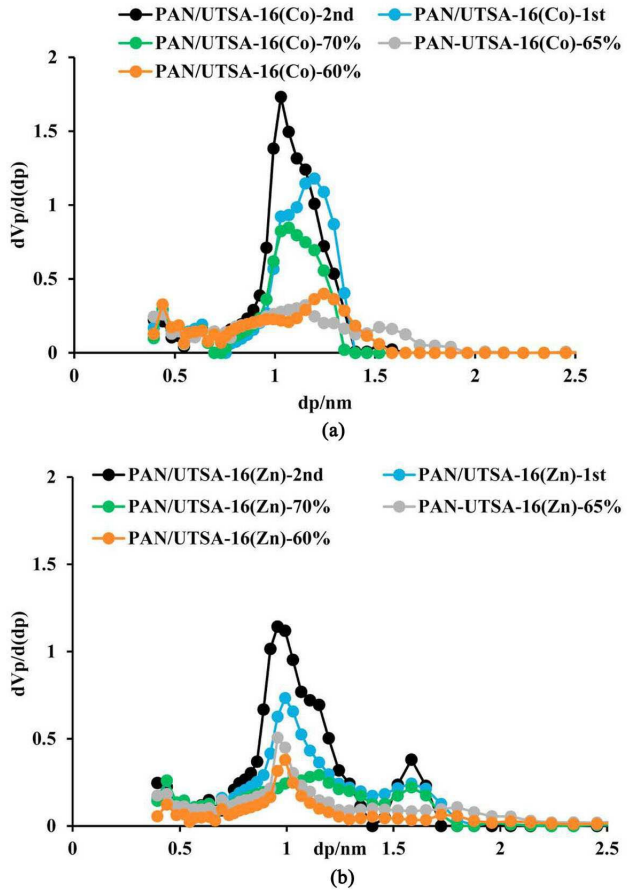

2 μm
20 μm
10 μm

도면4

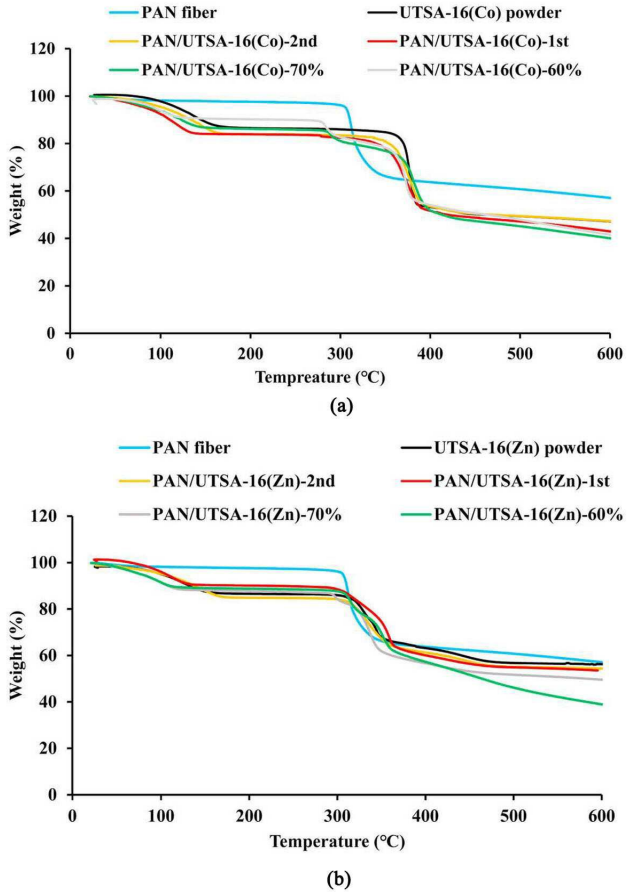

PAN/UTSA-16(Co)-2nd
PAN/UTSA-16(Co)-1st
PAN/UTSA-16(Co)-70%
PAN/UTSA-16(Co)-65%
PAN/UTSA-16(Co)-60%
Va/cm^3(STP) g^-1
P/P0
(a)


