(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0045771
(43) 공개일자 2022년04월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/22 (2006.01) *B01D 39/14* (2006.01)
B01D 71/00 (2006.01) *B01J 20/32* (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) *C02F 1/58* (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01) *G01N 21/27* (2006.01)
G01N 21/64 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/226 (2013.01)
B01D 39/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0128809
(22) 출원일자 2020년10월06일
심사청구일자 2020년10월06일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
최원영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
진은지
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

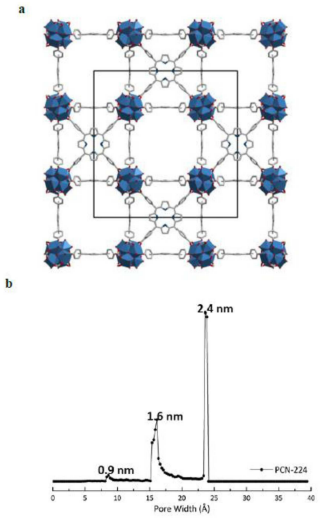
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **지르코늄 포르피린 금속-유기 골격체를 이용한 유기염료 흡착 및 제거**

(57) 요 약

본 발명은, 염료 흡착용 금속-유기 골격체 조성물 및 이를 이용한 염료 흡착 제거 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, Zr 기반 금속-유기 골격체인 다공성 PCN-224를 포함하는, 유기염료 흡착용 조성물 및 이를 이용한 유기염료 흡착 제거 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
B01D 71/00 (2013.01)
B01J 20/32 (2013.01)
C02F 1/285 (2013.01)
C02F 1/58 (2013.01)
C02F 1/66 (2013.01)
G01N 21/27 (2013.01)
G01N 21/6428 (2013.01)
(72) 발명자
김지연
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
남주한
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485016731
과제번호	ARQ201805174003
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	환경정책기반공공기술개발사업(R&D)
연구과제명	환경오염 처리를 위한 자연생태 모방 혁신형 다공성 물질
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.01.01 ~ 2021.06.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

Zr 기반 금속-유기 골격체인 다공성 PCN-224;

를 포함하는,

유기염료 흡착용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 PCN-224는, 고체 상태이고,

상기 PCN-224의 결정 크기는 5 μm 이하이고, 평균 기공 크기는 5 nm 내지 1 nm인 것인,

유기염료 흡착용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 조성물은, 용매를 더 포함하고,

상기 용매는, 물, 아세톤 (Acetone), 벤질알콜, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올, tert-부탄올, 아세토니트릴 (Acetonitrile), 에테르, 엔-메틸-2-피롤리돈 (NMP, N-methyl-2-pyrrolidone), 디메틸폼아미드 (Dimethylformamide, DMF), 디메틸아세트아미드 (DMAc, dimethylacetamide), 자일렌 (Xylene), 벤젠 (Benzene), 클로로폼 ($CHCl_3$), 톨루엔 (Toluene), 테트라하이드로퓨란 (THF), 글리세린 (Glycerin), 에틸렌 글리콜 (Ethylene glycol), 디메틸피롤리돈 (Dimethylpyrrolidone), 사이클로헥산 (Hexane) 및 디메틸술폭사이드 (Dimethyl sulphoxide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인,

유기염료 흡착용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 PCN-224는, 상기 조성물 중 1 몰% 내지 30 몰%로 포함되는 것인,

유기염료 흡착용 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기염료는, 안트라퀴논계 염료, 아닐리노 아조계 염료, 트리페닐메탄계 염료, 피라졸 아조계 염료, 피리돈 아조계 염료, 아트라피리돈계 염료, 옥소놀계 염료, 벤질리덴 염료 및 크산텐 염료로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인,

유기염료 흡착용 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 유기염료는, 아조계 염료이며,

상기 아조계 염료는, 메틸 바이올렛, 메틸 옐로우, 메틸 오렌지, 메틸 레드 및 메틸 그린으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인,

유기염료 흡착용 조성물.

청구항 7

제1항의 유기염료 흡착용 조성물을 포함하는, 제품.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제품은, 상기 조성물이 함침, 코팅 또는 이 둘에 의해 포함되는 기재를 포함하는 것인,

제품.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 기재는, 섬유, 부직포, 플라스틱, 금속 및 유리로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인,

제품.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 제품은, 분말(powder), 용액(solution), 에멀젼(emulsion), 분산액(dispersion), 현탁액(Suspension) 및 슬러리(slurry)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인,

제품.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제품은, 필터, 멤브레인 또는 흡착제인 것인,

제품.

청구항 12

제1항의 유기염료 흡착용 조성물을 포함하고,

유기염료의 감지 또는 모니터링을 위한, 센서.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 센서는, 광신호 변화를 측정하고,

상기 센서는, 유기염료의 정성 및 정량 분석에 이용되는 것인,

센서.

청구항 14

제1항의 조성물과 염료 화합물을 접촉시키는 단계;

를 포함하는,

유기염료의 흡착 제거 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 염료 화합물을 접촉시키는 단계는, 수성 용액 내에서 이루어지는 것인,

유기염료의 흡착 제거 방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 염료 화합물을 접촉시키는 단계는, pH 6 내지 8의 수성 용액 내에서 이루어지는 것인,

유기염료의 흡착 제거 방법.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 염료 화합물을 접촉시키는 단계는, 5 분 이내에 70 % 이상의 염료가 흡착 제거되는 것인,

유기염료의 흡착 제거 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 유기염료 흡착용 금속-유기 골격체 조성물 및 이를 이용한 유기염료 흡착 제거 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명에 의한 금속-유기 골격체 조성물을 포함하는 제품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수생태계는 종종 미량의 노출에서도 환경과 인간의 건강에 해를 끼칠 수 있는 산업 염료에 오염되고, 하수, 폐수, 식수 등에서 산업용 염료를 제거하기 위해 많은 생물학적, 화학적 및 물리적 방법이 개발되어 왔다. 예를 들어, 제올라이트, 점토, 바이오 폴리머 및 금속-유기 골격체 (MOF)와 같은 흡착제를 사용한 흡착 제거는 폐수

에서 산업용 염료를 제거하는 효과적인 물리적 방법으로 알려져 있다.

[0003] MOF는 금속 노드와 유기 링커로 구성되며, 이러한 구조적 구성 요소의 다양한 조합을 통해 기공 설계가 용이하며, 예를 들어, 마이크로(micro), 메조(meso) 및 매크로 포어(macro pores)까지 포함하는 약 80,000 개 이상의 MOF 라이브러리 생성이 가능한 것으로 알려져 있다. 이는 기존 라이브러리에서 원하는 MOF를 선택하거나 그물화학(reticular chemistry)의 도움으로 새로운 MOF 설계가 가능하므로, 염료 분자 제거를 위한 매력적인 물질로 관심을 받고 있다. 그러나, 폐수 처리에서 염료의 흡착 제거를 위한 MOF의 사용은, MOF 구조의 내수성(water stability) 문제로 제한되고 있다.

