

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0130198

(43) 공개일자 2024년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/32 (2006.01) B01J 20/22 (2006.01)

B01J 20/24 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/3208 (2013.01)

B01J 20/223 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0022841

(22) 출원일자 2023년02월21일

심사청구일자 2023년02월21일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

유정목

경기도 용인시 수지구 성북1로164번길 20, 105동 703호(성북동, 버들치마을 성북자이1차)

전영호

서울특별시 강북구 한천로159길 8, 104동 404호
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김연권

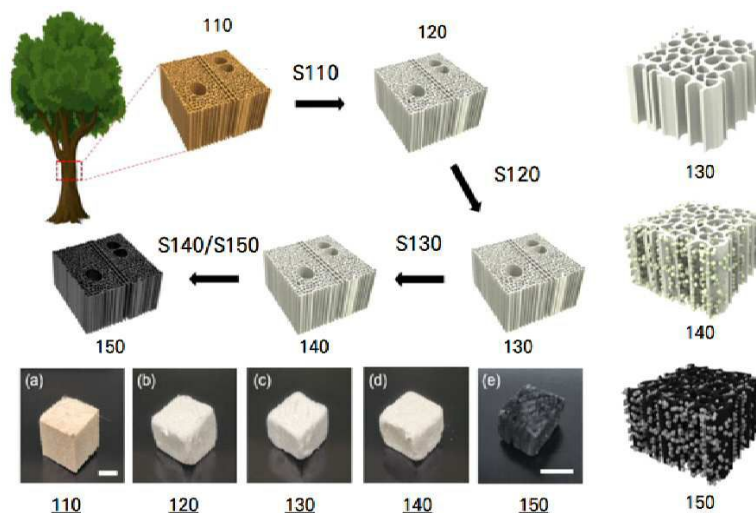
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 에어로겔 흡착제의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 에어로겔 흡착제

(57) 요약

본 발명은 에어로겔 흡착제의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 에어로겔 흡착제를 개시한다. 본 발명은 목재를 탈리그닌(delignification) 처리하여 탈리그닌된 목재 셀룰로오스 구조체를 제조하는 단계; 상기 탈리그닌된 목재 셀룰로오스 구조체를 템포(TEMPO; 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) 산화 처리하여 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체를 제조하는 단계; 상기 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체에 금속 유기 구조체(MOF; metal organic framework)를 합성하여 다공성 에어로겔을 제조하는 단계; 상기 다공성 에어로겔을 탄화시켜 탄화 에어로겔을 제조하는 단계; 및 상기 탄화된 다공성 에어로겔을 활성화시켜 탄화/활성화 에어로겔을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/24 (2013.01)

B01J 20/28054 (2013.01)

B01J 20/3078 (2013.01)

B01J 20/3217 (2013.01)

(72) 발명자

이수지

경기도 수원시 영통구 반달로 72, 103호(영통동)

이강윤

경기도 수원시 영통구 매영로415번길 42-22, 504호
(영통동)

권구민

경기도 용인시 기흥구 예현로 15, 102동 103호(서천동, 서그내마을에스케이아파트)

고영상

경기도 용인시 기흥구 서천동로43번길 11-11, 204호(서천동)

명세서

청구범위

청구항 1

목재를 탈리그닌(delignification) 처리하여 탈리그닌된 목재 셀룰로오스 구조체를 제조하는 단계;

상기 탈리그닌된 목재 셀룰로오스 구조체를 템포(TEMPO; 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) 산화 처리하여 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체를 제조하는 단계;

상기 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체에 금속 유기 구조체(MOF; metal organic framework)를 합성하여 다공성 에어로겔을 제조하는 단계;

상기 다공성 에어로겔을 탄화시켜 탄화 에어로겔을 제조하는 단계; 및

상기 탄화된 다공성 에어로겔을 활성화시켜 탄화/활성화 에어로겔을 제조하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 에어로겔 흡착제의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 목재를 탈리그닌 처리하는 단계는,

2% 내지 8% 농도의 탈리그닌 처리액을 이용하여 진행되는 것을 특징으로 하는 에어로겔 흡착제의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체를 제조하는 단계는,

상기 템포 산화 처리에 의해 상기 탈리그닌 처리된 목재 셀룰로오스 구조체에 카르복실기가 치환되는 것을 특징으로 하는 에어로겔 흡착제의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 에어로겔을 제조하는 단계는,

상기 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체, 금속 전구체 용액 및 유기 전구체 용액을 이용한 감압 함침 공정을 통해 진행되는 것을 특징으로 하는 에어로겔 흡착제의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 금속 전구체 용액과 상기 유기 전구체 용액의 몰비는 1: 1 내지 1: 70 인 것을 특징으로 하는 에어로겔 흡착제의 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 금속 유기 구조체에 포함되는 금속은 구리(Cu), 아연(Zn), 철(Fe), 니켈(Ni), 지르코늄(Zr), 크롬(Cr), 스칸듐(Sc), 코발트(Co), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 바나듐(V), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 인듐(In), 이트륨(Y), 나이오븀(Nb), 몰리브데넘(Mo), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag) 및 카드뮴(Cd) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 에어로겔 흡착제의 제조 방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 금속 유기 구조체에 포함되는 유기 리간드는 1,4-벤젠디카르복실산(1,4-benzenedicarboxylic acid; BDC), 이소프탈산(isophthalic acid), 1,3,5-벤젠트리카르복실산(1,3,5-benzenetricarboxylic acid; BTC), 2,5-디히드록시테레프탈산(2,5-dihydroxyterephthalic acid; H4DOBDC), 2-아미노테레프탈산(2-aminoterephthalic acid), 2-니트로테레프탈산(2-nitroterephthalic acid), 2-메틸테레프탈산(2-methylterephthalic acid), 2-할로테레프탈산(2-haloterephthalic acid), 아조벤젠테트라카르복실산(azobenzene tetracarboxylic acid), 1,3,5-트리카르복시페닐벤젠(1,3,5-tri(4-carboxyphenyl)benzene), 2,6-나프탈렌디카르복실산(2,6-naphthalene dicarboxylic acid; NDCA), 벤젠-1,3,5-트리벤조산(benzene-1,3,5-tribenzoic acid; BTB), 푸마르산(fumaric acid), 글루탈산(glutaric acid), 2,5-퓨란디카르복실산(2,5-furanedicarboxylic acid; FDCA), 1,4-피리딘디카르복실산(1,4-pyridinedicarboxylic acid), 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 알킬치환 이미다졸(alkyl-substituted imidazole), 방향족치환 이미다졸(aromatic ringsubstituted imidazole), 2,5-피라진디카르복실산(2,5-pyrazinedicarboxylic acid), 1,4-벤젠디피라졸(1,4-benzene dipyrazole), 3,5-디메틸-피라졸레이트-4-카르복실레이트(3,5-dimethyl-pyrazolate-4-carboxylate), 4-(3,5-디메틸-1H-피라졸-4-일)벤조에이트(4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)benzoate), 1,4-(4-비스피라졸일)벤젠(1,4-(4-bispyrazolyl) benzene), 탈양성자화된 2-메틸이미다졸(Deprotonated 2-methylimidazole), 4,4'-바이페닐디카르복실산(4,4'-biphenyldicarboxylic acid), 1,3,6,8-테트라키스(p-벤조산)파이렌(1,3,6,8-tetrakis(p-benzoic acid)pyrene), 테트라키스(4-카르복시페닐)포르피린(Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin), 1,1'-비페닐-3,3',5,5'-테트라카르복실산(1,1'-biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid) 및 N,N,N',N'-테트라키스(4-카르복시페닐)-비페닐-4,4'-디아민(N,N,N',N'-tetrakis(4-carboxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamine: TCBTDA) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 에어로겔 흡착제의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 다공성 에어로겔을 제조하는 단계는,

상기 다공성 에어로겔을 동결 건조시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 에어로겔 흡착제의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 다공성 에어로겔을 탄화시켜 탄화 에어로겔을 제조하는 단계는,