PAN/UTSA-16(Zn)-2nd
PAN/UTSA-16(Zn)-1st
PAN/UTSA-16(Zn)-70%
PAN/UTSA-16(Zn)-65%
PAN/UTSA-16(Zn)-60%
Va/cm^3(STP) g^-1
P/P0
(b)

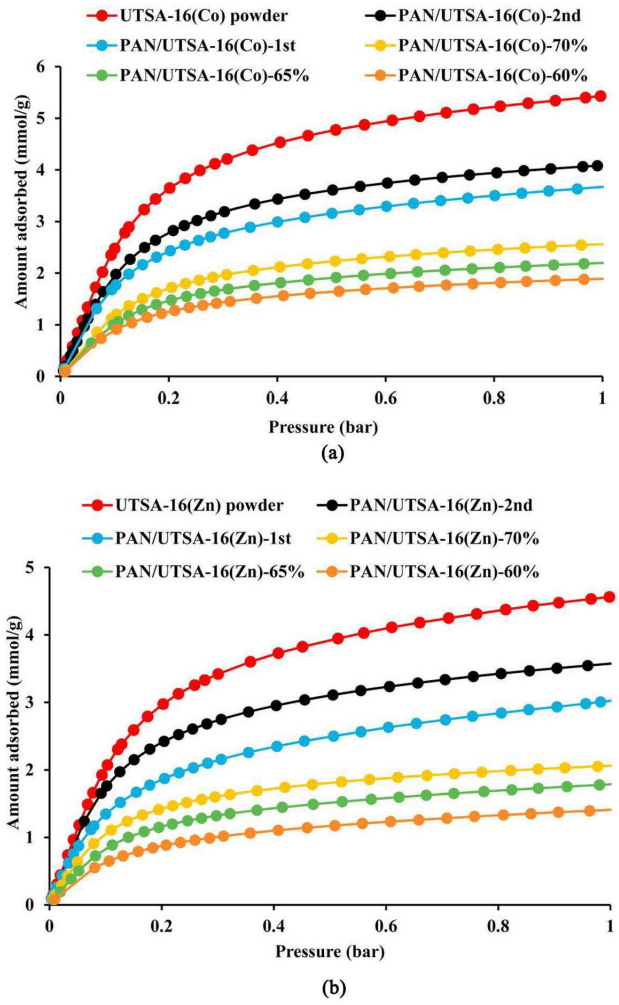
도면5


PAN/UTSA-16(Co)-2nd
PAN/UTSA-16(Co)-1st
PAN/UTSA-16(Co)-70%
PAN-UTSA-16(Co)-65%
PAN/UTSA-16(Co)-60%
dVp/d(dp)
dp/nm
(a)
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd
PAN/UTSA-16(Zn)-1st
PAN/UTSA-16(Zn)-70%
PAN-UTSA-16(Zn)-65%
PAN/UTSA-16(Zn)-60%
dVp/d(dp)
dp/nm
(b)