[0004] 현재까지 약 80,000여개의 금속-유기 골격체가 보고되어 있지만, 수중에서 안정한 것으로 알려진 몇 개의 금속-유기 골격체만 유해화합물 제거 연구를 위해 사용되고 있다. 유해 유기염료의 종류와 물성이 다양해짐에 따라 효율적으로 유해 화합물, 산업용 염료, 오염 물질 등을 흡착제거할 수 있는 다공성 금속-유기 골격체 및 이의 활용 방법이 필요한 상황이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은, 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 본 발명은, 수분 환경, 즉, 수중에서 구조적 및 화학적으로 안정하고, 수중으로 유입되는 유해화합물 즉, 유기염료 등의 흡착 제거 성능이 우수한 Zr 기반 금속-유기 골격체인, PCN-224를 포함하는 유기염료 흡착용 조성물을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명은, 본 발명에 의한 유기염료 흡착용 조성물을 포함하는, 제품을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명은, 본 발명에 의한 염료 흡착용 조성물을 포함하고, 유기염료의 감지 또는 모니터링을 위한, 센서를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명은, 본 발명에 의한 염료 흡착용 조성물을 이용하는, 유기염료 흡착 제거 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, Zr 기반 금속-유기 골격체인 다공성 PCN-224; 를 포함하는, 유기염료 흡착용 조성물에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 PCN-224는, 고체 상태이고, 상기 PCN-224의 결정 크기는 5 μm 이하이고, 평균 기공 크기는 5 nm 내지 1 nm인 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 상기 PCN-224은, CsF 용액 내에서 분해 가능한 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 조성물은, 용매를 더 포함하고, 상기 용매는, 물, 아세톤 (Acetone), 벤질알콜, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올, tert-부탄올, 아세토니트릴 (Acetonitrile), 에테르, 엔-메틸-2-피롤리돈 (NMP, N-methyl-2-pyrrolidone), 디메틸폼아미드 (Dimethylformamide, DMF), 디메틸아세트아미드 (DMAc, dimethylacetamide), 자일렌 (Xylene), 벤젠 (Benzene), 클로로폼 ($CHCl_3$), 톨루엔 (Toluene), 테트라하이드로퓨란 (THF), 글리세린 (Glycerin), 에틸렌 글리콜 (Ethylene glycol), 디메틸피롤리돈 (Dimethylpyrrolidone), 사이클로헥산 (Hexane) 및 디메틸술폭사이드 (Dimethyl sulphoxide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 PCN-224는, 상기 조성물 중 1 몰% 내지 30 몰%로 포함되는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기염료는, 안트라퀴논계 염료, 아닐리노 아조계 염료, 트리페닐메탄계 염료, 피라졸 아조계 염료, 피리돈 아조계 염료, 아트라피리돈계 염료, 옥소놀계 염료, 벤질리덴 염료 및 크산텐 염료로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기염료는, 아조계 염료이며, 상기 아조계 염료는, 메틸 바이올렛, 메틸 옐로우, 메틸 오렌지, 메틸 레드 및 메틸 그린으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 유기염료 흡착용 조성물을 포함하는, 제품에 관한 것이다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제품은, 상기 조성물이 함침, 코팅 또는 이 둘에 의해 포함되는 기재를 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 기재는, 섬유, 부직포, 플라스틱, 금속 및 유리로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제품은, 분말(powder), 용액(solution), 에멀젼(emulsion), 분산액(dispersion), 현탁액(Suspension) 및 슬러리(slurry)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제품은, 필터, 멤브레인 또는 흡착제인 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 유기염료 흡착용 조성물을 포함하고, 유기염료의 감지 또는 모니터링을 위한, 센서에 관한 것이다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 센서는, 광신호 변화를 측정하고, 상기 센서는, 유기염료의 정성 및 정량 분석에 이용되는 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 조성물과 염료 화합물을 접촉시키는 단계; 를 포함하는, 유기염료의 흡착 제거 방법에 관한 것이다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 염료 화합물을 접촉시키는 단계는, 수성 용액 내에서 이루어지는 것일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 염료 화합물을 접촉시키는 단계는, pH 6 내지 8의 수성 용액 내에서 이루어지는 것일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 염료 화합물을 접촉시키는 단계는, 5 분 이내에 70 % 이상의 염료가 흡착 제거되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명은, Zr 기반 포피린 금속-유기 골격체(Zr(IV)-based porphyrinic metal-organic framework) 계열인 PCN-224를 사용하여 대표적인 유기염료, 즉 아조계열의 유기염료에 대한 우수한 흡착 제거 성능을 갖는 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의한 조성물은, 필터, 멤브레인, 센서, 흡착제 등으로 활용 가능하고, 수처리, 정수 등의 분야에서 유기염료, 약물 등과 같은 화학종의 모니터링, 흡착, 제거, 분석 등을 위한 시스템에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, PCN-224의 PXRD 데이터를 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, PCN-224 (Scale bar: 4 μm)의 SEM 이미지를 나타낸 것으로, PCN-224 결정은 1.5 μm의 크기의 큐빅 형태를 갖는다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, (a) 77 K에서 PCN-224의 N_2 isotherm data(BET surface area은 2982 $m^2 g^{-1}$), (b) “cylindrical oxide surface model”에 의해 계산된 PCN-224의 기공 크기 분포를 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, PCN-224의 이론적 기공 크기 분포 및 접근 가능한 표면적을 나타낸 것으로, (a) PCN-224의 시뮬레이션 구조는 조절자(modulator)가 완전히 차지하는 Zr 노드를 사용하여 모델링된 것이고, (b) Poreblazer 사용하여 시뮬레이션된 구조의 기공 크기 분포이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, (a) PCN-224의 내수성 테스트이며, PCN-224의 구조는 3개월 동안 탈이온수 내에서 안정적으로 유지된다; (b) pH 용액에서 PCN-224의 안정성 테스트이며, PCN-224 구조의 결정도는 pH 12를 제외하고 pH 2-11의 넓은 pH 범위에서 유지되며, PCN-224 구조는 pH 12 용액에서 붕괴된다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라, (a) 20 mg의 MOF를 포함하는 80 mL 염료 용액에서 PCN-224의 MO 흡착에 대한 UV-Vis 스펙트럼이며, 각 샘플은 UV-vis 측정 전에 10 배 희석되고, 5 분 후 약 70 %의 MO가 PCN-224에 흡착된다; (b) MO 흡착 실험 중 시간에 따른 염료 용액의 색상 변화를 나타낸 것이다.

도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따라, (a) 다른 초기 농도에서 PCN-224에 MO의 흡착 용량 및 (b) pseudo-second-order kinetic model에 따라 PCN-224로 MO의 선형 회귀를 나타낸 것이다.

도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 메틸오렌지 및 포피린 리간드 간의 π π 상호작용에 관한 것으로, (a)

TCPP 및 TCPP:MO의 UV-vis 스펙트럼 (b) “Forcite” 를 사용하여 두 분자의 형상 최적화를 나타낸 것이다.

도 9는, 본 발명의 일 실시예에 따라, PCN-224 및 MO 흡착 PCN-224의 형광 스펙트럼을 나타낸 것으로, MO 흡착된 PCN-224는 메틸 오렌지와 포피린 리간드 사이의 π-π 상호작용을 형성하면서 퀀칭된다.

도 10은, 본 발명의 일 실시예에 따라, PCN-224의 모든 초기 농도에서 MO 흡착에 대한 누적 제거를 나타낸 것이다.

