

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0051721 (43) 공개일자 2014년05월02일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01J 20/26 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0118099 (22) 출원일자 2012년10월23일 심사청구일자 2012년10월23일	(71) 출원인 세종대학교산학협력단 서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교) (72) 발명자 신구 서울 서초구 신반포로19길 10, 34동 303호 (반포동, 신반포한신아파트) 김지현 서울 광진구 긴고랑로20길 41, 스카이홈 401호 (중곡동) (74) 대리인 특허법인이상	

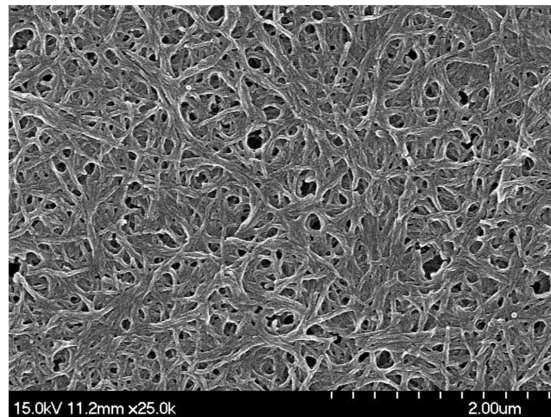
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 폴리-N-페닐글리신 나노섬유의 합성 및 이의 응용

(57) 요약

폴리-N-페닐글리신 나노섬유의 합성과 이의 금속 흡착제로의 응용, 및 폴리-N-페닐글리신 나노섬유/산화 금속 나노입자의 복합체의 합성과 이의 금속 흡착제로의 응용을 제공한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345152445
부처명	교육과학기술부
연구사업명	일반연구자지원사업
연구과제명	폴리아닐린의 자기조립-3차원구조의 폴리아닐린
기 여 율	1/2
주관기관	세종대학교 산학협력단
연구기간	2011.09.01 ~ 2012.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2012-0005859
부처명	교육과학기술부
연구사업명	대학중점연구소 지원사업
연구과제명	그래핀 나노 복합구조 및 전자소자 연구
기 여 율	1/2
주관기관	세종대학교 산학협력단
연구기간	2010.09.01 ~ 2019.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

폴리-N-페닐글리신 나노섬유를 포함하는 금속 흡착제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 흡착제는 상기 나노섬유가 망상으로 얽힌 나노 웹 구조를 갖는 금속 흡착제.

청구항 3

폴리-N-페닐글리신 나노섬유; 및

상기 나노섬유에 결합된 산화 금속 나노입자를 포함하는 유무기 복합체.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 산화 금속 나노입자의 금속은 철, 알루미늄, 망간 및 이들의 2 이상의 합금 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 유무기 복합체.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 복합체는 상기 나노섬유가 망상으로 얽힌 나노 웹 구조를 갖는 유무기 복합체.

청구항 6

N-페닐글리신 단량체, 아민계 반응 촉진제 및 산화 금속 나노입자가 혼합된 혼합물을 준비하는 단계;

상기 혼합물을 산화제를 함유한 산 용액에 첨가하여 중합 반응물을 형성하는 단계; 및

상기 중합 반응물의 N-페닐글리신 단량체를 중합시켜 폴리-N-페닐글리신 나노섬유 및 상기 나노섬유에 결합된 산화 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는 유무기 복합체 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 산화 금속 나노입자의 금속은 철, 알루미늄, 망간 및 이들의 2 이상의 합금 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 유무기 복합체 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 복합체를 염기성 용액으로 처리하여 상기 폴리-N-페닐글리신 나노섬유를 디도핑하는 단계를 더 포함하는 유무기 복합체 제조방법.

청구항 9

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항의 유무기 복합체를 포함하는 금속 흡착제.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리-N-페닐글리신 나노섬유의 합성 및 이의 응용에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리-N-페닐글리신 나노섬유의 합성과 이의 금속 흡착제로의 응용, 및 폴리-N-페닐글리신 나노섬유/산화 금속 나노입자의 복합체의 합성과 이의 금속 흡착제로의 응용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현 세대에서 가장 중요한 과제 중 하나는 산업과정에서 발생하는 폐기물의 처리이다. 특히 물은 모든 생명체에 있어 필수적인 액체이다. 오염된 물에 포함된 중금속은 매우 희석된 농도에도 불구하고 인간과 환경에 치명적인 독성이 있기 때문에 특별한 주의가 필요하다.

[0003] 수중 오염물질을 제거하는 기술로는 주로 흡착, 석출, 막분리, 이온교환 등의 방법이 사용된다. 그 중 흡착에 의한 제거는 다른 방법에 비하여 경제적이고 효과적으로 수중 오염물질을 제거하는 것으로 알려져 있으며, 이때 제거효율은 대상 오염물질과 흡착제의 친화력에 의존한다.