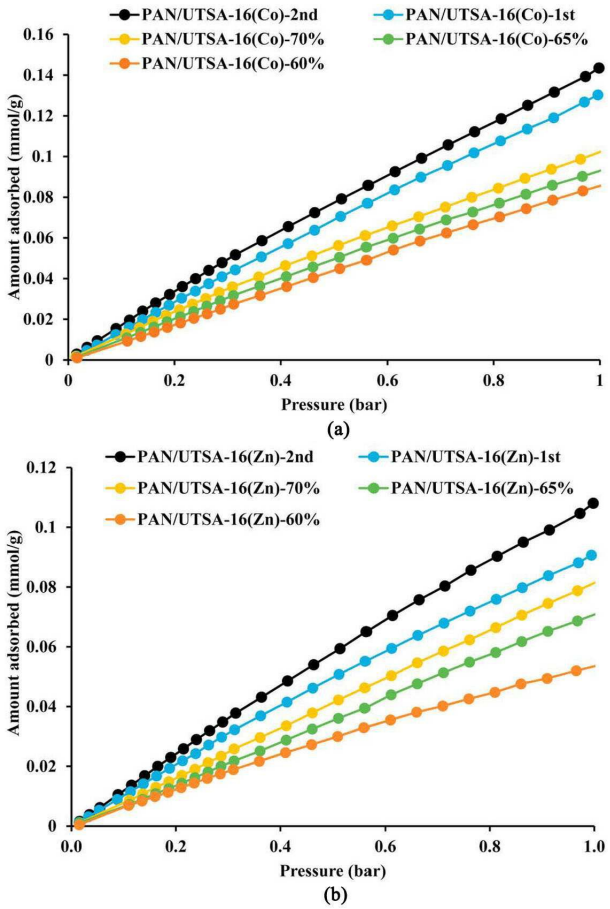
도면6


PAN fiber
UTSA-16(Co) powder
PAN/UTSA-16(Co)-2nd
PAN/UTSA-16(Co)-1st
PAN/UTSA-16(Co)-70%
PAN/UTSA-16(Co)-60%
Weight (%)
Tempreature (°C)
(a)
PAN fiber
UTSA-16(Zn) powder
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd
PAN/UTSA-16(Zn)-1st
PAN/UTSA-16(Zn)-70%
PAN/UTSA-16(Zn)-60%
Weight (%)
Temperature (°C)
(b)

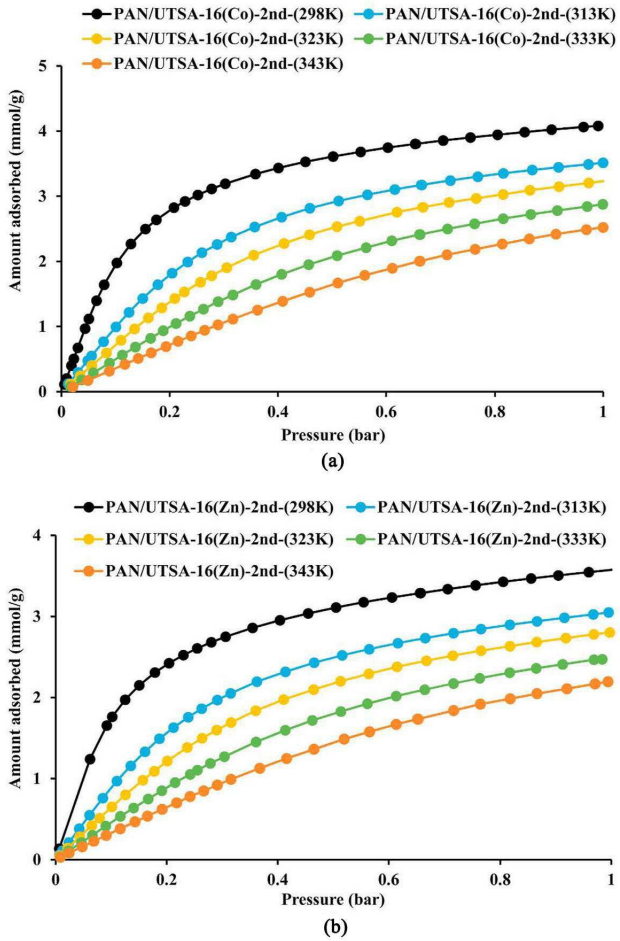
도면7


UTSA-16(Co) powder
PAN/UTSA-16(Co)-2nd
PAN/UTSA-16(Co)-1st
PAN/UTSA-16(Co)-70%
PAN/UTSA-16(Co)-65%
PAN/UTSA-16(Co)-60%
Amount adsorbed (mmol/g)
Pressure (bar)
(a)
UTSA-16(Zn) powder
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd
PAN/UTSA-16(Zn)-1st
PAN/UTSA-16(Zn)-70%
PAN/UTSA-16(Zn)-65%
PAN/UTSA-16(Zn)-60%
Amount adsorbed (mmol/g)
Pressure (bar)
(b)