도 11은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 다양한 MOF의 MO 흡착 용량(MOF*는 염료 흡착 실험 시 염료 용액의 pH가 중성 유지됨을 나타냄)을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 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. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0030] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0031] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0032] 이하, 본 발명의 유기염료 흡착용 조성물 및 이의 활용에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 본 발명은, 유기염료 흡착용 조성물에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기염료 흡착용 조성물은, 수중에서 물리적/화학적으로 우수한 안정성을 가지는 지르코늄 기반 금속-유기 골격체를 이용한 유기염료 흡착 제거용 조성물을 제공하는 것이다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기염료 흡착용 조성물은, Zr 기반 포피린-유기 골격체 (Zr(IV)-based porphyrinic metal-organic framework)로 PCN-224를 포함할 수 있다. 상기 PCN-224는, 높은 내수성(water stability), 큰 모공 부피 및 다양한 상호작용 부위를 갖는 것으로, 특히 구조 내에 리간드 및 금속 노드에서 유기염료와의 상호작용 부위를 제공하여 우수한 유기염료 흡착 능력을 제공할 수 있다.

[0035] 즉, 본 발명은, PCN-224는 최적의 기공 구조와 염료 분자를 흡착할 수 있는 큰 모공 부피와 같은 유리한 구조적 특성을 가지며, 포피린 링커(또는, 리간드)와 Zr 노드는 프레임워크와 유기염료 사이의 π-π 상호작용 및 결합 형성을 유도하여 높은 흡착 능력뿐만 아니라 보고된 MOF 중 더 높은 염료 흡착 능력을 나타낼 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 예로, 상기 PCN-224는 수중에서 물리적/화학적으로 우수한 구조적 안정성을 가진다. 또한, 유기염료의 기공 내로 유입이 유리하고, 다양한 흡착 부위가 존재하여 유기염료를 신속하게 트랩시키고 큰 흡착 용량으로 인하여 유기염료의 우수한 흡착 제거 성능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 소량의 PCN-224 고체를 적용하여도 10분 이하; 5분 이하; 2분 이하의 짧은 시간 내에 신속하게 유기염료를 흡착 제거할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 예로, 상기 유기염료 흡착용 조성물 중 PCN-224는 1 몰% 내지 30 몰%; 1 몰% 내지 20 몰%; 1 몰% 내지 15 몰%; 1 몰% 내지 10 몰%; 1.5 몰% 내지 6 몰%; 또는 4 몰% 내지 6 몰%로 포함될 수 있고, 상기 범위 내에 포함되면 신속하고 안정적으로 유기염료의 흡착 제거 효과를 제공할 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 예로, 상기 PCN-224는, 고체 상태이고, 상기 PCN-224의 결정 크기는 5 μm 이하; 3 μm 이하; 2 μm 이하; 1 μm 이하이고, 평균 기공 크기는 5 nm 이하; 5 nm 내지 1 nm; 또는 3 nm 내지 1 nm일 수 있다. 이러한 기공 크기는 유기염료, 예를 들어, 2nm 이하의 크기인 유기 염료의 기공 내로 유입에 유리하고 유기염료와의 넓은 결합 부위를 제공할 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기염료는, 안트라퀴논계 염료, 아닐리노 아조계 염료, 트리페닐메탄계 염료, 피라졸 아조계 염료, 피리돈 아조계 염료, 아트라피리돈계 염료, 옥소놀계 염료, 벤질리덴 염료, 크산텐 염료 및 크레졸 염료로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 유기염료(Organic

Dye)는 브로모페놀 블루, 브로모티몰 블루, 브로모크레졸 그린, 브로모크레졸 퍼플, 콩고 레드, 메틸 바이올렛, 메틸 옐로우, 메틸 오렌지, 메틸 레드 및 메틸 그린, 펜타메톡시, 페놀프탈레인, 티모프탈레인, p-나프톨벤제인(naphtholbenzein), 4-니트로페놀, 3-니트로페놀, o-크레졸프탈레인(cresolphthalein), m-크레졸 레드, 티몰 블루, m-크레졸 퍼플 및 페놀 레드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 예로, 상기 조성물은, 유기염료에 제한되지 않고 수생태계에 용해되어있는 오염물질인 중금속, 살충제, 의약품 등의 유기/무기 오염물에 대한 흡착 성능을 제공할 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 예로, 상기 PCN-224의 유기염료 흡착량은, 초기 농도에 따라 300에서 1000 mg g^{-1} 일 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기염료 흡착용 조성물은, 용매를 더 포함하고, 상기 용매는 물, 유기 용매 또는 이 둘을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는, 상기 조성물의 유기염료 흡착 효과를 저해하지 않고, Zr 기반 금속-유기 골격체를 분산시키는 것으로, 상기 조성물의 활용 분야에 따라 적절하게 선택될 수 있으며, 구체적으로, 물, 아세톤 (Acetone), 벤질알콜, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올, tert-부탄올, 아세토니트릴 (Acetonitrile), 에테르, 엔-메틸-2-피롤리돈 (NMP, N-methyl-2-pyrrolidone), 디메틸폼아미드 (Dimethylformamide, DMF), 디메틸아세트아미드 (DMAc, dimethylacetamide), 자일렌 (Xylene), 벤젠 (Benzene), 클로로폼 ($CHCl_3$),톨루엔 (Toluene), 테트라하이드로퓨란 (THF), 글리세린 (Glycerin), 에틸렌 글리콜 (Ethylene glycol), 디메틸피롤리돈 (Dimethylpyrrolidone), 사이클로헥산 (Hexane) 및 디메틸술폭사이드 (Dimethyl sulphoxide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기염료 흡착용 조성물은, 분말, 과립, 현탁액, 슬러리, 에멀젼, 서스펜션, 페이스트, 에어로졸, 스프레이, 코팅 또는 함침되어 결합된 필름, 섬유, 비즈 등과 같은 성형체 등으로 준비될 수 있다.

[0044] 본 발명은, 본 발명에 의한 유기염료 흡착용 조성물을 포함하는 제품에 관한 것이다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제품은, 유기염료의 흡착 제거, 접촉 방지, 차단, 감지 또는 모니터링, 인체 보호 등의 기능을 갖는 제품일 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 의한 제품은, 수중 내에서 물리적 및 화학적 안정성을 갖는 Zr 기반 금속-유기 골격체를 이용하여 수중 내이 효과적인 유기염료의 흡착 제거에 활용할 수 있으며, 폐수, 정수 시스템에 활용할 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제품은, 상기 조성물이 함침, 코팅, 증착, 혼합, 성형 등에 의해서 포함되는 기재를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 기재는 제품의 용도 및/또는 기능에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 또한, 상기 제품은, 액상, 분말, 과립 등의 고상, 현탁액, 슬러리, 에멀젼, 서스펜션, 페이스트, 에어로졸, 스프레이 등의 제형일 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 예로, 상기 기재는, 상기 유기염료 흡착용 조성물이 적용 가능한 것이라면 제한 없이 사용될 수 있고, 예를 들어, 다공성 또는 비다공성일 수 있고, 섬유; 목재; 셀룰로오스 종이; 직물; 및 금속, 폴리머 수지 또는 유리의 분말, 시트, 필름 또는 비즈; 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0048] 본 발명의 일 예로, 상기 제품은, 예를 들어, 보호/차단막 또는 필름, 운동복, 운동화, 등산복, 텐트, 등산화, 장갑, 장화, 마스크, 모자, 헬멧, 화학적 여과기의 방독면, 방역복, 방독면 정화통, 집단보호장비의 가스여과기, 소방의류 및 장비 등의 보호 의류 및 보호 장비, 제약(분말, 액상, 에멀젼, 캡슐 등의 형태), 거즈, 솜, 밴드 등의 의료 용구, 코스메틱, 센서, 필터, 방향제, 흡착제, 멤브레인, 정수기, 공기정화기 등에 적용될 수 있으며, 이에 제한하는 것은 아니다. 또한, 상기 제품은, 유기염료의 흡착 기능을 이용한 제품이며, 예를 들어, 태양전지, 디스플레이 등일 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 예로, 상기 센서는 유기염료의 감지 또는 모니터링을 위한 것으로, 유기염료의 접촉 및 흡착 과정에서 광신호, 예를 들어, 발색(또는, 비색), 형광, 형광 강도, 전기적 신호 등을 통해 감지 또는 모니터링할 수 있으며, 이를 기능을 위해서 적절한 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 예로, 상기 센서는, 광신호 및/또는 전기적 신호를 이용하여 유기염료의 정성 및/또는 정량 분석에 이용할 수 있다. 예를 들어, 상기 센서는 유기염료와 접촉 시 퀀칭 효과에 의한 형광 강도의 변화를 이용할 수 있다.