질소 분위기 하에서, 1 시간 내지 4시간 동안 200 °C 내지 1100 °C의 온도로 진행되는 것을 특징으로 하는 에어로겔 흡착제의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 탄화된 다공성 에어로겔을 활성화시켜 탄화/활성화 에어로겔을 제조하는 단계는,

공기 분위기 하에서, 1 시간 내지 4 시간 동안 250 ℃ 내지 600 ℃의 온도 로 진행되는 것을 특징으로 하는 에어로겔 흡착제의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법을 통하여 제조되는 것을 특징으로 하는 에어로겔 흡착제.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 에어로겔 흡착제의 비표면적은 $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 에어로겔 흡착제.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 에어로겔 흡착제의 밀도는 $40 \text{ mg}/\text{cm}^{-3}$ 내지 $60 \text{ mg}/\text{cm}^{-3}$ 인 것을 특징으로 하는 에어로겔 흡착제.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 에어로겔 흡착제의 흡착력은 $160 \text{ mg}/\text{g}$ 내지 $500 \text{ mg}/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 에어로겔 흡착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 에어로겔 흡착제의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 에어로겔 흡착제에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 기계적 강도 및 가격 경쟁력이 우수하며 이방성 구조를 가진 목질계 셀룰로오스에 템포 산화(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl Oxidation) 및 인시츄(in situ) 공정을 통한 금속 유기 구조체(MOF)를 도입하고, 탄화/활성화 공정을 통해 우수한 반복 재현성과 흡착 성능을 가진 에어로겔 흡착제의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 에어로겔 흡착제에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

금속 유기 구조체(Metal Organic Framework, MOF)는 금속 이온 또는 클러스터가 유기 리간드와 배위결합에 의해 연결되어 생성되는 결정형 다공성 물질이다. MOF는 잘 분산된 금속 활성점, 넓은 비표면적, 일정하게 정렬된 내부구조 및 후처리 기능화의 용이성 등 뛰어난 물리화학적 특성을 갖고 있으며, 이들을 이용한 기체 흡착 및 저장, 촉매, 약물전달, 센서 및 나노물질 합성 등 다양한 응용 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0004]

특히, 금속 유기구조체는 넓은 비표면적, 공극률 및 낮은 밀도를 가지고 있어 흡착, 촉매 및 센서 분야에서 각광받았고 있으며, 이러한 금속 유기 구조체의 활용도에도 불구하고 대부분의 금속 유기 복합체는 결정과 분말 형태로 생산되기 때문에 실생활 및 산업에서의 사용은 제한되었다.

- [0005] 목재는 천연 바이오매스로 셀룰로오스 나노섬유와 리그닌 헤미셀룰로오스로 구성된 계층 구조를 가지고 있다. 목재는 메크로 수준에서 나노 수준에 이르는 서로 연결된 다공성 구조를 가지며, 루멘, 피트 포어와 같은 메크로 수준의 공극과 세포벽의 기공과 같은 메조 다공성 공극은 넓은 비표면적과 강한 흡착력을 제공할 수 있다. 따라서, 목재의 자연적인 풍부함과 계층적인 다공성 구조는 기능성 나노복합체의 이상적인 후보이다.
- [0006] 또한, 탄화 에어로겔은 넓은 비표면적, 높은 공극률을 가진 다공성 지지체로써 에너지 저장, 촉매, 수처리 등 다양한 산업분야에 응용되었지만 고비용과 복잡한 제조과정의 한계를 가졌다.
- [0007] 따라서, 저비용 고효율의 에어로겔을 제조하기 위한 연구가 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1788527호, "활성탄-지르코늄 유기골격체 하이브리드 중금속 흡착제 및 그의 제조방법"
- (특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-1340174호, "계층적 기공구조를 가지는 흡착제의 제조방법"
- (특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 제10-2037478호, "속-유기 골격체 나노입자를 포함하는 반응성 섬유, 이의 제조방법 및 이를 통해 제조된 물품"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 실시예는 탈리그닌화와 템포 산화 처리를 통해 다공성의 목재 셀룰로오스 구조체를 제조하고, 이를 기반으로 금속 유기 구조체를 인시츄(in situ) 합성한 후, 탄화/활성화 과정을 통해 저비용 고효율의 탄화/활성화 에어로겔을 제조할 수 있는 에어로겔 흡착제의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 에어로겔 흡착제를 제공하고자 한다.
- [0011] 본 발명의 실시예는 템포 산화 처리를 통해 목재 셀룰로오스 구조체에 카르복실 기(carboxyl group)를 도입함으로써 카르복실 기가 이온 치환을 용이하게 하여 금속 유기 구조체의 수율을 증가시킬 수 있는 에어로겔 흡착제의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 에어로겔 흡착제를 제공하고자 한다.
- [0012] 본 발명의 실시예는 다공성 에어로겔에 탄화 공정 및 활성화 공정을 진행하여 탄화된 금속 유기 구조체가 다공성 에어로겔에 헤테로 원자를 도입하여 염료 흡착 성능을 향상시킬 수 있고, 재활용성이 우수한 에어로겔 흡착제의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 에어로겔 흡착제를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법은 목재를 탈리그닌(delignification) 처리하여 탈리그닌된 목재 셀룰로오스 구조체를 제조하는 단계; 상기 탈리그닌된 목재 셀룰로오스 구조체를 템포(TEMPO; 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) 산화 처리하여 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체를 제조하는 단계; 상기 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체에 금속 유기 구조체(MOF; metal organic framework)를 합성하여 다공성 에어로겔을 제조하는 단계; 상기 다공성 에어로겔을 탄화시켜 탄화 에어로겔을 제조하는 단계; 및 상기 탄화된 다공성 에어로겔을 활성화시켜 탄화/활성화 에어로겔을 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0015] 상기 목재를 탈리그닌 처리하는 단계는, 2% 내지 8% 농도의 탈리그닌 처리액을 이용하여 진행될 수 있다.
- [0016] 상기 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체를 제조하는 단계는, 상기 템포 산화 처리에 의해 상기 탈리그닌 처리된 목재 셀룰로오스 구조체에 카르복실 기가 치환될 수 있다.
- [0017] 상기 다공성 에어로겔을 제조하는 단계는, 상기 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체, 금속 전구체 용액 및 유

기 전구체 용액을 이용한 감압 함침 공정을 통해 진행될 수 있다.

[0018] 상기 금속 전구체 용액과 상기 유기 전구체 용액의 몰비는 1: 1 내지 1: 70일 수 있다.

[0019] 상기 금속 유기 구조체에 포함되는 금속은 구리(Cu), 아연(Zn), 철(Fe), 니켈(Ni), 지르코늄(Zr), 크롬(Cr), 스칸듐(Sc), 코발트(Co), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 바나듐(V), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 인듐(In), 이트륨(Y), 나이오븀(Nb), 몰리브데넘(Mo), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag) 및 카드뮴(Cd) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0020] 상기 금속 유기 구조체에 포함되는 유기 리간드는 1,4-벤젠디카르복실산(1,4-benzenedicarboxylic acid; BDC), 이소프탈산(isophthalic acid), 1,3,5-벤젠트리카르복실산(1,3,5-benzenetricarboxylic acid; BTC), 2,5-디히드록시테레프탈산(2,5-dihydroxyterephthalic acid; H4DOBDC), 2-아미노테레프탈산(2-aminoterephthalic acid), 2-니트로테레프탈산(2-nitroterephthalic acid), 2-메틸테레프탈산(2-methylterephthalic acid), 2-할로테레프탈산(2-haloterephthalic acid), 아조벤젠테트라카르복실산(azobenzene tetracarboxylic acid), 1,3,5-트리카르복시페닐벤젠(1,3,5-tri(4-carboxyphenyl)benzene), 2,6-나프탈렌디카르복실산(2,6-naphthalene dicarboxylic acid; NDCA), 벤젠-1,3,5-트리벤조산(benzene-1,3,5-tribenzoic acid; BTB), 푸마르산(fumaric acid), 글루탈산(glutaric acid), 2,5-퓨란디카르복실산(2,5-furanedicarboxylic acid; FDCA), 1,4-피리딘디카르복실산(1,4-pyridinedicarboxylic acid), 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 알킬치환 이미다졸(alkyl-substituted imidazole), 방향족치환 이미다졸(aromatic ringsubstituted imidazole), 2,5-피라진디카르복실산(2,5-pyrazinedicarboxylic acid), 1,4-벤젠디피라졸(1,4-benzene dipyrazole), 3,5-디메틸-피라졸레이트-4-카르복실레이트(3,5-dimethyl-pyrazolate-4-carboxylate), 4-(3,5-디메틸-1H-피라졸-4-일)벤조에이트(4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)benzoate), 1,4-(4-비스피라졸일)벤젠(1,4-(4-bispyrazolyl) benzene), 탈양성자화된 2-메틸이미다졸(Deprotonated 2-methylimidazole), 4,4'-바이페닐디카르복실산(4,4'-biphenyldicarboxylic acid), 1,3,6,8-테트라키스(p-벤조산)파이렌(1,3,6,8-tetrakis(p-benzoic acid)pyrene), 테트라키스(4-카르복시페닐)포르피린(Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin), 1,1'-비페닐-3,3',5,5'-테트라카르복실산(1,1'-biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid) 및 N,N,N',N'-테트라키스(4-카르복시페닐)-비페닐-4,4'-디아민(N,N,N',N'-tetrakis(4-carboxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamine: TCBTDA) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0021] 상기 다공성 에어로겔을 제조하는 단계는, 상기 다공성 에어로겔을 동결 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0022] 상기 다공성 에어로겔을 탄화시켜 탄화 에어로겔을 제조하는 단계는, 질소 분위기 하에서, 1 시간 내지 4시간 동안 200 °C 내지 1100 °C의 온도로 진행될 수 있다.