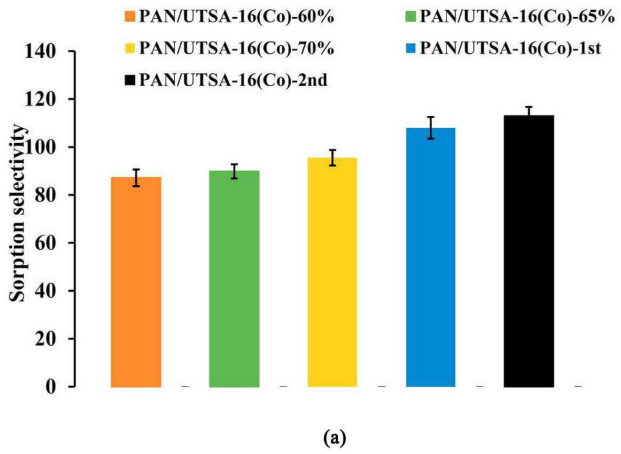
도면8


PAN/UTSA-16(Co)-2nd
PAN/UTSA-16(Co)-1st
PAN/UTSA-16(Co)-70%
PAN/UTSA-16(Co)-65%
PAN/UTSA-16(Co)-60%
Amount adsorbed (mmol/g)
Pressure (bar)
(a)
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd
PAN/UTSA-16(Zn)-1st
PAN/UTSA-16(Zn)-70%
PAN/UTSA-16(Zn)-65%
PAN/UTSA-16(Zn)-60%
Amount adsorbed (mmol/g)
Pressure (bar)
(b)

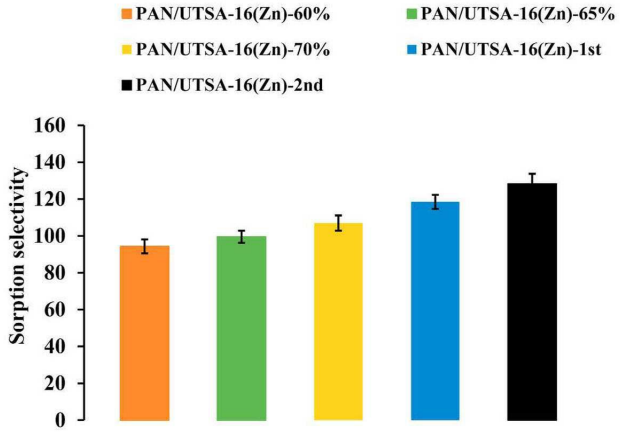
도면9


PAN/UTSA-16(Co)-2nd-(298K)
PAN/UTSA-16(Co)-2nd-(313K)
PAN/UTSA-16(Co)-2nd-(323K)
PAN/UTSA-16(Co)-2nd-(333K)
PAN/UTSA-16(Co)-2nd-(343K)
Amount adsorbed (mmol/g)
Pressure (bar)
(a)
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-(298K)
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-(313K)
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-(323K)
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-(333K)
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-(343K)
Amount adsorbed (mmol/g)
Pressure (bar)
(b)

도면10

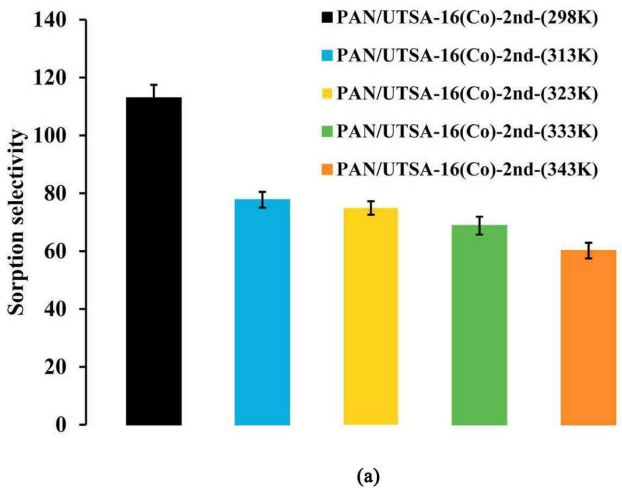

PAN/UTSA-16(Co)-60%
PAN/UTSA-16(Co)-65%
PAN/UTSA-16(Co)-70%
PAN/UTSA-16(Co)-1st
PAN/UTSA-16(Co)-2nd
Sorption selectivity
140
120
100
80
60
40
20
0