[0004] 탄소는 수중 중금속 등 각종 오염 물질을 제거하는데 많이 사용되는 흡착제 중 하나이다. 다양한 형태의 탄소 및 탄소복합소재가 흡착 효과를 갖는다는 것이 많은 선행연구에서 조사되었다. 그래핀은 가장 최근 알려진 탄소 동소체로 큰 표면적을 가지며, 특히 그래핀 산화물은 표면에 존재하는 에폭시기, 하이드록시기, 카복실기 등의 작용기들로 인해 수질 정화에 있어서 매력적인 흡착제 후보로 고려되고 있다. 하지만 그래핀 산화물은 그 합성이 어렵고 합성 과정에서 사용되는 황산 등 용액의 처리가 문제되어 그 실질적인 응용에는 한계가 있다.

[0005] 한편, 산화 철과 같은 물질도 수중 중금속 흡착에 이용될 수 있으나, 표면적을 넓히기 위해 작은 입자 크기로 제조하는 경우 유수에서 쉽게 소실되므로 그 사용 대상이 제한적인 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1040293호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 간단한 방법으로 폴리-N-페닐글리신 나노섬유, 및 폴리-N-페닐글리신 나노섬유와 산화 금속 나노입자의 복합체를 합성하고, 이들을 금속 흡착제와 같은 유용한 수질 정화 물질로 응용함에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 측면은 금속 흡착제를 제공한다.

[0009] 상기 흡착제는 폴리-N-페닐글리신 나노섬유를 포함한다. 또한, 상기 흡착제는 상기 나노섬유가 망상으로 얽힌 나노 웹 구조를 가질 수 있다.

[0010] 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 다른 측면은 유무기 복합체를 제공한다.

[0011] 상기 복합체는 폴리-N-페닐글리신 나노섬유; 및 상기 나노섬유에 결합된 산화 금속 나노입자를 포함한다.

[0012] 상기 산화 금속 나노입자의 금속은 철, 알루미늄, 망간 및 이들의 2 이상의 합금 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0013] 또한, 상기 복합체는 상기 나노섬유가 망상으로 얽힌 나노 웹 구조를 가질 수 있다.

[0014] 상술한 유무기 복합체는 금속 흡착제로서 사용될 수 있다.

[0015] 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 다른 측면은 유무기 복합체 제조방법을 제공한다.

[0016] 상기 방법은 N-페닐글리신 단량체, 아민계 반응 촉진제 및 산화 금속 나노입자가 혼합된 혼합물을 준비하는 단계; 상기 혼합물을 산화제를 함유한 산 용액에 첨가하여 중합 반응물을 형성하는 단계; 및 상기 중합 반응물의

N-페닐글리신 단량체를 중합시켜 폴리-N-페닐글리신 나노섬유 및 상기 나노섬유에 결합된 산화 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함한다.

[0017] 상기 산화 금속 나노입자의 금속은 철, 알루미늄, 망간 및 이들의 2 이상의 합금 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0018] 또한, 상기 유기 복합체 제조방법은 수득된 복합체를 염기성 용액으로 처리하여 상기 폴리-N-페닐글리신 나노섬유를 디도핑하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따르면, 간단하고 경제적인 방법으로 폴리-N-페닐글리신 나노섬유 및 폴리-N-페닐글리신 나노섬유/산화 금속 나노입자의 복합체를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에서 제조된 물질은 높은 비표면적과 많은 카복실기를 포함하므로 폐수 등 오염수 중의 금속 흡착제로 유용하게 활용할 수 있다. 특히, 폴리-N-페닐글리신 나노섬유와 산화 금속 나노입자의 복합체는 수중 금속 흡착 후 자석을 이용하여 용이하게 회수할 수 있으므로 회수 효율 또한 뛰어나다.

[0020] 다만, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 제조예 1에 따른 생성물의 SEM 이미지이다.

도 2는 제조예 1에 따른 생성물의 UV-Vis 스펙트럼이다.

도 3은 제조예 1에 따른 생성물의 적외선 스펙트럼(IR)이다.

도 4는 제조예 2에 따른 생성물의 TEM 이미지(a) 및 SEM 이미지(b)이다.

도 5는 제조예 2에 따른 생성물을 물에 넣고 자석을 가져갔을 때의 모습을 촬영한 사진이다.

도 6은 폴리-N-페닐글리신 나노섬유에 흡착된 구리 입자의 SEM 이미지(a) 및 TEM 이미지(b)이다.

도 7a 및 7b는 실험예 1 및 2에 따라 구리를 제거한 후 측정된 UV-Vis 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0023] 본 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

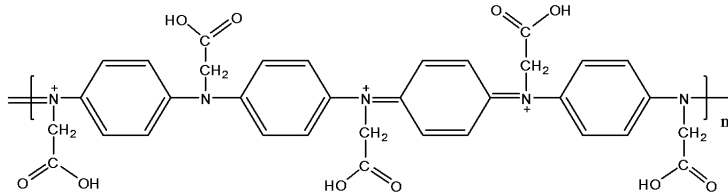
[0024] 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.