[0023] 상기 탄화된 다공성 에어로겔을 활성화시켜 탄화/활성화 에어로겔을 제조하는 단계는, 공기 분위기 하에서, 1 시간 내지 4 시간 동안 250 °C 내지 600 °C의 온도로 진행될 수 있다.

[0024] 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제는 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법을 통하여 제조된다.

[0025] 상기 에어로겔 흡착제의 비표면적은 750 m²/g 내지 2000 m²/g 일 수 있다.

[0026] 상기 에어로겔 흡착제의 밀도는 40 mg/cm⁻³ 내지 60 mg/cm⁻³ 일 수 있다.

[0027] 상기 에어로겔 흡착제의 흡착력은 160 mg/g 내지 500 mg/g 일 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 실시예에 따르면, 탈리그닌화와 템포 산화 처리를 통해 다공성의 목재 셀룰로오스 구조체를 제조하고, 이를 기반으로 금속 유기 구조체를 인시츄(in situ) 합성한 후, 탄화/활성화 과정을 통해 저비용 고효율의 탄화/활성화 에어로겔을 제조할 수 있는 에어로겔 흡착제의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 에어로겔 흡착제를 제공할 수 있다.

[0030] 본 발명의 실시예에 따르면, 템포 산화 처리를 통해 목재 셀룰로오스 구조체에 카르복실기를 도입함으로써 카르복실기가 이온 치환을 용이하게 하여 금속 유기 구조체의 수율을 증가시킬 수 있는 에어로겔 흡착제의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 에어로겔 흡착제를 제공할 수 있다.

[0031] 본 발명의 실시예에 따르면, 다공성 에어로겔에 탄화 공정 및 활성화 공정을 진행하여 탄화된 금속 유기 구조체가 다공성 에어로겔에 하제로 원자를 도입하여 염료 흡착 성능을 향상시킬 수 있고, 재활용성이 우수한 에어로겔 흡착제의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 에어로겔 흡착제를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법을 도시한 개략도 및 이미지이다.

도 2는 제조예 1에 따라 제조된 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(TW)의 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM) 측정 결과를 도시한 이미지이고, 도 3은 제조예 2에 따라 제조된 다공성 에어로겔(ZIF-8/TW-A)의 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM) 측정 결과를 도시한 이미지이며, 도 4는 제조예 3에 따라 제조된 탄화/활성화 에어로겔(ZIF-8/TW-CA)의 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM) 측정 결과를 도시한 이미지이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/TEMPO 처리된 탄화 에어로겔) 및 비교예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/탄화 에어로겔)의 아르곤 흡착/탈착 등온선(Argon adsorption/desorption isotherm)을 도시한 그래프이고, 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/TEMPO 처리된 탄화 에어로겔)의 기공 크기 분포를 도시한 그래프이다.

도 7은 Langmuir 및 Freundlich 모델에 의해 피팅된 물(Ce) 내의 RhB의 다양한 농도에 따른 발사나무, 비교예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/DW-CA) 및 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/TW-CA)의 흡착 등온선을 도시한 그래프이고, 도 8은 RhB(10 mg/L)에 대한 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/TW-CA)의 재활용 능력을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0035] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0036] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0037] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

[0038] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0039] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.

[0040] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.

[0041] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해

석되지 않는다.

- [0042] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0044] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법을 도시한 개략도 및 이미지이다.
- [0045] 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법은 목재(110)를 탈리그닌(delignification) 처리하여 탈리그닌된 목재 셀룰로오스 구조체(120)를 제조하는 단계(S120), 탈리그닌된 목재 셀룰로오스 구조체(120)를 템포(TEMPO; 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) 산화 처리하여 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(130)를 제조하는 단계(S130), 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(130)에 금속 유기 구조체(MOF; metal organic framework)를 합성하여 다공성 에어로겔(140)을 제조하는 단계(S140), 다공성 에어로겔(140)을 탄화시켜 탄화 에어로겔을 제조하는 단계(S150) 및 탄화 에어로겔을 활성화시켜 탄화/활성화 에어로겔(150)을 제조하는 단계(S160)를 포함한다.
- [0046] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법은 탈리그닌화와 템포 산화 처리를 통해 다공성의 목재 셀룰로오스 구조체를 제조하고, 이를 기반으로 금속 유기 구조체를 인시츄(in situ) 합성한 후, 탄화/활성화 과정을 통해 저비용 고효율의 탄화/활성화 에어로겔(150)을 제조할 수 있다.
- [0047] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법은 목재(110)를 탈리그닌 처리하여 탈리그닌된 목재 셀룰로오스 구조체(120)를 제조하는 단계(S120)를 진행한다.
- [0048] 탈리그닌화는 천연 식물 물질로부터 자연적으로 발생하는 리그닌의 일부(예를 들어, 적어도 50% 이상) 또는 실질적으로 전부(예를 들어, 적어도 90% 이상)를 제거할 수 있다.
- [0049] 탈리그닌화는 목재(110)를 탈리그닌 처리액에 침지시켜 리그닌 및 헤미 셀룰로오스를 제거할 수 있다.
- [0050] 목재(110)에 탈리그닌화 시, 세포벽의 리그닌과 헤미셀룰로오스가 제거되어 목재(110)의 밀도가 낮아지며 계층적 셀룰러 구조(hierarchical cellular structure)는 유지될 수 있다. 따라서, 탈리그닌화된 목재는 인시츄 과정에서 액체의 함침을 원활하게 해주며 셀룰로오스 미세섬유가 화학물질과의 반응 지점을 넓혀주어 기능성 소재로서의 활용성을 향상시킬 수 있다.
- [0051] 탈리그닌 처리액은 아세트산, 차아염소산, 아염소산, 아황산나트륨, 황산, 오존, 효소 및 미생물(세균) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는, 탈리그닌 처리액은 차아염소산나트륨을 포함할 수 있다.
- [0052] 탈리그닌 처리액의 농도는 2% 내지 8% 농도일 수 있고, 탈리그닌 처리액의 농도가 2% 미만이면 리그닌이 완전히 제거되지 않는 문제가 있고, 8% 를 초과하면 셀룰로오스 섬유에 영향을 끼쳐 목재 구조 자체의 형태를 유지 못하는 문제가 있다.
- [0053] 목재 셀룰로오스 구조체(120)는 탈리그닌화 처리가 진행되어도 이방성 목재 구조를 유지할 수 있다. 예를 들어, 목재(110)에 포함된 물관의 방향상이 유지될 수 있다.
- [0054] 목재(110)에 포함된 물관의 이방성 구조는 정육면체일 수 있다.
- [0055] 이방성 구조란 방향마다 기계적 성질이 달라지는 구조를 말하며, 목재(110)는 섬유 방향과 섬유 직교 방향에 따라서 강도가 달라지는 이방성 구조를 가질 수 있다.
- [0056] 또한, 목재(110)는 셀룰로오스 미세 섬유 가닥이 모여 구조를 형성하는데 이때 주 구성요소인 셀룰로오스가 탈리그닌화 처리가 되어도 제거되지 않고 모양을 유지하기 때문에 이방성 구조가 유지될 수 있다.
- [0058] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법은 탈리그닌된 목재 셀룰로오스 구조체(120)를 템포 산화 처리하여 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(130)를 제조하는 단계(S130)를 진행한다.
- [0059] 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법은 템포 산화 처리를 통해 목재 셀룰로오스 구조체(120)

에 카르복실 기를 도입함으로써 카르복실 기가 이온 치환을 용이하게 하여 금속 유기 구조체의 수율을 증가시킬 수 있다.