(a)

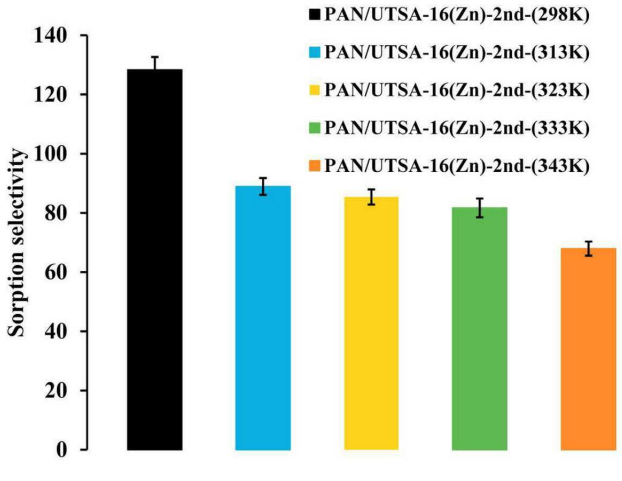

PAN/UTSA-16(Zn)-60%
PAN/UTSA-16(Zn)-65%
PAN/UTSA-16(Zn)-70%
PAN/UTSA-16(Zn)-1st
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd
Sorption selectivity
160
140
120
100
80
60
40
20
0

(b)

도면11

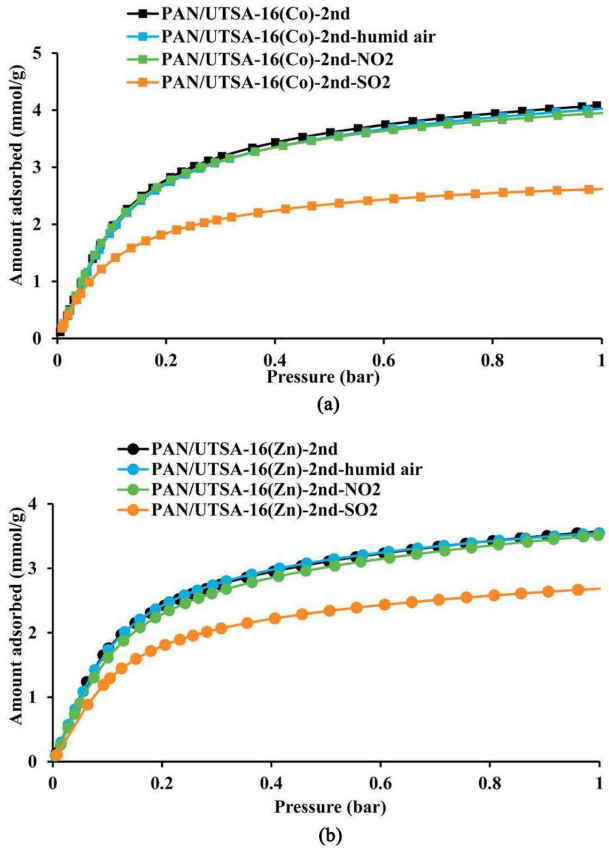

PAN/UTSA-16(Co)-2nd-(298K)
PAN/UTSA-16(Co)-2nd-(313K)
PAN/UTSA-16(Co)-2nd-(323K)
PAN/UTSA-16(Co)-2nd-(333K)
PAN/UTSA-16(Co)-2nd-(343K)
Sorption selectivity
140
120
100
80
60
40
20
0

(a)