[0051] 본 발명은 본 발명에 의한 유기염료 흡착용 조성물을 이용한 유기염료의 흡착 제거 방법에 관한 것으로, 본 발

명에 의한 유기염료 흡착용 조성물과 유기염료를 접촉시키는 단계; 를 포함할 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 예로, 상기 유기염료를 접촉시키는 단계에서 상기 유기염료는, 액상, 고상, 기상 및 에어로졸 중 적어도 하나의 상태일 수 있으며, 바람직하게는 수성 용액 내에 존재할 수 있다. 즉, 상기 유기염료는 수성 용액 내에 분산, 용해, 등의 다양한 형태로 존재할 수 있다.

[0053] 예를 들어, 상기 유기염료를 접촉시키는 단계는, pH 6 내지 8; pH 6.5 내지 7; 또는 약 중성의 용액 내에서 이루어질 수 있다. 예를 들어, 상기 유기염료를 접촉시키는 단계는, 5 분 이내에 70 % 이상의 염료가 흡착 제거될 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 예로, 상기 유기염료를 접촉시키는 단계는 다양한 온도 범위에서 이루어지고 0 ℃ 이상; 0 ℃ 내지 100 ℃; 5 ℃ 내지 50 ℃; 또는 1 ℃ 내지 실온(RT)일 수 있다.

[0055] 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고, 하기의 특허 청구의 범위, 발명의 상세한 설명 및 첨부된 도면에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있다.

[0056] **실시예**

[0057] **(1) 합성**

[0058] $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$(125 mg, 0.39 mmol)를 100mL 바이알에서 DMF(50mL)에 용해시키고, TCPP(25 mg, 0.032 mmol) 및 아세트산(12.5mL)을 상기 용액에 첨가하고 초음파 처리를 통해 용해시켰다. 혼합물은 16 mL의 4개의 바이알로 나뉘었다. 혼합물은 각각 72시간 동안 65 ℃로 가열한 다음 3시간 이상 냉각되었다. 보라색 분말 결정은 반응 후 유리병에서 수득하였다. 수율은 ~330 mg이고, 샘플은 신선한 fresh DMF와 아세톤으로 4일 간 세척하고 24시간 동안 100 ℃에서 진공 상태에서 건조하였다.

[0059] **(2) 분해(Digestion)**

[0060] PCN-224 구조의 분해는 CsF4 이용한 방법으로 이루어졌으며, CsF 용액은 450 μL의 DMSO-d6 및 250 μL의 D_2O 내에서 24 mg의 CsF 용해시켜 제조하였다. 상기 합성되고 건조된 PCN-224는 CsF 용액 내에서 소화되고 혼합물은 10 min 동안 초음파 처리되었다.

[0061] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, PCN-224의 PXRD (powder X-ray diffraction) 데이터를 나타낸 것으로, 시뮬레이션된 PXRD 패턴과 일치하는 것을 확인할 수 있다.

[0062] 도 2의 PCN-224 (Scale bar: 4 μm)의 SEM (scanning electron microscopy)이미지에서 PCN-224 결정이 1.5 μm의 크기의 규빅 형태를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0063] 도 3에서 PCN-224의 BET 비표면적이 2982 $m^2 g^{-1}$(N_2 adsorption at 77 K)이고 PCN-224의 주요 기공 크기가 대략 2.4 nm인 것을 확인할 수 있다.

[0064] 도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, PCN-224의 이론적 기공 크기 분포 및 접근 가능한 표면적을 나타낸 것으로, (a) PCN-224의 시뮬레이션 구조는 조절자(modulator)가 완전히 차지하는 Zr 노드를 사용하여 모델링된 것이고, (b) Poreblazer를 사용하여 시뮬레이션된 구조의 기공 크기 분포이다.

[0065] 도 4에서 이론적 접근 가능한 표면적 및 기공 크기 분포가 각각 2781 $m^2 g^{-1}$ 및 2.4 nm인 것을 확인할 수 있다. 이론적 및 실험적 데이터가 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

[0066] 도 5에서 PCN-224의 물 및 pH 2 내지 12 범위 내에서 구조적 안정성을 나타낸 것으로, 이러한 안정성 테스트를 통해서 흡수제(adsorbent)로서 적용 가능함을 확인하기 위한 것이다. PCN-224은 3개월 동안 물 및 pH 2 내지 11 용액 내에서 높은 안정성(즉, 구조적 안정성)을 가지며, 이는 염료 농도에 따른 다양한 염료 용액의 pH에서도 염료 흡착 성능을 제공할 수 있다.

[0067] **(3) 흡착 실험 (Adsorption Experiments)**

[0068] PCN-224의 염료 흡착은 메틸 오렌지(MO, methyl orange)를 사용하여 수행하였다. 2.5 g L^{-1}의 스탁 용액을 제조하고, 스탁 용액을 이용하여 100에서 900 mg L^{-1}에 이르는 다중 농도의 염료 용액을 제조하였다. 염료

용액은, pH 값을 제어하지 않은 원래 상태이며, adsorption kinetics 및 isotherm studies는 다중 염료 농도 범위에서 수행되었다.

[0069] 본 실험은 20 mg의 PCN-224을 80mL 유리병에 넣고 실온(room temperature)에서 800rpm으로 교반하면서 이루어졌다. adsorption kinetic에 영향을 미치기 때문에 교반 속도를 일정하게 유지하는 것이 중요하다. 흡착이 완료되거나 시간(t) 이후에, 0.5mL의 혼합물은 주사기로 추출되고 분취액은 즉각적으로 disposable syringe filter (PTFE, hydrophobic, Φ13mm, 0.2 μm)를 사용하여 MOF 입자를 여과하였다. 여과된 용액은 UV-vis 스펙트럼을 얻기 위한 초기 농도의 비율로 희석되고, 각 농도에서 시간당 흡광도는 희석된 용액을 사용하여 측정되었다.

[0070] 흡착량 및 흡착 용량은 흡광도를 사용하여 계산되었고, 그 결과는 도 6 내지 도 11에 나타내었다. 고농도의 희석은 계산된 흡착량 및 용량에 영향을 미치기 때문에 매우 중요한 부분입니다.