[0025] 실시예 1

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 폴리-N-페닐글리신(poly-N-phenylglycine) 나노섬유를 포함하는 금속 흡착제를 제공한다.

[0027] 상기 폴리-N-페닐글리신은 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 고분자로서, N-페닐글리신 단량체의 중합에 의해 형성할 수 있다.

[0028] <화학식 1>



[0029]

[0030] 구체적으로, 상기 폴리-N-페닐글리신 나노섬유는 N-페닐글리신 단량체와 산화제를 산 용액에서 반응시켜 제조할 수 있다. 또한, 상기 반응 시에 산화 전위를 낮추고 반응을 촉진하기 위하여 아민계 반응 촉진제를 첨가할 수 있다. 상기 반응 촉진제는 예를 들어 N-페닐-1,4-페닐렌다이아민(N-phenyl-1,4-phenylenediamine), p-페닐렌다이아민(p-phenylenediamine)과 같은 다이아민류일 수 있다.

[0031] 상기 산화제는 암모늄퍼설페이트(ammonium persulfate, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), 포타슘다이크로메이트(potassium dichromate, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 클로로오릭산(chloroauric acid, HAuCl_4), 염화 철(III)(iron(III) chloride, FeCl_3), 과염소산 구리(II)(copper(II) perchlorate, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$) 및 과염소산 철(III)(ferric perchlorate, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$) 중 에서 선택할 수 있으며, 바람직하게는 암모늄퍼설페이트를 사용할 수 있다. 상기 산화제는 N-페닐글리신 1몰을 기준으로 0.1 내지 0.5 몰로 사용할 수 있다.

[0032] 상기 산은 다양한 무기산 또는 유기산을 사용할 수 있으며, 예를 들어 염산(HCl), 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 과염소산(HClO_4), 인산(H_3PO_4), 포스폰산(H_3PO_3), CSA(camphosulfonic acid), p-톨루엔술폰산(p-toluenesulfonic acid), 트라이클로로아세트산(trichloroacetic acid) 및 트라이플루오로아세트산(trifluoroacetic acid) 중 에서 선택할 수 있다.

[0033] 상기 폴리-N-페닐글리신은 상기 화학식 1에 나타난 바와 같이, N-페닐글리신 단량체의 단위마다 카복실기를 포함하고 있다. 카복실기의 산소는 비공유 전자쌍에 의해 금속 이온과 정전기적 접근으로 결합할 수 있으며, 이를 통해 패수 속 중금속을 비롯한 다양한 금속 이온을 흡착하여 제거할 수 있다. 또한, 상기 폴리-N-페닐글리신은 1차원 구조의 나노섬유 형상으로 제조될 수 있으며 높은 비표면적을 가지므로 금속과의 접촉이 매우 유리하다. 따라서, 폴리-N-페닐글리신 나노섬유는 금속 흡착제로의 사용에 매우 적합한 특성을 갖는다.

[0034] 한편, 폴리-N-페닐글리신 나노섬유를 포함하는 금속 흡착제는 상기 나노섬유가 망상으로 얽힌 나노 웹 구조를 가질 수 있다. 이러한 구조는 중합된 폴리-N-페닐글리신 나노섬유를 분리, 건조하는 과정에서 나노섬유가 서로 응집되어 형성될 수 있다. 나노섬유의 웹 구조는 많은 기공 및 높은 비표면적을 가지므로 특히 유수 속 중금속 흡착에 유용하게 활용될 수 있다.

[0035] 실시예 2

[0036] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 폴리-N-페닐글리신 나노섬유 및 상기 나노섬유에 결합된 산화 금속 나노입자를 포함하는 유무기 복합체를 제공한다.

[0037] 상기 유무기 복합체는 N-페닐글리신 단량체, 아민계 반응 촉진제 및 산화 금속 나노입자가 혼합된 혼합물을 준비하는 단계; 상기 혼합물을 산화제를 함유한 산 용액에 첨가하여 중합 반응물을 형성하는 단계; 및 상기 중합 반응물의 N-페닐글리신 단량체를 중합시켜 폴리-N-페닐글리신 나노섬유 및 상기 나노섬유에 결합된 산화 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는 방법을 통해 제조할 수 있다.

[0038] 상기 아민계 반응 촉진제, 산화제 및 산은 실시예 1에서 설명한 바와 같다.

[0039] 상기 산화 금속 나노입자의 금속은 철, 알루미늄, 망간 및 이들의 2 이상의 합금 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0040] 상기 중합 반응물 내에 존재하는 산화 금속 나노입자는 N-페닐글리신 단량체의 중합 과정에서 생성되는 폴리-N-페닐글리신 나노섬유에 인입되거나 부착되는 양상으로 상기 나노섬유에 결합될 수 있다. 이러한 산화 금속 나노입자는 자체의 금속 흡착 능력을 가지며, 또한 폴리-N-페닐글리신의 카복실기에 포함된 산소 작용기의 전기음성적 성질을 강화시키는 역할도 할 수 있다. 따라서, 폴리-N-페닐글리신 나노섬유와 이에 결합된 산화 금속 나

노입자를 포함하는 유무기 복합체는 보다 향상된 금속 흡착능을 보유할 수 있다.