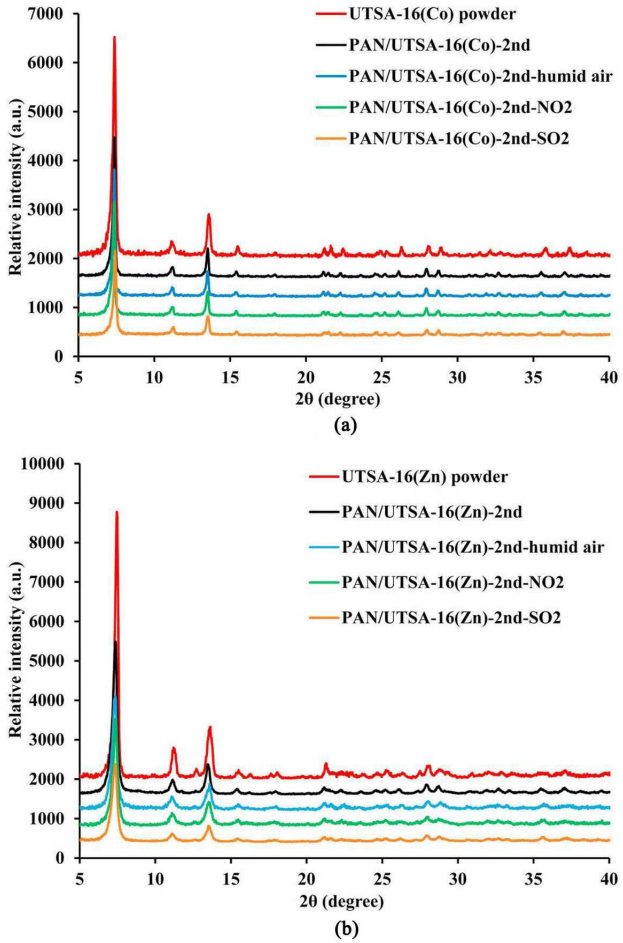

PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-(298K)
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-(313K)
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-(323K)
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-(333K)
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-(343K)
Sorption selectivity
140
120
100
80
60
40
20
0

(b)

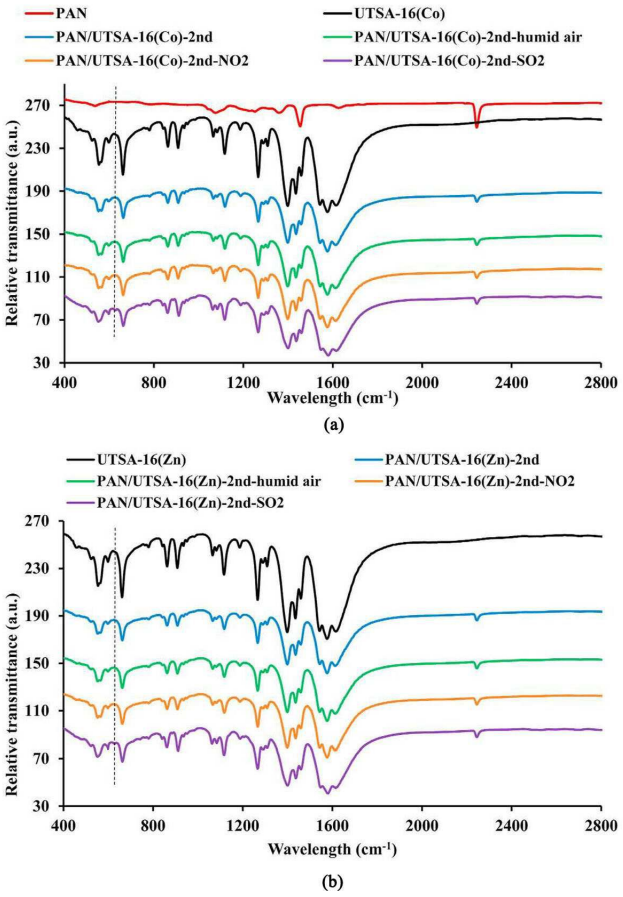
도면12


PAN/UTSA-16(Co)-2nd
PAN/UTSA-16(Co)-2nd-humid air
PAN/UTSA-16(Co)-2nd-NO2
PAN/UTSA-16(Co)-2nd-SO2
Amount adsorbed (mmol/g)
Pressure (bar)
(a)
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-humid air
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-NO2
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-SO2
Amount adsorbed (mmol/g)
Pressure (bar)
(b)