[0060] 예를 들어, 금속 유기 구조체가 아연 금속을 포함하는 경우, 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(130)는 템포 산화 처리되어 탈리그닌된 목재 셀룰로오스 구조체(120)의 -OH 기를 -COOH 기로 치환시킴으로써, 목재(110)의 물관 구조가 섬유화되어 나노 다공성 구조를 가져 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(130)의 표면적이 향상될 수 있다.

[0061] 구체적으로, 목재(110)가 탈리그닌화가 되면 세포벽에서 헤미셀룰로오스와 리그닌이 제거된 섬유부분의 나노 크기의 기공이 형성되고, 템포 산화 처리 시에는 음전하를 가진 카르복실 기가 도입되면서 셀룰로오스 섬유 간의 전기적 반발이 생성되어 셀룰로오스 섬유 사이의 기공이 유지될 수 있다.

[0062] 따라서, 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(130)의 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있고, 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(130)의 비표면적이 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만이면 다공성 구조를 이루고 있지 않는 문제가 있고, $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하면 너무 공극이 많아 탄화 에어로겔 제조 시에 물성이 저하되는 문제가 있다.

[0063] 더욱이, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법은 템포 산화 처리를 진행하여 금속 유기 구조체를 합성 시, 셀룰로오스 6번 탄소에 카르복실 기가 도입되고, 도입된 카르복실 기는 작용기로서 음전하를 띄며 말단의 수소이온이 양이온성 금속이온과 안정적으로 치환될 수 있다. 이에, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법은 템포 산화 처리를 진행하여 금속 유기 구조체를 합성 시, 금속 이온 치환을 용이하게 하여 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(130)에 결합되는 금속 유기 구조체(MOF)의 금속의 양을 증가시킬 수 있다.

[0064] 따라서, 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(130)에 결합되는 금속 유기 구조체(MOF)의 금속의 양이 증가됨에 따라 유기 리간드가 도입될 금속의 반응 부위가 늘었나 목재 셀룰로오스 구조체(130)에 도입되는 금속 유기 구조체의 양이 증가될 수 있다. 금속 유기 구조체의 양이 증가된 목재 셀룰로오스 구조체(130)는 표면적이 증가하고 탄화된 후에 질소원자를 포함하는 탄화된 금속 유기 구조체에 의해 헤테로 원자의 도입이 증가하여, 흡착량이 증가될 수 있다.

[0065] 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(130)의 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있고, 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(130)의 비표면적이 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만이면 다공성 구조를 이루고 있지 않는 문제가 있고, $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하면 너무 공극이 많아 탄화 에어로겔 제조시에 물성이 저하되는 문제가 있다.

[0066] 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(130)는 템포 산화 처리를 진행하여도 이방성 목재 구조를 유지할 수 있다. 예를 들어, 목재(110)에 포함된 물관의 방향상이 유지될 수 있다. 목재(110)에 포함된 물관의 이방성 구조는 정육면체일 수 있다.

[0067] 이방성 구조란 방향마다 기계적 성질이 달라지는 구조로, 목재는 섬유 방향과 섬유 직교 방향에 따라서 강도가 달라지는 이방성 구조를 갖고 있다.

[0068] 목재(110)는 리그닌에 의해 골격이 유지되는데 탈리그닌화 처리를 진행하는 경우, 리그닌이 제거되기 때문에, 목재(110)의 구조가 무너지고 강도가 감소될 수 있다.

[0069] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법은 탈리그닌된 목재 셀룰로오스 구조체(120)에 템포 산화 처리를 진행하여도 셀룰로오스에 6번 탄소만 반응하여 미세 섬유 간의 반발력을 증가시켜 셀룰로오스 자체에 데미지를 주고 셀룰로오스 섬유 간의 결합인 수소결합을 끊는 것은 아니기 때문에 리그닌이 제거되어도 목재(110)의 골격이 무너지거나 기계적 강도가 낮아지지 않고, 이방성 목재 구조를 유지할 수 있다.

[0070] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법은 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(130)에 금속 유기 구조체를 합성하여 다공성 에어로겔(140)을 제조하는 단계(S140)를 진행한다.

[0071] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법은 금속 유기 구조체 도입을 통해 탄화/활성화 에어로겔(160)의 제조 비용을 절감시키고 흡착 수율을 향상시킬 수 있다.

[0072] 다공성 에어로겔(140)의 기공의 크기는 0.8 nm 내지 2.8 nm 일 수 있고, 다공성 에어로겔(140)의 기공의 크기가 0.8 nm 미만이면 기공이 너무 작아 흡착 용매가 기공속으로 침투할 수 없어 흡착력이 낮아지는 문제가 있다.