[0041] 특히, 상기 산화 금속으로 산화 철을 사용하는 경우, 상기 유무기 복합체에 자성을 부여할 수 있다. 자성이 부여된 유무기 복합체를 금속 흡착제로 사용하는 경우, 수중 금속의 흡착 후에 자석을 이용하여 흡착제를 용이하게 회수할 수 있다. 또한, 회수된 흡착제를 적절한 후처리를 통해 흡착된 금속을 제거하고 재사용한다면 경제성을 제고할 수 있을 것이다.

[0042] 한편, 상기 유무기 복합체 제조방법은 수득된 복합체를 염기성 용액으로 처리하여 상기 폴리-N-페닐글리신 나노섬유를 디도핑(dedoping)하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이 경우, 폴리-N-페닐글리신 내 카복실기의 수소를 제거하여 카복실 음이온을 형성할 수 있으므로 금속에 대한 흡착력을 향상시킬 수 있다.

[0043] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0044] <제조예 1: 폴리-N-페닐글리신(PPG) 나노섬유의 제조>

[0045] N-폴리글리신(N-PG) 1mmol과 이의 5% mol에 해당하는 N-페닐-1,4-페닐렌-다이아민을 10ml 2-프로판올에 녹였다. 0.25mmol의 암모늄퍼설페이트(APS)를 10ml의 1M HCl에 녹인 후 두 용액을 혼합하였다. 2일 동안 실온에서 반응시킨 후 3000rpm으로 30분간 원심분리하여 폴리-N-페닐글리신(PPG) 나노섬유를 얻었다. 생성물을 분리한 후, 1M KOH로 디도핑(dedoping) 하고, 60℃ 오븐에서 건조하여 분말 형태로 만들었다.

[0046] <제조예 2: 폴리-N-페닐글리신(PPG) 나노섬유/산화철(iron oxide, IO) 나노입자 복합체의 제조>

[0047] 우선 산화철(Fe_3O_4)은 다음 과정을 통해 합성하였다. 0.99g $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5mmol)와 1.63g $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6mmol)를 각각 5ml H_2O 에 녹인 후 두 용액을 혼합하였다. 이 혼합물에 0.6M 암모늄 용액 200ml를 20분 동안 천천히 떨어뜨리면서 교반하였다. 여기에 수산화암모늄 용액을 첨가하여 pH가 11~12가 되도록 맞춰주었다. 생성물을 2800rpm으로 10분간 원심분리하여 분리한 후, H_2O 와 테트라하이드로퓨란(THF)으로 각각 3번씩 세척한 후 공기 중에서 건조하였다.

[0048] N-PG 1mmol과 이의 5% mol에 해당하는 N-페닐-1,4-페닐-다이아민, 그리고 N-PG 1mmol에 해당하는 중량과 동일 중량의 산화철을 함께 갈아준 후 이것을 10ml 0.1M HCl에 녹였다. 0.25mmol의 APS를 0.1M HCl에 녹인 후 두 용액을 섞어 2일 동안 실온에서 반응시켰다. 생성물을 3000rpm으로 30분간 원심분리하여 분리한 후 0.1M HCl과 H_2O 로 세척하여 PPG/IO 복합체를 얻었다. 이 복합체를 60℃ 오븐에서 건조하여 분말 형태로 만들었다.

[0049] <분석예 1: PPG 나노섬유의 모폴로지 확인>

[0050] 제조예 1에서 반응이 진행되어 PPG 나노섬유가 생성됨에 따라 용액은 초록색으로 변하는 것을 관찰할 수 있었다.

[0051] 또한, 제조예 1에 따른 생성물의 모폴로지를 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 확인하였다. 도 1의 SEM 이미지에서 나타난 바와 같이, 지름 약 50~100nm의 PPG 나노섬유가 그물형태로 얹힌 나노섬유 웹 구조가 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0052] <분석예 2: PPG 나노섬유의 분광 분석>

[0053] 도 2는 제조예 1에서 제조된 PPG 나노섬유의 UV-Vis 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도핑(doping) 상태의 PPG 나노섬유의 흡수 밴드는 310nm, 380nm 및 750nm에서 나타났다. 310nm의 피크는 $\pi-\pi^*$ 전자 전이에 해당하며, 380nm 및 750nm의 피크는 폴라론(polaron) 밴드로 예상된다. 디도핑(dedoping) 상태의 PPG 나노섬유의 흡수 밴드는 325nm와 620nm에서 나타났다.