[0071] 도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라, (a) 20 mg의 MOF를 포함하는 80 mL 염료 용액에서 PCN-224의 MO 흡착에 대한 UV-Vis 스펙트럼이며, 각 샘플은 UV-vis 측정 전에 10 배 희석되고, 5 분 후 약 70 %의 MO가 PCN-224에 흡착된다; (b) 시간에 따른 MO 흡착 중 색상 변화를 나타낸 것이다.

[0072] 도 6을 살펴보면, MO 분자의 크기는 PCN-224의 기공 (aperture)을 통과하는데 적절한 크기를 가지며, PCN-224의 다양한 농도 (100, 200, 300, 600 및 900 mg L^{-1})에 따라 MO의 흡착 제거(adsorptive removal) 시간(0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 240, 300, 360 및 480 min)을 확인할 수 있다. UV-Vis 스펙트럼은 대략 70 %의 MO가 100 mg L^{-1}에서 5 min 이내로 신속하게 제거되고, 흡착 실험60 min 이후에 PCN-224으로 거의 완전하게 흡착되는 것을 확인할 수 있다.

[0073] 이는 도 7의 PCN-224의 초기 농도 증가에 따라 평형 상태에서 흡착량이 증가하고, 900 mg L^{-1}에서 PCN-224의 흡착량이 평형 상태에서 1001.4 mg g^{-1}이다. 흡착 데이터를 기반으로 adsorption kinetics는 kinetic models: pseudo-first-order 및 pseudo-second-order models로 분석하였다.

[0074] 도 8을 살펴보면, 포피린 리간드는 PCN-224 구조의 구성 요소이며, 큰 콘쥬게이트된 포피린 리간드는 염료 분자의 방향족 고리와 π-π 상호작용을 형성할 수 있다. 포피린 분자와 염료 분자 간의 π-π 상호작용은 UV-vis 스펙트럼을 확인할 수 있으며, 포피린 모이어티가 염료 분자에 의해 영향을 받을 때 포피린 리간드는 대략 400 nm에 위치한 “Soret band”가 이동된다. 즉, 이는 MO의 방향족 고리와 포피린 리간드의 π-π 상호작용을 형성을 보여준다. 도 8에서 대략 0.7 nm로 TCPP-MO 용액에서 Soret band 이동을 확인할 수 있다.

[0075] 즉, 염료 분자는 화학적 및 물리적 방법으로 통해 MOF를 이용하여 수성 용액 내에서 제거된다. 구체적으로, 정전기, π-π 상호작용과 같은 약한 상호작용과 MOF와 유기염료 간의 수소 결합 및 배위 결합과 같은 강한 상호작용은 흡착 능력을 향상시킬 수 있다. PCN-224는 다양한 구조적 이점이 있기 때문에 염료 흡착을 위한 잠재적으로 허용 가능한 플랫폼입니다.

[0076] 도 9에서 MO 분자와 포피린 코어가 상호작용할 때 포피린 모이어티는 퀀칭될 수 있으며, 퀀칭 효과(quenching effect)는 결정구조와 분자 시스템 모두에서 동일한 결과를 보여준다. MO 분자가 흡착된 PCN-224는 pristine PCN-224 샘플과 달리 현저하게 퀀칭된 것을 확인할 수 있다.

[0077] 도 10에서 흡착을 통한 MO의 누적 제거는 모든 농도에서 측정될 수 있고, PCN-224는 월등한 MO 제거율, 즉 거의 100 %의 MO를 나타낸다(MO 농도, 100 mg L^{-1}).

[0078] 또한, 이론적 흡착량(MOF의 각 단위 셀에 채워질 수 있는 MO의 수의 계산)과 실험값의 비교 시 이론값(PCN-224의 단위 셀 내 60 MO 분자 흡착)이고 실험값 (50 MO 분자)이다.

[0079] PCN-224와 보고된 MOF의 MO 흡착량을 비교하였으며, 그 결과는 도 11에 나타내었다. 즉, PCN-224는 보고된 MOF에 비하여 월등하게 높은 흡착량을 확인할 수 있다. pH 중성 및 MO (900 mg L^{-1})에서 MIL-100(Fe)의 흡착량은 484 mg g^{-1} 이지만, PCN-224는 MIL-100(Fe) 보다 월등하게 높은 흡착량을 나타낸다.

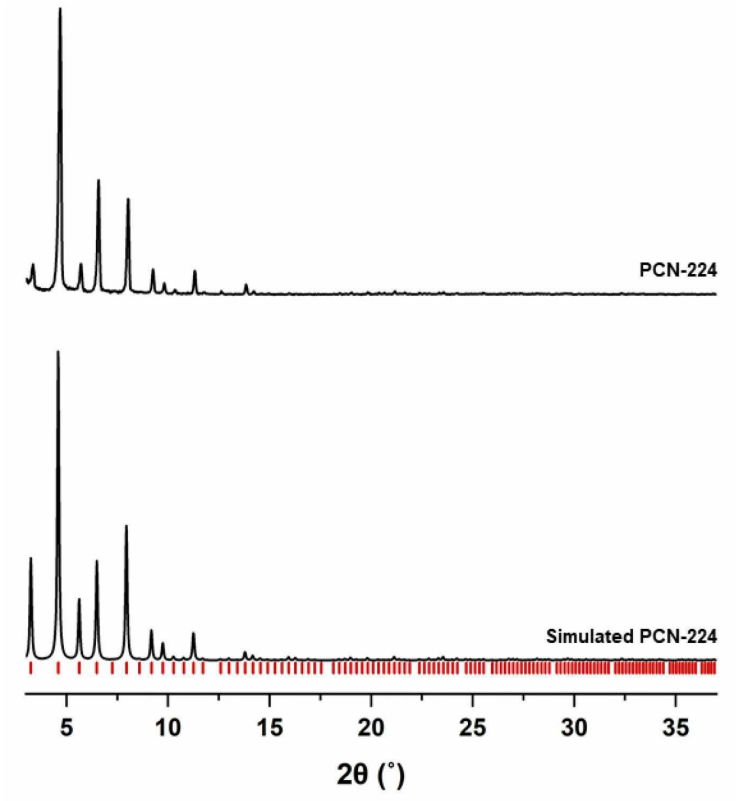
[0080] 본 발명은, PCN-224의 높은 물 안정성(water stability), 큰 기공 및 다양한 상호작용 부위를 활용하여 유기염료의 흡착 제거를 위한 용도로 효과적으로 활용할 수 있는 유기염료 흡착용 조성을 제공할 수 있다. 본 발명에서 PCN-224는 높은 표면적 및 화학적 안정성과 같은 구조적 특성을 가진 Zr-porphyrinic MOF로서, 수성 용액

(aqueous solution)에서 유기 오염물질의 흡착에 적합한 것을 확인하였다. 대표적인 아조 염료, 즉 메틸 오렌지는 adsorption kinetics 및 isotherms analysis을 통해 PCN-224에 흡착 능력을 확인하는데 사용하였다. 특히, 높은 다공성을 가진 PCN-224는 보고된 MOF 중 높은 염료 흡착량을 나타내고, PCN-224에 염료 흡착의 최상의 성능은 π-π 상호작용(π-π interaction), 배위 결합(coordination bonding) 및 정전기 상호작용(electrostatic interaction)과 같은 흡착 및 흡착제 간의 구조적 특성과 상호작용에 기인한 것이다.