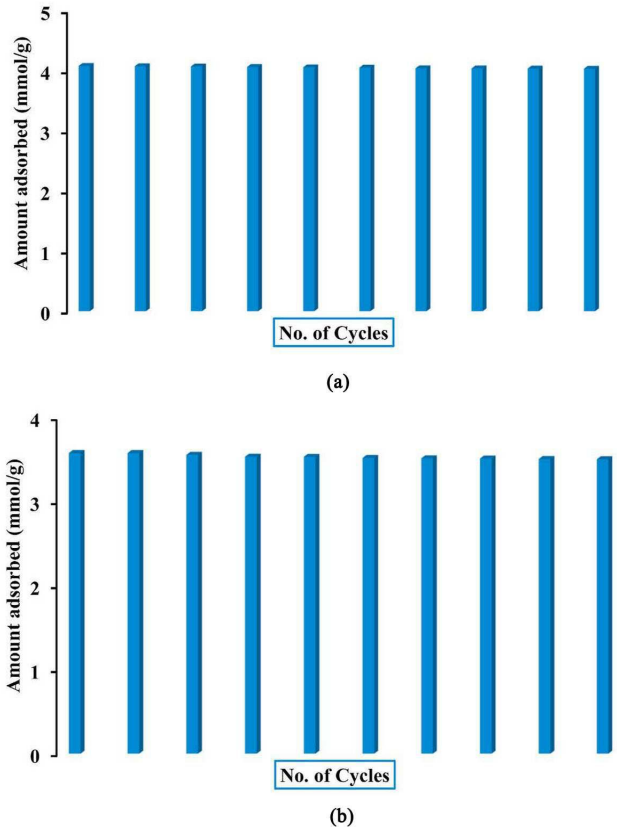
도면13


UTSA-16(Co) powder
PAN/UTSA-16(Co)-2nd
PAN/UTSA-16(Co)-2nd-humid air
PAN/UTSA-16(Co)-2nd-NO2
PAN/UTSA-16(Co)-2nd-SO2
Relative intensity (a.u.)
2θ (degree)
(a)
UTSA-16(Zn) powder
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-humid air
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-NO2
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-SO2
Relative intensity (a.u.)
2θ (degree)
(b)

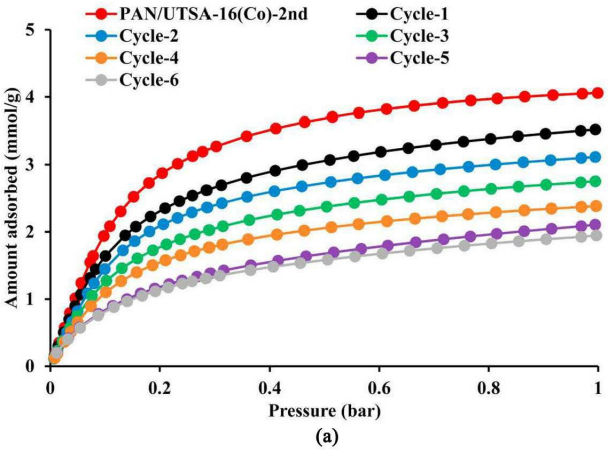
도면14


PAN
UTSA-16(Co)
PAN/UTSA-16(Co)-2nd
PAN/UTSA-16(Co)-2nd-humid air
PAN/UTSA-16(Co)-2nd-NO2
PAN/UTSA-16(Co)-2nd-SO2
Relative transmittance (a.u.)
Wavelength (cm-1)
(a)
UTSA-16(Zn)
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-humid air
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-NO2
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-SO2
Relative transmittance (a.u.)
Wavelength (cm-1)
(b)