[0054] 도 3은 제조예 1에서 제조된 PPG 나노섬유의 적외선 스펙트럼(IR)을 나타낸 것이다. 주된 피크로 1558cm^{-1} 와 1492cm^{-1} 에서 퀴노이드(quinoid)와 벤제노이드(benzenoid)에서 기인된 신축진동이 관찰되며, 1248cm^{-1} 에서는 이차 방향족 아민(secondary aromatic amine)의 신축 진동이 관찰된다. 813cm^{-1} 피크는 파라-벤젠 고리(para-benzene ring)에서의 흡수 밴드와 일치한다. 한편, PPG는 카보닐기(carbonyl group)에서 기인된 1674cm^{-1} 에서 약한 피크가 관찰되며, 3000cm^{-1} 부근에 넓게 분포되어 있는 피크는 수산기(hydroxyl group)에서 기인된 것이다. 1674cm^{-1} 및 3000cm^{-1} 에서 나타난 두 개의 피크는 카복실기(carboxyl group)의 존재를 의미한다.

[0055] <분석예 3: PPG/IO 복합체의 모폴로지 분석 및 자성 확인>

[0056] 제조예 2에서 제조된 PPG 나노섬유/IO 나노입자 복합체의 모폴로지를 투과전자현미경(TEM)과 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 확인하였다.

[0057] 도 4는 제조예 2에 따른 생성물의 TEM 이미지(a) 및 SEM 이미지(b)이다.

[0058] 도 4에 나타난 바와 같이, PPG 나노섬유에 산화철 나노입자가 결합되어 합성됨을 알 수 있다. 산화철 나노입자의 크기는 약 12nm 로 이는 금속을 흡착하는데 가장 뛰어난 효율을 나타낼 수 있다.

[0059] 또한, 도 5는 물에 담긴 PPG/IO 복합체에 자석을 가져갔을 때의 모습을 촬영한 사진이다. PPG/IO 복합체가 자석 방향으로 끌려간 것을 확인할 수 있으며, 이는 PPG/IO 복합체가 자성을 가짐을 의미한다. 따라서, PPG/IO 복합체가 사용되는 환경이 액상인 경우라도, 그 사용 종료 후에 도 5과 같이 자석만을 이용하여 PPG/IO 복합체를 간편하게 분리·회수할 수 있다.

[0060] <실험예 1: PPG를 이용한 구리의 제거>

[0061] 염화 구리(II) 수용액을 2.5×10^{-2} , 5.0×10^{-2} , 1.0×10^{-1} , 3.0×10^{-1} 및 $5.0 \times 10^{-1} \text{ mM}$ 농도로 준비하였다. 여기에 전체 용액 무게의 0.02wt%의 PPG를 넣고 12시간 동안 교반하며 실온에서 반응시켰다. 각 샘플을 원심분리를 하고 상층액을 취하여 $0.45\mu\text{m}$ 시린지 필터를 이용하여 여과하였다. 이 용액을 UV-Vis 스펙트럼을 통해 흡광도를 측정하여 구리 제거 후 남아있는 구리의 농도를 계산하였다. 구리의 UV-Vis 스펙트럼 상에서의 흡광도를 측정하기 위하여 아세트알데히드-비스(사이클로헥사논) 옥살디하이드라존(acetaldehyde-bis(cyclohexanone) oxaldihydrazone, BCO)법을 사용하였다.

[0062] BCO법은 0.7ml 트라이암모늄 시트레이트(triammonium citrate) 용액(10g 트라이암모늄 시트레이트를 50ml H_2O 에 녹인 용액), 0.5ml $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 완충용액(2ml NH_3 와 2g NH_4Cl 를 50ml H_2O 에 녹인 용액), 0.1ml의 40% 아세트알데히드 용액, 1.1ml BCO 용액(0.1g BCO를 25ml H_2O 와 25ml 메탄올에 녹인 용액) 및 2.1ml H_2O 를 혼합한 후, 0.5ml의 구리 수용액을 첨가하고 10분 후에 542nm에서의 흡광도를 측정한 것이다.

[0063] <실험예 2: PPG/IO 복합체를 이용한 구리의 제거>

[0064] 염화 구리(II) 수용액을 2.5×10^{-2} , 5.0×10^{-2} , 1.0×10^{-1} , 5.0×10^{-1} 및 1.0 mM 농도로 준비하고, 구리 제거 물질로 PPG/IO 복합체를 사용한 것을 제외하고는, 실험예 1과 동일한 과정을 수행하였다.

[0065] <분석예 4: PPG/Cu 모폴로지 분석>

[0066] 산소 작용기는 다양한 금속과의 정전기적 인력을 통해 금속을 흡착할 수 있다. PPG는 산소를 포함하는 카복실기를 단량체 당 하나씩 가지고 있으므로 뛰어난 금속의 흡착을 예상할 수 있다.

[0067] 도 6은 PPG 나노섬유에 흡착된 구리 입자(PPG/Cu)의 SEM 이미지(a) 및 TEM 이미지(b)이다. 도 6에 나타난 바와 같이, 구리 입자가 PPG 나노섬유에 흡착되어 있음을 확인할 수 있다.