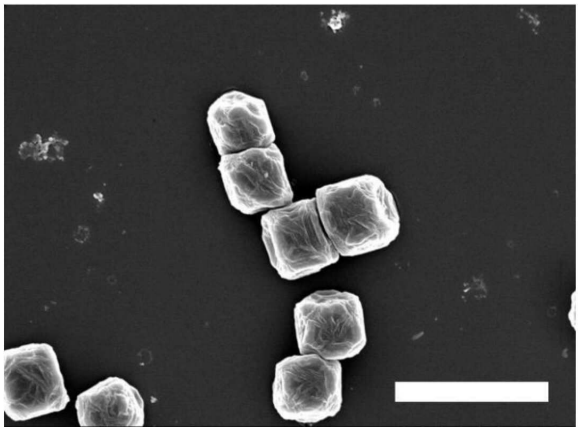
[0081] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

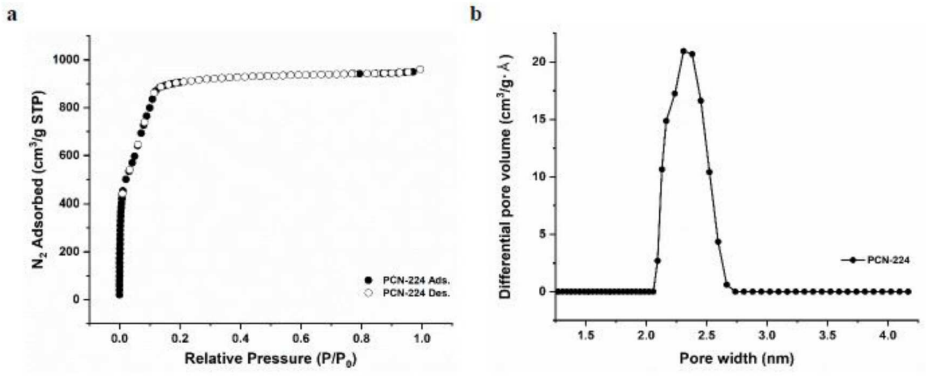
도면1



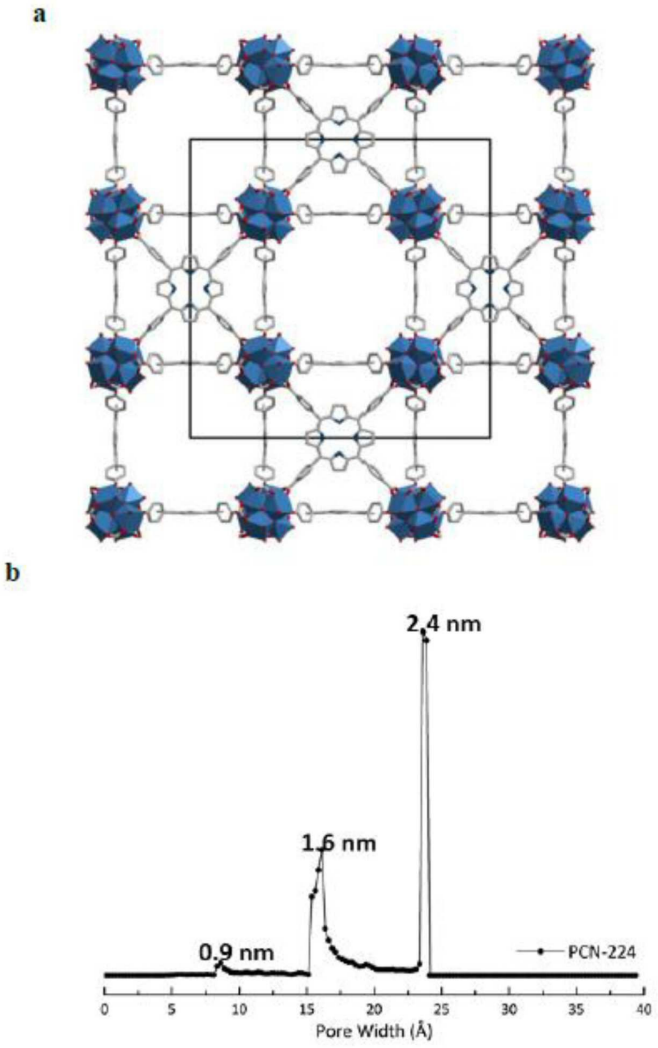
도면2



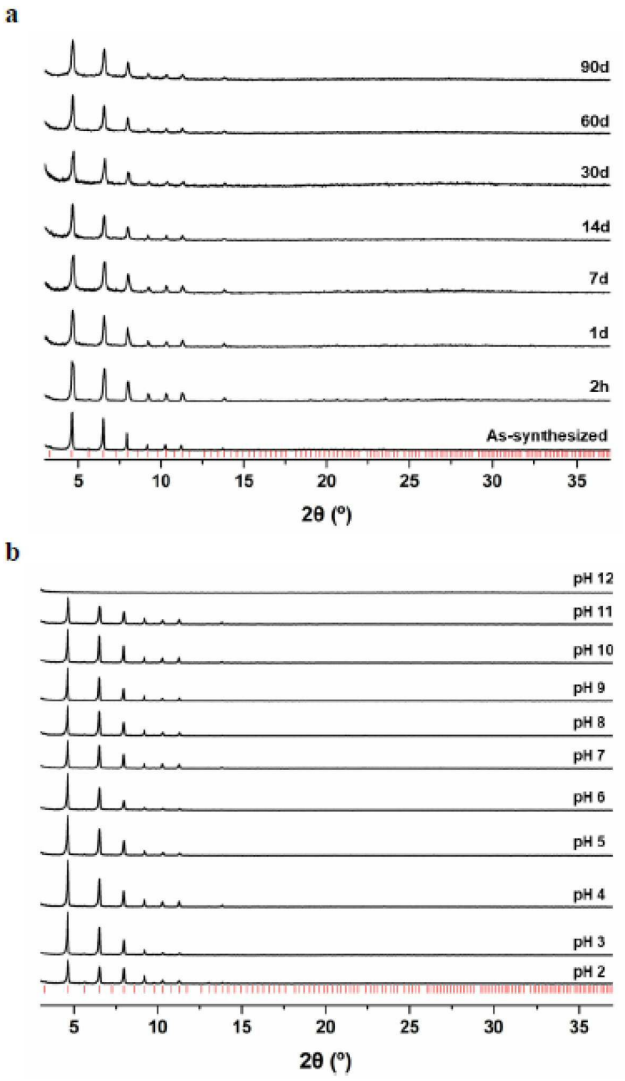
도면3


a
b
N2 Adsorbed (cm3/g STP)
Relative Pressure (P/P0)
PCN-224 Ads.
PCN-224 Des.
Differential pore volume (cm3/g·Å)
Pore width (nm)
PCN-224