- [0073] 다공성 에어로겔(140)을 제조하는 단계(S140)는 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(130), 금속 전구체 용액 및 유기 전구체 용액을 이용한 감압 함침 공정을 통해 진행될 수 있다.
- [0074] 금속 전구체 용액과 유기 전구체 용액의 몰비는 1:1 내지 1:70일 수 있고, 금속 전구체 용액과 유기 전구체 용액의 몰비가 1:1 미만이면 금속 유기구조체의 크기가 커지고 ZIF-8 구조가 제올라이트(Zeolite) 구조를 형성하지 않고 균일하지 않은 모양으로 형성되는 문제가 있고, 1:70를 초과하면 금속 유기구조체의 크기가 너무 작아져 흡착에 적합하지 않는 크기가 되는 문제가 있다.
- [0075] 따라서, 금속 전구체 용액과 유기 전구체 용액의 몰비에 따라 금속 유기구조체의 크기를 조절할 수 있고, 금속 유기구조체의 크기에 따라 흡착 성능이 조절될 수 있다. 이에, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법은 흡착하고자 하는 물질에 따라 금속 유기구조체의 크기를 제어할 수 있다.
- [0076] 금속 전구체 용액은 금속 전구체 및 용매를 포함할 수 있다.
- [0077] 금속 전구체는 구리(Cu), 아연(Zn), 철(Fe), 니켈(Ni), 지르코늄(Zr), 크롬(Cr), 스칸듐(Sc), 코발트(Co), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 바나듐(V), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 인듐(In), 이트륨(Y), 나이오븀(Nb), 몰리브데넘(Mo), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag) 및 카드뮴(Cd) 중 적어도 어느 하나의 금속을 포함할 수 있다.
- [0078] 용매는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는, 용매는 물 및 메탄올 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 용매는 제1 용매 및 제2 용매를 포함하는 혼합 용매일 수 있고, 제1 용매는 메탄올을 포함할 수 있으며, 제2 용매는 물을 포함할 수 있다.
- [0079] 따라서, 용매로 물과 메탄올의 혼합용매를 사용함으로써 ZIF-8 입자의 수율을 개선하고, 결정화 과정을 제어하여 최종 결정 크기를 조절할 수 있다.
- [0080] 제1 용매와 제2 용매의 무게비는 20:1 내지 20:3 일 수 있고, 제1 용매와 제2 용매의 무게비가 20:1 미만이면 입자의 크기가 1 μm 보다 커져 흡착력이 저해되는 문제가 있다. 만약, 금속 유기구조체의 입자의 크기가 1 μm 보다 크면 비표면적이 줄어들며 흡착 부위가 적어져서 흡착력이 저해될 수 있다.
- [0081] 유기 전구체 용액은 유기 리간드 및 용매를 포함할 수 있다.
- [0082] 유기 리간드는 1,4-벤젠디카르복실산(1,4-benzenedicarboxylic acid; BDC), 이소프탈산(isophthalic acid), 1,3,5-벤젠트리카르복실산(1,3,5-benzenetricarboxylic acid; BTC), 2,5-디히드록시테레프탈산(2,5-dihydroxyterephthalic acid; H4DOBDC), 2-아미노테레프탈산(2-aminoterephthalic acid), 2-니트로테레프탈산(2-nitroterephthalic acid), 2-메틸테레프탈산(2-methylterephthalic acid), 2-할로테레프탈산(2-haloterephthalic acid), 아조벤젠테트라카르복실산(azobenzene tetracarboxylic acid), 1,3,5-트리카르복시페닐벤젠(1,3,5-tri(4-carboxyphenyl)benzene), 2,6-나프탈렌디카르복실산(2,6-naphthalene dicarboxylic acid; NDCA), 벤젠-1,3,5-트리벤조산(benzene-1,3,5-tribenzoic acid; BTB), 푸마르산(fumaric acid), 글루탈산(glutaric acid), 2,5-퓨란디카르복실산(2,5-furanedicarboxylic acid; FDCA), 1,4-피리딘디카르복실산(1,4-pyridinedicarboxylic acid), 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 알킬치환 이미다졸(alkyl-substituted imidazole), 방향족치환 이미다졸(aromatic ringsubstituted imidazole), 2,5-피라진디카르복실산(2,5-pyrazinedicarboxylic acid), 1,4-벤젠디피라졸(1,4-benzene dipyrazole), 3,5-디메틸-피라졸레이트-4-카르복실레이트(3,5-dimethyl-pyrazolate-4-carboxylate), 4-(3,5-디메틸-1H-피라졸-4-일)벤조에이트(4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)benzoate), 1,4-(4-비스피라졸일)벤젠(1,4-(4-bispyrazolyl) benzene), 탈양성자화된 2-메틸이미다졸(Deprotonated 2-methylimidazole), 4,4'-바이페닐디카르복실산(4,4'-biphenyldicarboxylic acid), 1,3,6,8-테트라키스(p-벤조산)파이렌(1,3,6,8-tetrakis(p-benzoic acid)pyrene), 테트라키스(4-카르복시페닐)포르피린(Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin), 1,1'-비페닐-3,3',5,5'-테트라카르복실산(1,1'-biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid) 및 N,N,N',N'-테트라키스(4-카르복시페닐)-비페닐-4,4'-디아민(N,N,N',N'-tetrakis(4-carboxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamine: TCBTDA) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0083] 용매는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는, 용매는 물 및 메탄올 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 용매는 제1 용매 및 제2 용매를 포함하는 혼합 용매일 수 있고, 제1 용매는 메탄올을 포함할 수 있으며, 제2 용매는 물을 포함할 수 있다.
- [0084] 제1 용매와 제2 용매의 무게비는 20:1 내지 20:3 일 수 있고, 제1 용매와 제2 용매의 무게비가 20:1 미만이면

입자의 크기가 1 μm 보다 커져 흡착력이 저해되는 문제가 있다. 만약, 금속 유기구조체의 입자의 크기가 1 μm 보다 크면 비표면적이 줄어들며 흡착 부위가 적어져서 흡착력이 저해될 수 있다.

- [0085] 실시예에 따라, 다공성 에어로겔을 제조하는 단계(S140)는 다공성 에어로겔(140)을 동결 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0086] 동결 건조시키는 단계는 세척이 끝난 흡착제를 tert 부탄올(tert-butanol)에 용매 치환시킨 후 액체 질소를 이용하여 동결 후 동결건조기를 이용하여 진행될 수 있다.
- [0087] 일반 건조 시에 목재를 이용하여 제조된 다공성 에어로겔(140)에 수축이 일어나면서 다공성 구조가 망가지게 되나, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법은 동결건조를 진행함으로써, 동결 건조 시에 수증기의 부분 압을 낮춰 얼음에서 액체 상태를 거치지 않고 기체 상태로 승화시켜 건조시키기 때문에 수축이 일어나지 않아 다공성 구조를 유지시키면서 건조될 수 있다.
- [0088] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법은 다공성 에어로겔(140)을 탄화시켜 탄화 에어로겔(150)을 제조하는 단계(S150)를 진행한다.
- [0089] 다공성 에어로겔(140)은 탄화 시, 금속 유기구조체(예; ZIF-8)와 상호 연결되어 금속 유기 구조체(예; ZIF-8)에 구성되어 있던 헤테로 원자가 도핑되어 탄화 에어로겔(150)로 변화될 수 있다.
- [0090] 다공성 에어로겔을 탄화시켜 탄화 에어로겔(150)을 제조하는 단계(S150)는, 질소 분위기 하에서, 1 시간 내지 4 시간 동안 200 $^{\circ}\text{C}$ 내지 1100 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 진행될 수 있다.
- [0091] 질소 가스는 대부분의 금속과 반응하지 않는 불활성 가스이기 때문에 탄화 시 사용될 수 있다.
- [0092] 탄화 온도는 1100 $^{\circ}\text{C}$ 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있고, 탄화 온도가 200 $^{\circ}\text{C}$ 미만이면 탄화되지 않는 문제가 있고, 1100 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하면 열처리 시 비표면적은 증가할 수 있으나 수율이 감소되는 문제가 있다.
- [0093] 탄화 시간은 1 시간 내지 4시간 일 수 있고, 탄화 시간이 1시간 미만이면 탄화가 되지 않아 ZIF-8의 헤테로 원자 도입이 원활하지 않은 문제가 있고, 탄화시간이 4시간을 초과하면 비표면적은 증가할 수 있지만 탄소 원자 수가 증가되어 물성이 나빠지는 문제가 있다. 이때, 탄화 시간은 탄화 온도가 750 $^{\circ}\text{C}$ 일 때의 기준이기에, 탄화 온도에 따라 탄화 시간이 조절될 수 있다.
- [0094] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법은 탄화 에어로겔을 활성화시켜 탄화/활성화 에어로겔을 제조하는 단계(S160)를 진행한다.
- [0095] 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법은 다공성 에어로겔(140)에 탄화 공정 및 활성화 공정을 진행하여 탄화된 금속 유기 구조체가 다공성 에어로겔(140)에 헤테로 원자를 도입하여 염료 흡착 성능을 향상시킬 수 있고, 재활용성이 우수해질 수 있다.
- [0096] 공기 분위기 하에서 진행되는 활성화는 탄화 에어로겔에 탄소와 산소가 반응하여 이산화탄소를 발생시키는 연소 반응에 의해 이산화탄소가 활성화 가스로 사용되는데 이때, 활성화에 사용된 탄소부위가 사라지며 탄화 에어로겔에 미세 기공이 형성되어 흡착력을 증가시킬 수 있다.
- [0097] 따라서, 목재를 이용하여 제조된 다공성 에어로겔(140)을 탄화/활성화시킴으로써 미세 기공을 형성하여 탄화/활성화 에어로겔(160)의 흡착력을 향상시킬 수 있다.
- [0098] 탄화 에어로겔을 활성화시켜 탄화/활성화 에어로겔(160)을 제조하는 단계(S160)는, 공기 분위기 하에서, 1 시간 내지 4 시간 동안 250 $^{\circ}\text{C}$ 내지 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 진행될 수 있다.
- [0099] 탄화 에어로겔을 활성화시켜 탄화/활성화 에어로겔(160)을 제조하는 단계(S160)는 공기 분위기 하에서 활성화가 진행되기 때문에 탄소와 산소가 반응하여 이산화탄소를 발생시키는 연소반응에 의해 발생한 이산화탄소가 활성화 가스로 사용되므로 다른 수증기나 이산화 탄소 등의 추가적인 재료 없이 활성화를 진행할 수 있다.
- [0100] 활성화 시간은 1 시간 내지 4 시간일 수 있고, 활성화 시간이 1시간 미만이면 충분히 활성화 되지 않는 문제가 있고, 4 시간을 초과하면 탄화 에어로겔의 공극이 과도하게 커져 물성이 심각하게 저하되는 문제가 있다.
- [0101] 활성화 온도는 250 $^{\circ}\text{C}$ 내지 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도일 수 있고, 탄화 온도가 250 $^{\circ}\text{C}$ 미만이면 충분히 활성화 되지 않아 기공율이 낮아지는 문제가 있고, 600 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하면 탄화 에어로겔이 소성되는 문제가 있다.
- [0102] 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법은 목재를 사용하여 제조되었으나, 실시예에 따라서는 본