[0068] <분석예 5: 구리 제거 후 분광 분석 및 제거율 분석>

[0069] 실험예 1 및 2에 따라 구리를 제거한 후 측정한 UV-Vis 스펙트럼을 도 7a 및 7b에 나타내었다. 용액에 남아있는 구리의 농도는 UV-Vis 스펙트럼에서의 흡광도를 통해 비어-람버트(Beer-Lambert) 법칙(식 1)에 입각하여 계산하였다.

[0070] $A = \epsilon c \ell$ (식 1)

[0071] (ϵ : 몰 흡광 계수, c : 시료의 농도, ℓ : 광 경로 길이)

[0072] 계산 결과는 하기 표 1 및 2에 나타내었다. 표 1은 PPG에 의한 구리의 초기 농도에 대한 제거 후 농도 및 제거율을, 표 2는 PPG/IO에 의한 구리 초기 농도에 대한 제거 후 농도 및 제거율을 보여준다.

표 1

[0073]

구리 초기 농도(mM)	구리 제거 후 농도(mM)	제거율(%)	Q_e (mmol/g)	K_d
2.5×10^{-2}	2.92×10^{-4}	98.83	0.12	422.71
5.0×10^{-2}	8.03×10^{-4}	98.39	0.25	306.45
1.0×10^{-1}	1.89×10^{-3}	98.11	0.49	260.21
3.0×10^{-1}	1.49×10^{-2}	95.02	1.43	95.46
5.0×10^{-1}	3.37×10^{-2}	93.26	2.33	69.22

표 2

[0074]

구리 초기 농도(mM)	구리 제거 후 농도(mM)	제거율(%)	Q_e (mmol/g)	K_d
2.5×10^{-2}	1.66×10^{-4}	99.34	0.12	746.97
5.0×10^{-2}	8.55×10^{-4}	98.29	0.25	286.98
1.0×10^{-1}	3.16×10^{-3}	96.84	0.48	152.87
5.0×10^{-1}	2.81×10^{-2}	94.39	2.36	83.84
1.0	6.16×10^{-2}	93.80	4.69	76.03

[0075] 표 1 및 2를 참조하면, 저농도에서 PPG와 PPG/IO를 흡착제로 이용하여 구리를 제거하는 경우 약 99%의 높은 제거율을 보임을 알 수 있다. 또한 흡착제의 g 당 흡착 정도를 나타내는 K_d (distribution coefficient) 값을 계산(식 2, 3)한 결과, PPG를 사용한 경우 최대 422.71, PPG/IO를 사용한 경우 최대 746.97의 높은 결과를 얻을 수 있었다.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{식 2})$$

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{식 3})$$

[0076]

[0077] (C_0 : 제거 전 초기 구리의 농도, C_e : 제거 후 남은 구리의 농도, V : 수용액의 부피, m : 흡착제(PPG, PPG/IO)의 무게)

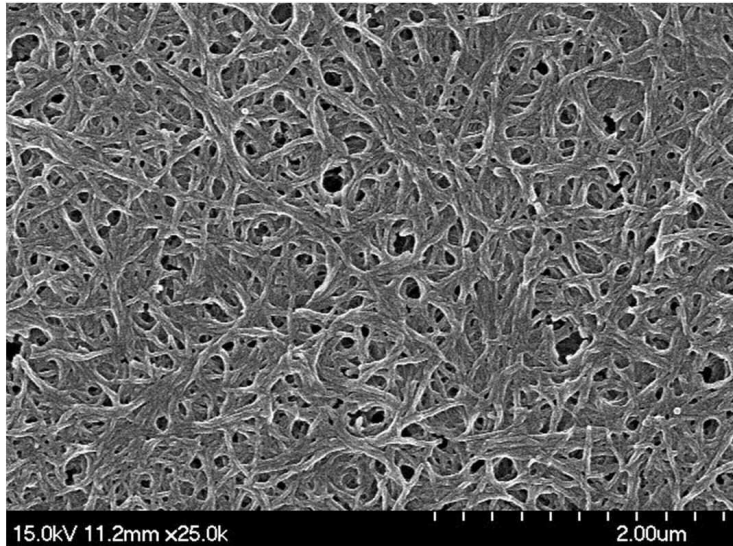
[0078] PPG/IO에서의 구리의 제거율이 PPG의 제거율보다 높은 수치를 나타내는데, 이는 산화철(IO)이 PPG에 결합됨으로써 카복실기에 포함된 산소 작용기의 전기음성적 성질이 강해지기 때문에 금속과의 흡착이 더욱 효과적으로 일

어난 결과인 것으로 예상된다.