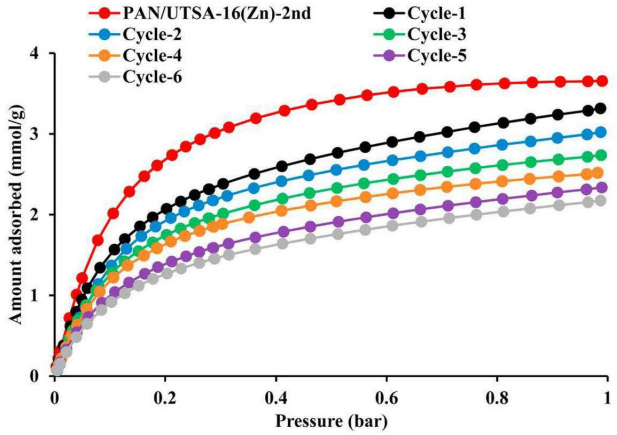
도면15


Amount adsorbed (mmol/g)
5
4
3
2
1
0
No. of Cycles
(a)
Amount adsorbed (mmol/g)
4
3
2
1
0
No. of Cycles
(b)

도면16

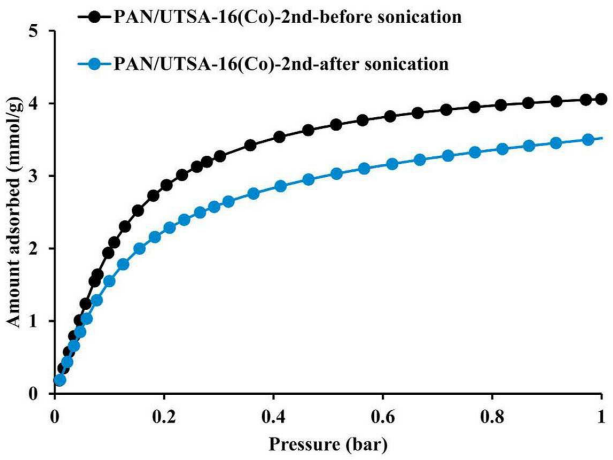

PAN/UTSA-16(Co)-2nd
Cycle-1
Cycle-2
Cycle-3
Cycle-4
Cycle-5
Cycle-6
Amount adsorbed (mmol/g)
Pressure (bar)
0
1
2
3
4
5
0.2
0.4
0.6
0.8
1

(a)

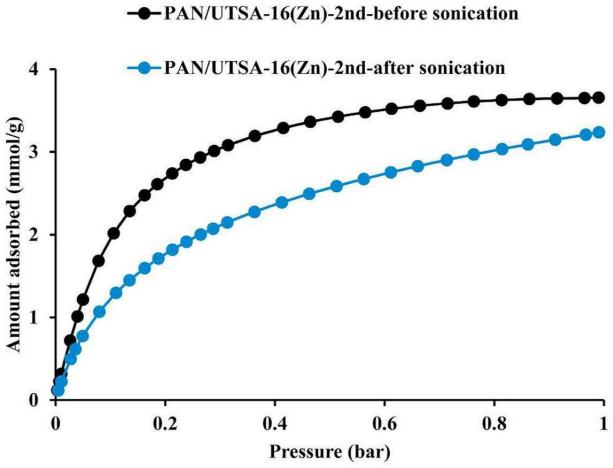

PAN/UTSA-16(Zn)-2nd
Cycle-1
Cycle-2
Cycle-3
Cycle-4
Cycle-5
Cycle-6
Amount adsorbed (mmol/g)
Pressure (bar)
0
1
2
3
4
0.2
0.4
0.6
0.8
1

(b)

도면17


PAN/UTSA-16(Co)-2nd-before sonication
PAN/UTSA-16(Co)-2nd-after sonication
Amount adsorbed (mmol/g)
Pressure (bar)
0
1
2
3
4
5
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1

(a)


PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-before sonication
PAN/UTSA-16(Zn)-2nd-after sonication
Amount adsorbed (mmol/g)
Pressure (bar)
0
1
2
3
4
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1

(b)