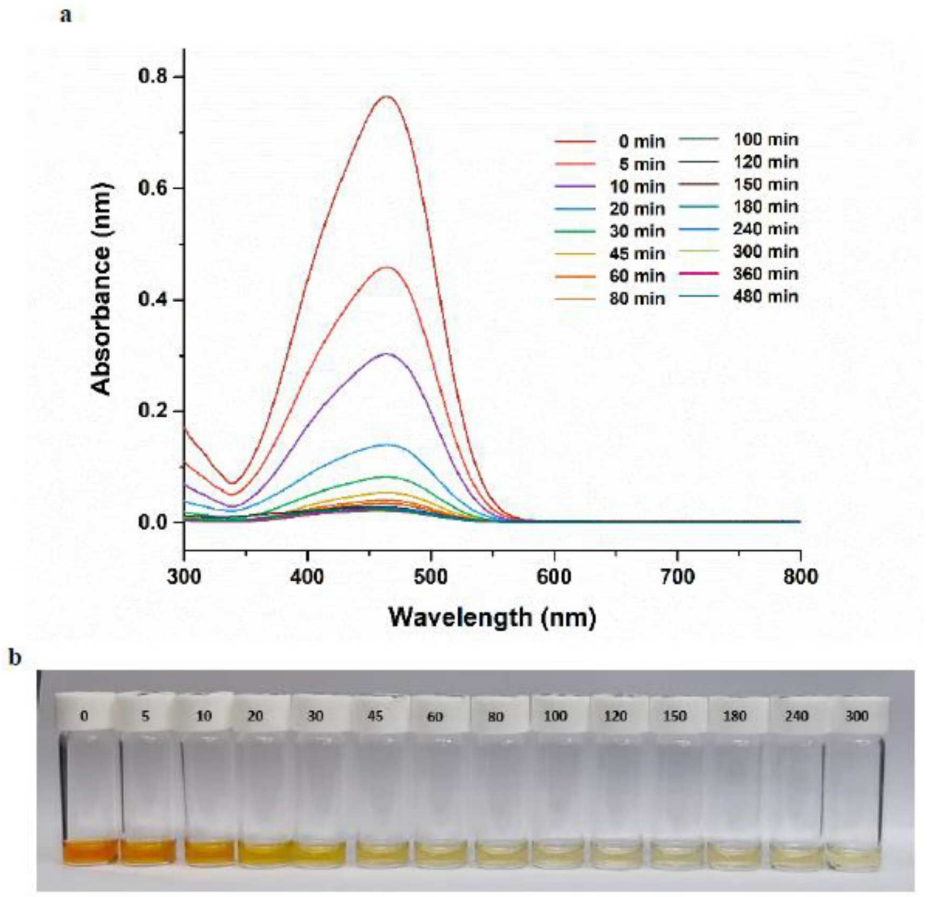
도면4


a
b
2.4 nm
1.6 nm
0.9 nm
PCN-224
Pore Width (Å)

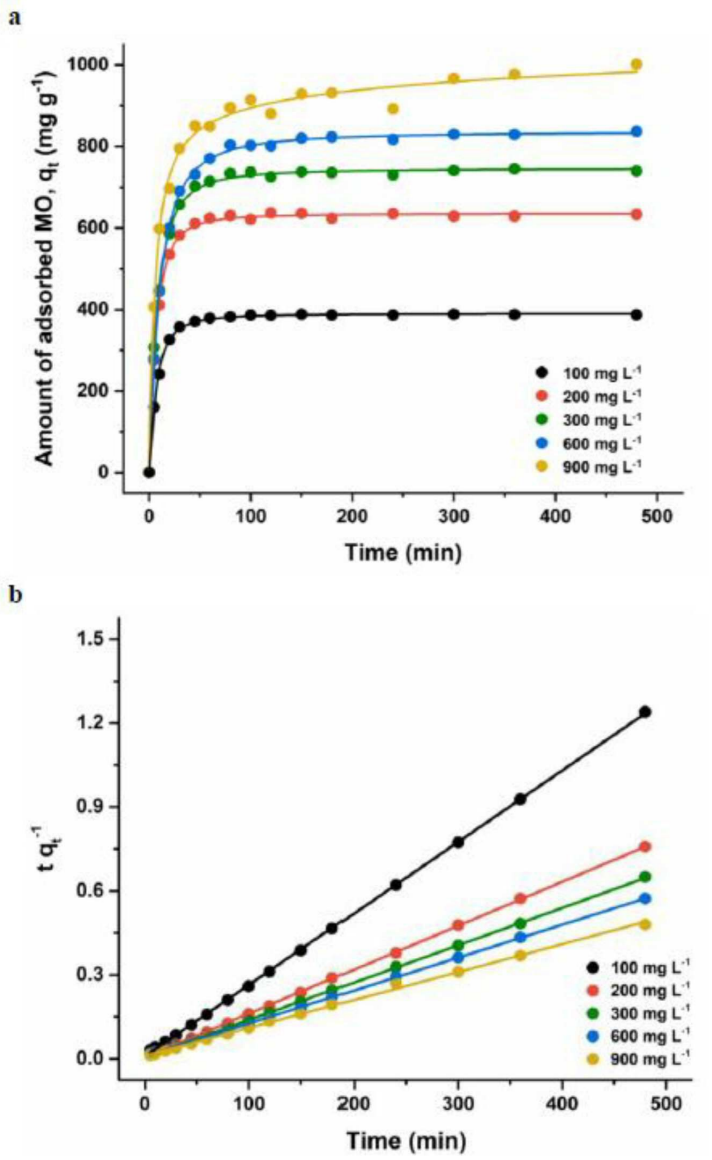
도면5


a
90d
60d
30d
14d
7d
1d
2h
As-synthesized
5
10
15
20
25
30
35
2θ (°)
b
pH 12
pH 11
pH 10
pH 9
pH 8
pH 7
pH 6
pH 5
pH 4
pH 3
pH 2
5
10
15
20
25
30
35
2θ (°)

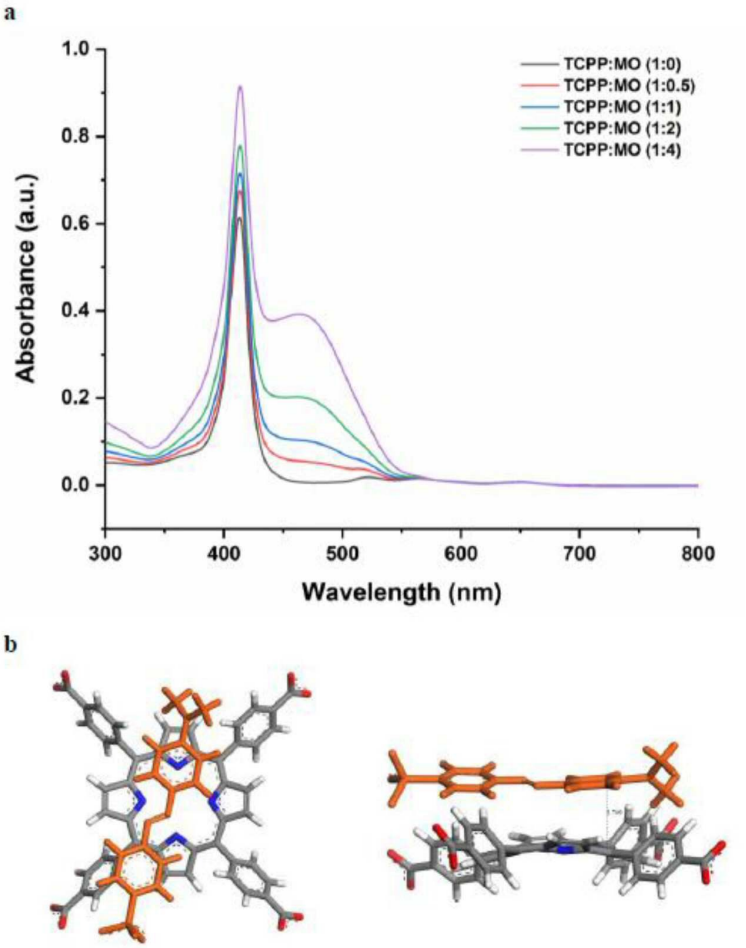
도면6


a
Absorbance (nm)
Wavelength (nm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
300
400
500
600
700
800
0 min
5 min
10 min
20 min
30 min
45 min
60 min
80 min
100 min
120 min
150 min
180 min
240 min
300 min
360 min
480 min
b
0
5
10
20
30
45
60
80
100
120
150
180
240
300