발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법은 목재로 제한되지 않고, 바이오매스 기반 에어로겔이 사용될 수 있으며, 바이오매스 기반 에어로겔은 목재, 아가로스 에어로겔 및 셀룰로오스 에어로겔 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

- [0103] 예를 들어, 셀룰로오스 에어로겔은 나노 셀룰로오스, 박테리아 셀룰로오스 및 재생 셀룰로오스 에어로겔 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0105] 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제의 제조 방법을 통해 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제가 제조될 수 있다.
- [0106] 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제는 탄화/활성화 에어로겔(160)을 포함할 수 있다.
- [0107] 또한, 탄화/활성화 에어로겔(160)은 템포 산화된 탄화/활성화 에어로겔 및 금속 유기 구조체를 포함할 수 있다.
- [0108] 금속 유기 구조체에 포함되는 금속은 구리(Cu), 아연(Zn), 철(Fe), 니켈(Ni), 지르코늄(Zr), 크롬(Cr), 스칸듐(Sc), 코발트(Co), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 바나듐(V), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 인듐(In), 이트륨(Y), 나이오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag) 및 카드뮴(Cd) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0109] 금속 유기 구조체에 포함되는 유기 리간드는 1,4-벤젠디카르복실산(1,4-benzenedicarboxylic acid; BDC), 이소프탈산(isophthalic acid), 1,3,5-벤젠트리카르복실산(1,3,5-benzenetricarboxylic acid; BTC), 2,5-디히드록시테레프탈산(2,5-dihydroxyterephthalic acid; H4DOBDC), 2-아미노테레프탈산(2-aminoterephthalic acid), 2-니트로테레프탈산(2-nitroterephthalic acid), 2-메틸테레프탈산(2-methylterephthalic acid), 2-할로테레프탈산(2-haloterephthalic acid), 아조벤젠테트라카르복실산(azobenzene tetracarboxylic acid), 1,3,5-트리카르복시페닐벤젠(1,3,5-tri(4-carboxyphenyl)benzene), 2,6-나프탈렌디카르복실산(2,6-naphthalene dicarboxylic acid; NDCA), 벤젠-1,3,5-트리벤조산(benzene-1,3,5-tribenzoic acid; BTB), 푸마르산(fumaric acid), 글루탈산(glutaric acid), 2,5-퓨란디카르복실산(2,5-furanedicarboxylic acid; FDCA), 1,4-피리딘디카르복실산(1,4-pyridinedicarboxylic acid), 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 알킬치환 이미다졸(alkyl-substituted imidazole), 방향족치환 이미다졸(aromatic ringsubstituted imidazole), 2,5-피라진디카르복실산(2,5-pyrazinedicarboxylic acid), 1,4-벤젠디피라졸(1,4-benzene dipyrazole), 3,5-디메틸-피라졸레이트-4-카르복실레이트(3,5-dimethyl-pyrazolate-4-carboxylate), 4-(3,5-디메틸-1H-피라졸-4-일)벤조에이트(4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)benzoate), 1,4-(4-비스피라졸일)벤젠(1,4-(4-bispyrazolyl) benzene), 탈양성자화된 2-메틸이미다졸(Deprotonated 2-methylimidazole), 4,4'-바이페닐디카르복실산(4,4'-biphenyldicarboxylic acid), 1,3,6,8-테트라키스(p-벤조산)파이렌(1,3,6,8-tetrakis(p-benzoic acid)pyrene), 테트라키스(4-카르복시페닐)포르피린(Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin), 1,1'-비페닐-3,3',5,5'-테트라카르복실산(1,1'-biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid) 및 N,N,N',N'-테트라키스(4-카르복시페닐)-비페닐-4,4'-디아민(N,N,N',N'-tetrakis(4-carboxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamine: TCBTDA) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0110] 에어로겔 흡착제의 비표면적은 $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있고, 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(130)의 비표면적이 $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만이면 흡착력이 감소하는 문제가 있음. $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 를 초과하면 탄화 에어로겔의 공극이 너무 많아 물성이 약해지는 문제가 있다.
- [0111] 에어로겔 흡착제의 밀도는 $40 \text{ mg}/\text{cm}^{-3}$ 내지 $60 \text{ mg}/\text{cm}^{-3}$ 일 수 있고, 에어로겔 흡착제의 밀도가 $40 \text{ mg}/\text{cm}^{-3}$ 미만이면 물성이 약해 탄화 에어로겔의 구조를 유지하지 못하는 문제가 있고 $60 \text{ mg}/\text{cm}^{-3}$ 를 초과하면 공극이 감소하여 흡착력이 낮아지는 문제가 있다.
- [0112] 에어로겔 흡착제의 흡착력은 $160 \text{ mg}/\text{g}$ 내지 $500 \text{ mg}/\text{g}$ 일 수 있고, 에어로겔 흡착제의 흡착력이 $160 \text{ mg}/\text{g}$ 미만이면 흡착력이 낮아 수용액 용매의 흡착제로써 흡착 속도가 느려지는 문제가 있다.
- [0113] 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제는 수용액 및 유기용매 중 적어도 어느 하나에 대한 흡착력을 가질 수 있다.
- [0114] 예를 들어, 수용액은 로다민비(Rhodamine B), 메틸렌 블루(Methylene Blue) 및 메틸 오렌지(Methyl orange)

중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 유기 용매는 톨루엔 (Toluene), 에탄올 (Ethanol), 테트라하이드로퓨란 (Tetrahydrofuran) 및 클로로포름 (Chloroform) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0115] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제는 적어도 3회 이상 재사용이 가능하다.

[0116] 예를 들어, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제는 흡착이 완료된 흡착제를 에탄올에 보관한 후 60℃ 오븐에서 8시간 탈착시키며, 이 과정을 3회 반복 후 흡착제로 재사용할 수 있다.

[0117] 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제는 목재 바이오매스에 템포 산화 처리 및 금속 유기 구조체 도입을 통해 헤테로원자가 도입된 다공성 탄화/활성화 에어로겔은 흡착제 외에 촉매제, 에너지 저장 또는 단열재 분야 등 다양한 분야로의 활용이 가능하다.

[0118] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제는 금속 유기 구조체 및 목질계 셀룰로오스 구조체를 이용한 복합소재 개발에 활용될 수 있으며, 가격이 저렴하고 흡착성능이 우수하여 기존의 폐수처리 기술 소재를 대체가 가능하다.

[0120] 제조예 1: 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체 제조(TW)

[0121] 먼저, 발사나무를 원하는 크기로 자르고 6% NaClO 용액에 24시간 동안 진공 함침시켰다. 탈리그닌 처리 후 탈리그닌 처리된 목재(DW)를 탈이온수(DIW)로 세척하였다. 리그닌 함량은 Klason법을 이용하여 측정하였다.

[0122] 간략하게, M0(dry mass, 0.3 g)를 측정하고 H₂SO₄(72%, 3 mL)로 30 ℃에서 1시간 동안 처리하였다.

[0123] 혼합물을 비이커에 옮기고 탈이온수(DIW) 84 mL를 첨가하여 H₂SO₄ 4 질량%로 희석한 후 오토클레이브에서 끓였다 (121 ℃, 1 시간). 식힌 후 유리여과막으로 여과하고 탈이온수(DIW) 250mL로 세척하였다.

[0124] 불용물을 건조하여 칭량(Md)하여 리그닌 함량을 계산((M_d/M₀) X 100%)하였다.