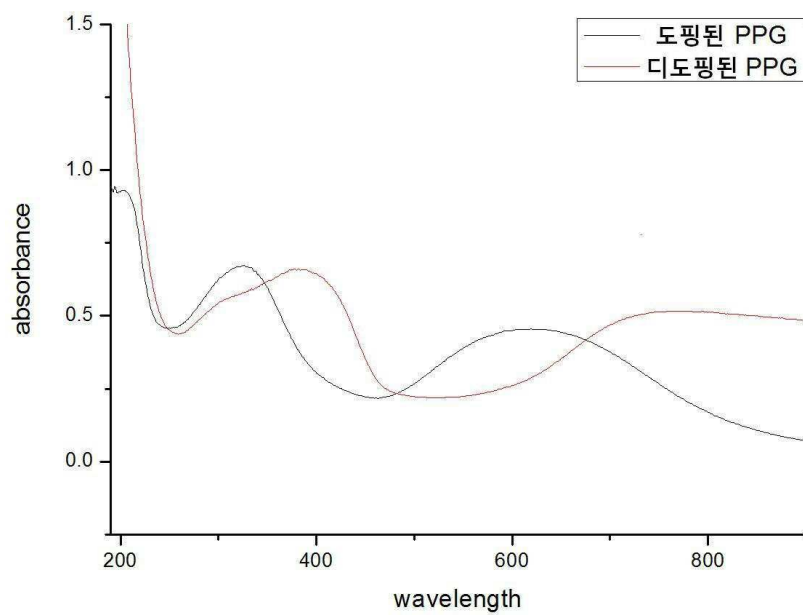
[0079] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