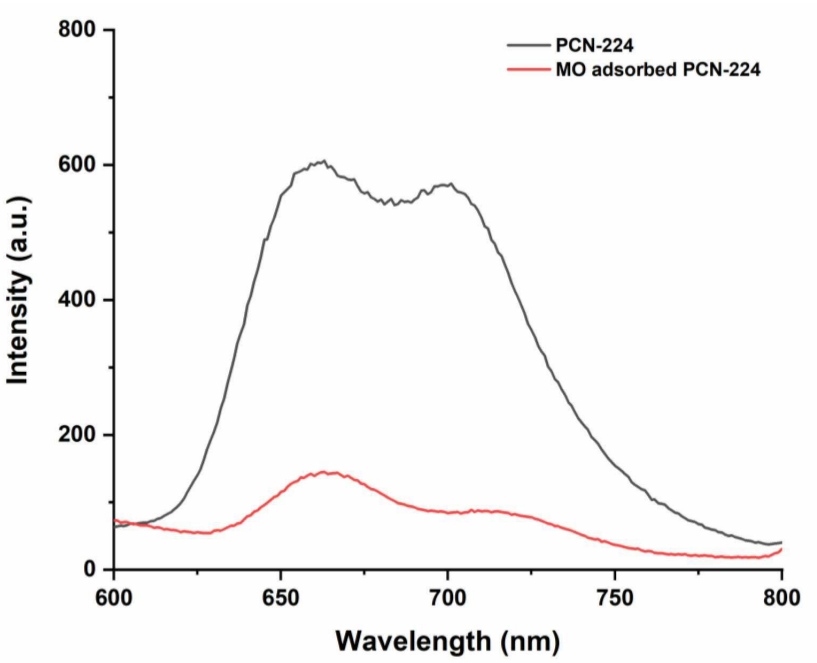
도면7


a
Amount of adsorbed MO, q_t (mg g^{-1})
Time (min)
100 mg L^{-1}
200 mg L^{-1}
300 mg L^{-1}
600 mg L^{-1}
900 mg L^{-1}
b
t q_t^{-1}
Time (min)
100 mg L^{-1}
200 mg L^{-1}
300 mg L^{-1}
600 mg L^{-1}
900 mg L^{-1}

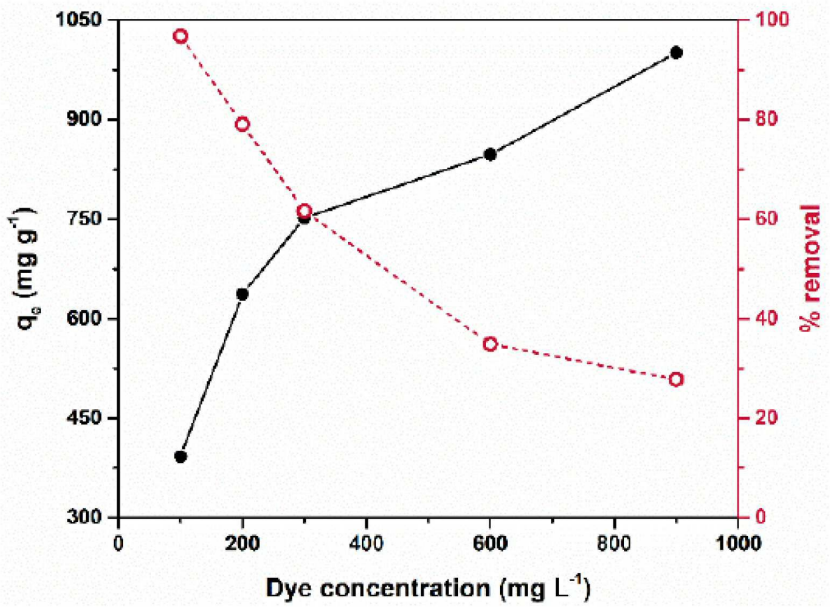
도면8


a
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Absorbance (a.u.)
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
TCPP:MO (1:0)
TCPP:MO (1:0.5)
TCPP:MO (1:1)
TCPP:MO (1:2)
TCPP:MO (1:4)
b

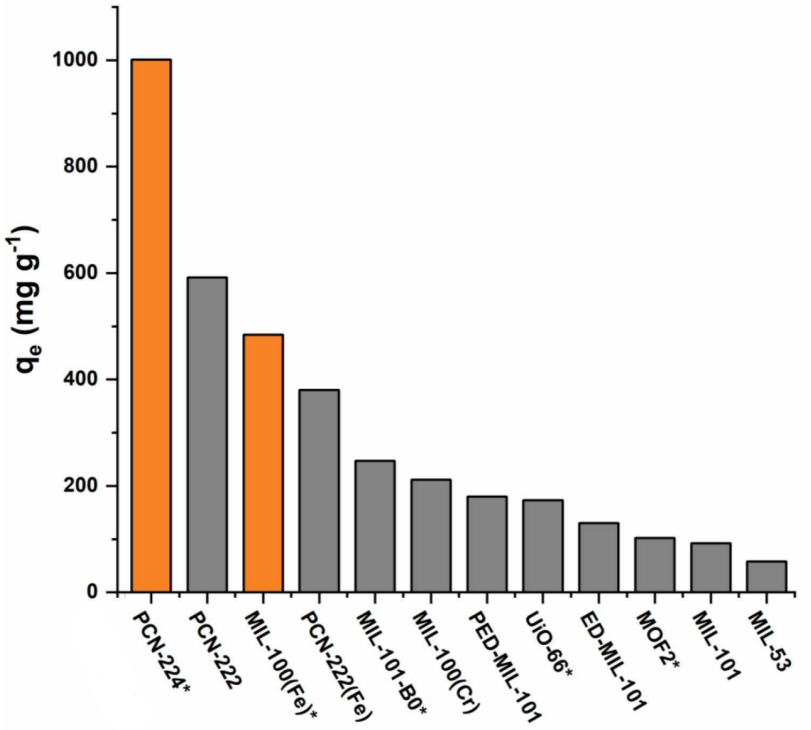
도면9


800
600
400
200
0
Intensity (a.u.)
600
650
700
750
800
Wavelength (nm)
PCN-224
MO adsorbed PCN-224

도면10


1050
900
750
600
450
300
0
200
400
600
800
1000
100
80
60
40
20
0
q_e (mg g^{-1})
% removal
Dye concentration (mg L^{-1})

도면11


1000
800
600
400
200
0
q_e (mg g^{-1})
PCN-224*
PCN-222
MIL-100(Fe)*
PCN-222(Fe)
MIL-101-B0*
MIL-100(Cr)
PED-MIL-101
UiO-66*
ED-MIL-101
MOF2*
MIL-101
MIL-53