[0125] 템포 산화를 위해 목재(DW)를 PBS 용액(100 mL, 0.1 M, pH 7.4)에 녹인 TEMPO/NaClO/NaClO₂(0.016 g/1.25 mL/1.13 g)에 60 ℃에서 48시간 동안 침지시켰다.

[0126] 템포 산화 후, 에탄올/탈이온수(DIW) 혼합물(1:1, v/v)로 세척하고 메탄올에 보관하였다.

[0128] 제조예 2: 다공성 에어로겔 제조(ZIF-8/TW-A)

[0129] 먼저, TW를 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 2.4g을 메탄올 20g과 탈이온수(DIW) 3g에 용해시켜 제조된 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 용액에 Zn과 Na 이온 간의 이온 교환을 위해 진공 침투로 8시간 동안 침지시켰다.

[0130] 이어서, 2-Melm 용액(메탄올 20g 및 탈이온수(DIW) 3g 중의 2-Melm 13.2g)을 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 용액에 부었다. 24시간 후, ZIF-8/TW를 메탄올로 세척하고 용매를 tert-부탄올로 교환하였다.

[0131] 그 후, ZIF-8/TW를 동결 건조시켰다.

[0133] 제조예 3: 탄화/활성화 에어로겔 제조(ZIF-8/TW-CA)

[0134] ZIF-8/TW-A는 샘플에서 물을 제거하기 위해 관로에서 1시간 동안 250℃에서 먼저 탄화시키고, 그 후, N₂ 분위기에서 5 ℃/min의 승온 속도로 3시간 동안 850 ℃까지 승온시켰다.

[0135] 탄화 후, 샘플을 공기 중에서 5℃/분의 가열 속도로 1시간 동안 350℃로 추가 가열하여 활성화시켰다.

[0137] 비교예: ZIF-8/DW-CA

[0138] 비교예 1은 템포 산화처리를 진행하지 않은 것을 제외하고는 제조예 1 내지 3과 동일하게 제조되었다.

- [0140] 도 2는 제조예 1에 따라 제조된 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(TW)의 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM) 측정 결과를 도시한 이미지이고, 도 3은 제조예 2에 따라 제조된 다공성 에어로겔(ZIF-8/TW-A)의 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM) 측정 결과를 도시한 이미지이며, 도 4는 제조예 3에 따라 제조된 탄화/활성화 에어로겔(ZIF-8/TW-CA)의 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM) 측정 결과를 도시한 이미지이다.
- [0141] 도 2를 참조하면, 제조예 1에 따라 제조된 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(TW)는 탈리그닌화 및 템포 산화 처리에 의해 정렬된 셀룰로오스 섬유에 메조 기공(mesopores; 2-50 nm)과 마크로 기공(macropores; >50 nm)을 포함하는 것을 알 수 있다.
- [0142] 따라서, 리그닌의 제거와 템포 산화처리에 의한 카르복실기로의 전환이 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(TW)의 다공성을 향상시키고 비표면적을 증가시키는 것을 알 수 있다.
- [0143] 도 3을 참조하면, ZIF-8이 큰 응집 없이 템포 산화된 목재 셀룰로오스 구조체(TW) 내부의 세포벽 전체 표면에 잘 침착되는 것을 알 수 수 있다.
- [0144] 또한, 리그닌의 제거와 템포 산화처리에 의한 다공성 및 표면적을 증가가 ZIF-8 합성을 위한 우수한 화학적 접 근성을 유도하는 것을 알 수 있다.
- [0145] 도 4를 참조하면, ZIF-8 유래 나노 다공성 탄소 입자의 크기는 유기 리간드의 분해로 인해 감소하였지만 최종 탄화/활성화 에어로겔 제조(ZIF-8/TW-CA)는 원래의 ZIF-8 의 모양을 적절하게 유지하는 것을 알 수 있다.
- [0147] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/TEMPO 처리된 탄화 에어로겔) 및 비교예에 따른 에어로 겔 흡착제(ZIF-8/탄화 에어로겔)의 아르곤 흡착/탈착 등온선(Argon adsorption/desorption isotherm)을 도시한 그래프이고, 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/TEMPO 처리된 탄화 에어로겔)의 기공 크기 분포를 도시한 그래프이다.
- [0148] 도 5 및 도 6을 참조하면, 발사나무는 마크로 기공만을 포함하여 아르곤을 거의 흡착하지 않으나, 본 발명의 실 시예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/TEMPO 처리된 탄화 에어로겔)는 템포 산화로 인한 높은 ZIF-8 로딩 질량이 나노 다공성 구조를 촉진하여 비교예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/탄화 에어로겔, $662.10\text{m}^2/\text{g}$, $0.30\text{cm}^3/\text{g}$) 보 다 큰 비표면적 ($785.78\text{m}^2/\text{g}$)과 기공 부피($0.46\text{cm}^3/\text{g}$)를 갖는 것을 알 수 있다.
- [0149] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/TEMPO 처리된 탄화 에어로겔)의 기공 크기는 0.8 nm 내지 2.8 nm 인 것을 알 수 있다.
- [0151] 도 7은 Langmuir 및 Freundlich 모델에 의해 피팅된 물(Ce) 내의 RhB의 다양한 농도에 따른 발사나무, 비교예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/DW-CA) 및 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/TW-CA)의 흡착 등온선 을 도시한 그래프이고, 도 8은 RhB(10 mg/L)에 대한 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/TW-CA)의 재활용 능력을 도시한 그래프이다.
- [0152] 도 7을 참조하면, 발사나무, 비교예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/DW-CA) 및 본 발명의 실시예에 따른 에어로 겔 흡착제(ZIF-8/TW-CA)의 최대 흡착량(q_{max})은 각각 43.15mg/g, 119.4mg/g 및 169.4 mg/g 이었다.
- [0153] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/TW-CA)에서 얻은 RhB의 흡착 용량이 비교예에 따른 에 어로겔 흡착제(ZIF-8/DW-CA)에서 얻은 흡착 용량보다 약 1.4배 증가된 것을 알 수 있다.
- [0154] 도 8은 사용된 흡착제를 탈이온수(DIW)와 에탄올의 혼합용액(1:1, 60℃)으로 염료가 나오지 않을 때까지 여러 번 세척한 후 신선한 RhB 용액(10 mg/L)에 담갔다.
- [0155] 도 8을 참조하면, 3회 흡착 후에도 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/TW-CA)의 제거 효율(96%)에 는 최소한의 차이만 존재하는 것을 알 수 있다.
- [0156] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/TW-CA)는 간단한 탈착 방법을 사용하여 우수한 재활용성을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0157] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 에어로겔 흡착제(ZIF-8/TW-CA)는 공극률이 높고 소수성 용매에 대한 친화력이

좋은 다공성 물질이기에, 오염된 물에서 유기 용매를 제거하는 데에도 사용할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0159] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범 위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

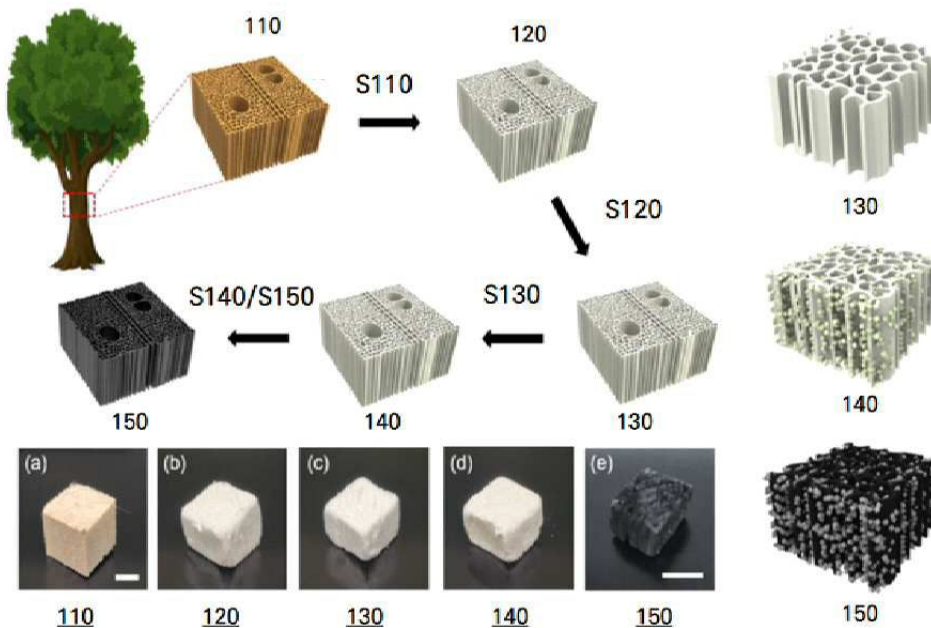
부호의 설명

[0161]