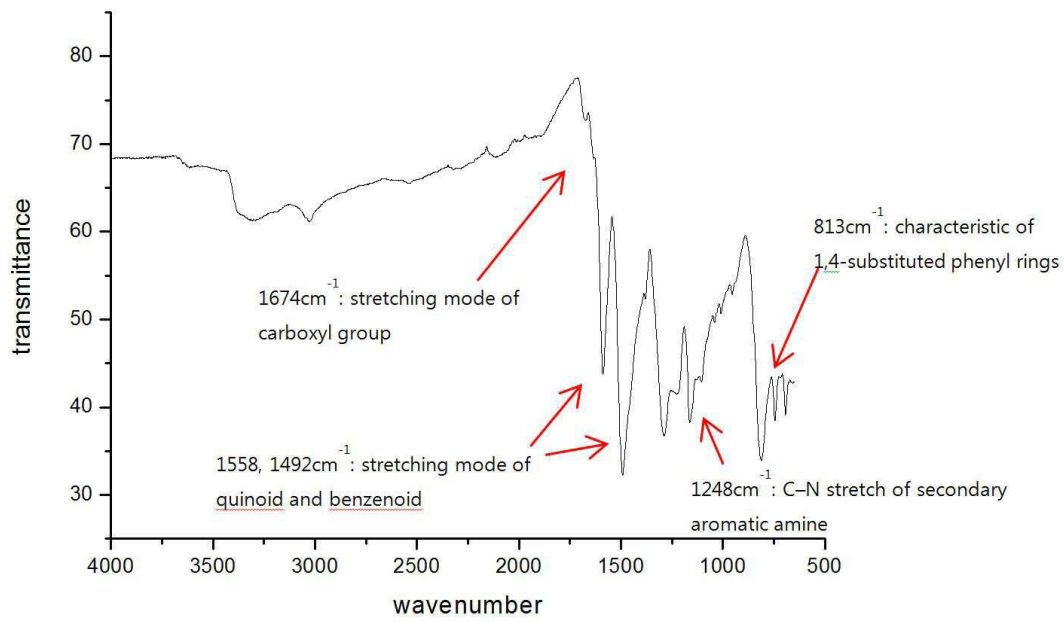
도면1



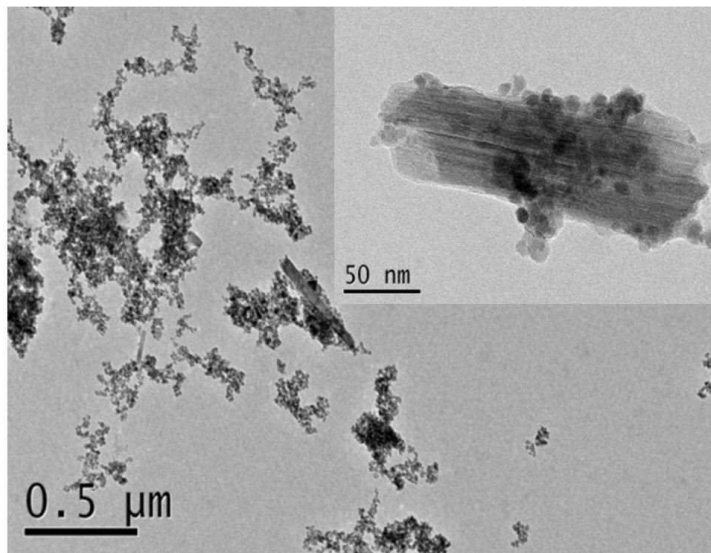
도면2



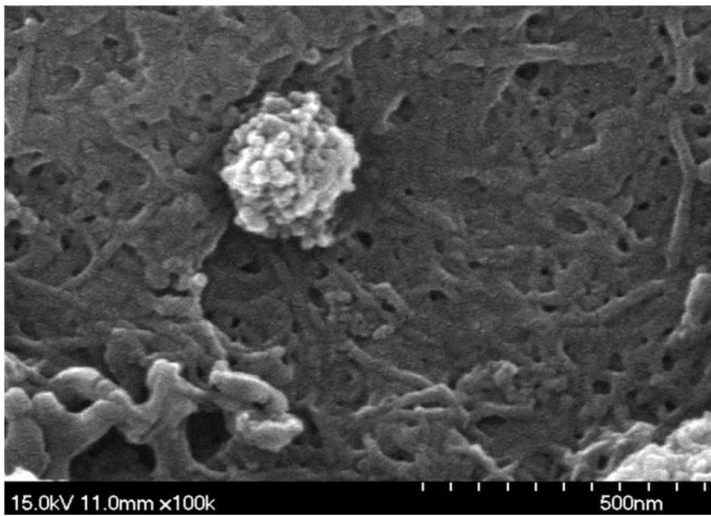
도면3



도면4



(a)

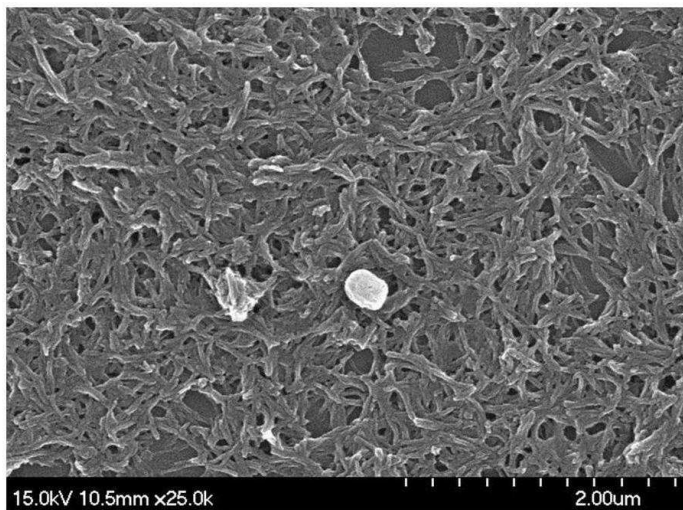


(b)

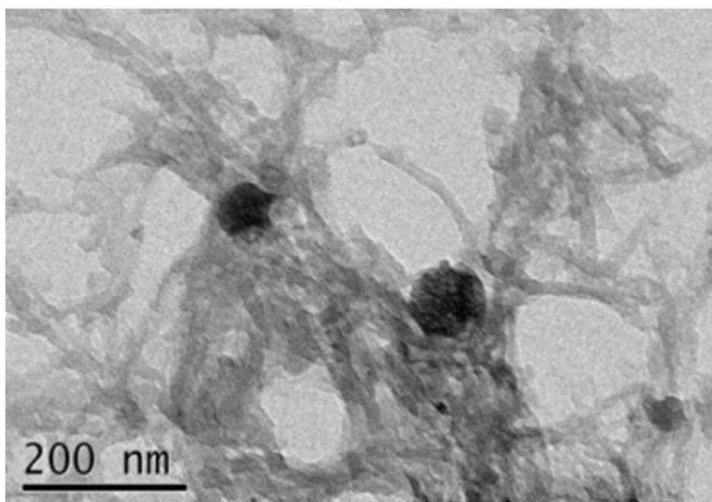
도면5



도면6

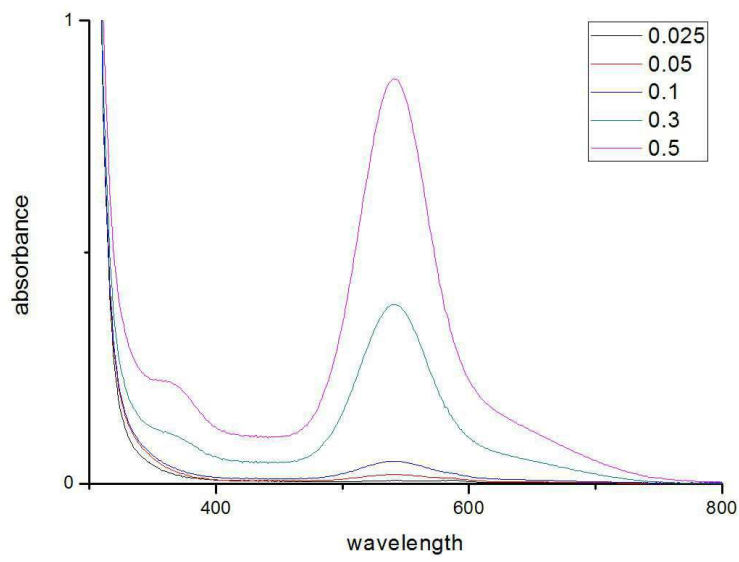


(a)



(b)

도면7a



도면7b