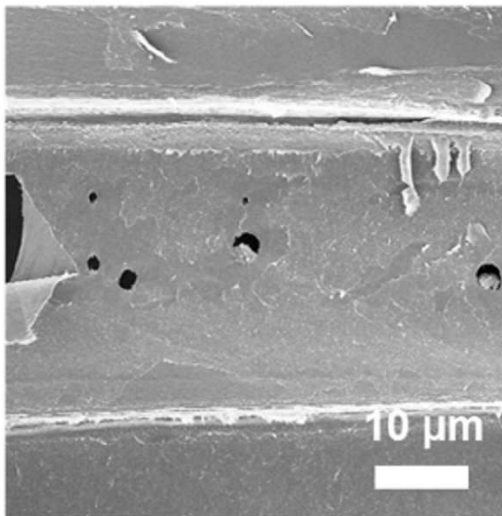
110: 목재	120: 탈리그닌된 목재 셀룰로오스 구조체
130: EMPO 산화된 목재 셀룰로오스 구조체	
140: 다공성 에어로겔	150: 탄화 에어로겔
160: 탄화/활성화 에어로겔	

도면

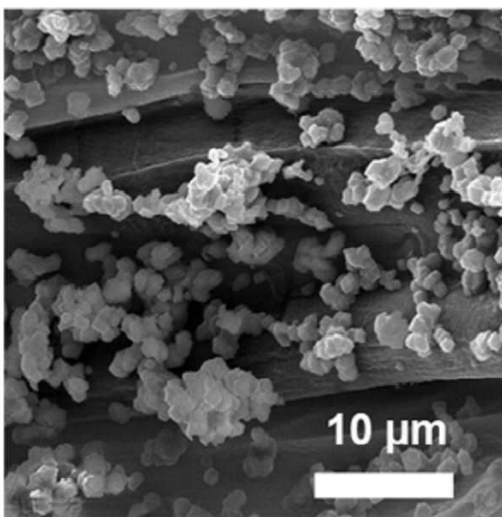
도면1



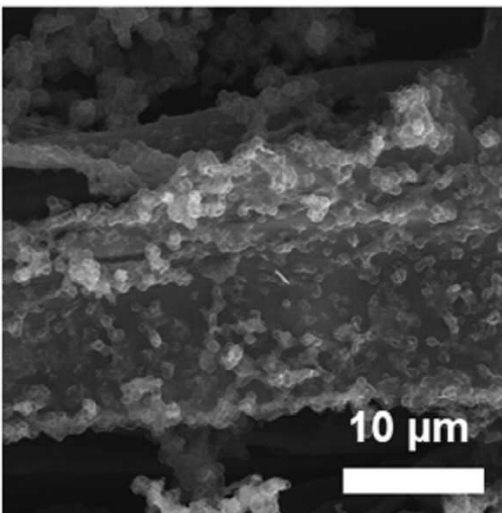
도면2



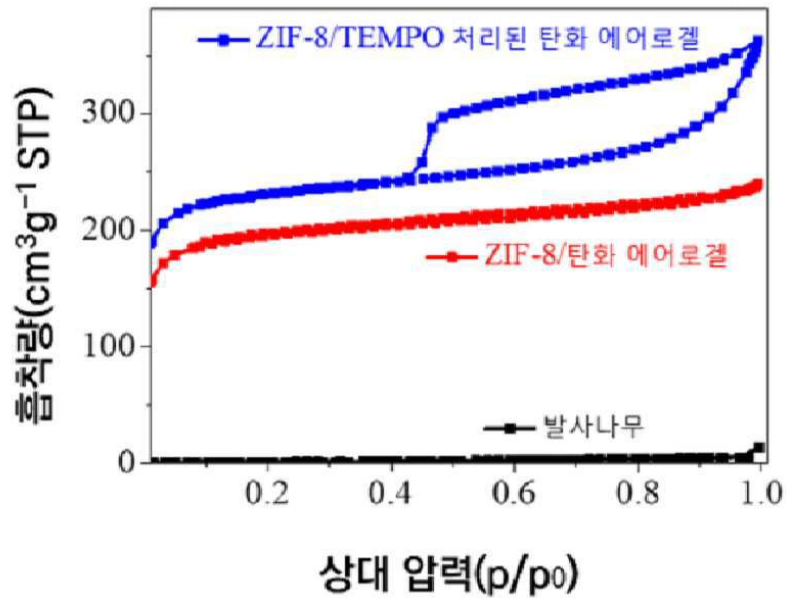
도면3



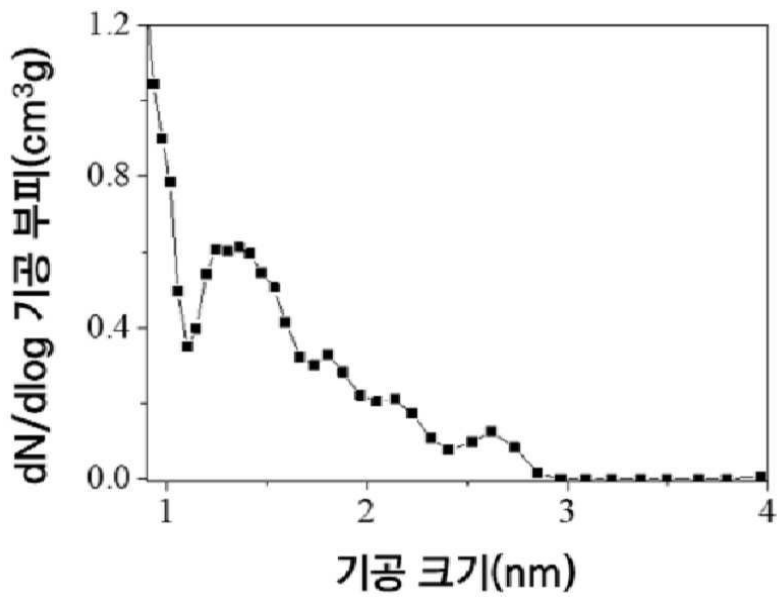
도면4



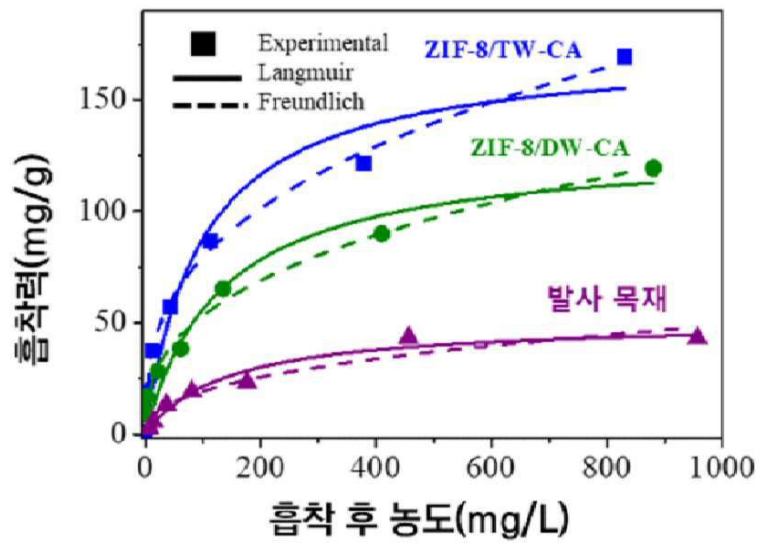
도면5



도면6



도면7



도면8

