



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0030743
(43) 공개일자 2023년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 32/05 (2017.01) *A01N 25/34* (2006.01)
A01N 59/16 (2006.01) *A01N 59/20* (2006.01)
C04B 38/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/05 (2017.08)
A01N 25/34 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0112778

(22) 출원일자 2021년08월26일

심사청구일자 2021년08월26일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

오문현

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교

오소진

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교

(74) 대리인

특허법인 플러스

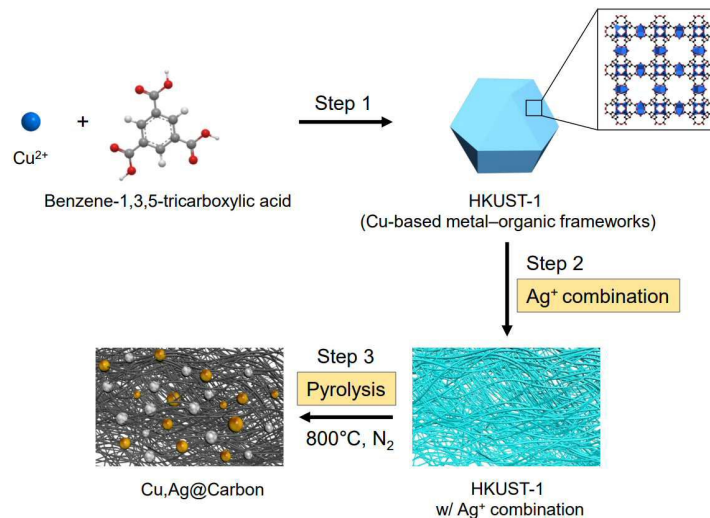
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 구리와 은 나노입자가 분산된 다공성 탄소소재 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 구리 나노입자 및 은 나노입자가 분산된 항균성 탄소 다공체의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 항균성 탄소 다공체에 관한 것이다. 본 발명의 구리 나노입자 및 은 나노입자가 분산된 항균성 탄소 다공체의 제조방법에 따르면, 나노입자의 함유량이 높으면서도 나노입자의 응집을 방지할 수 있다. 또한, 추가적인 환원제의 첨가 없이도 간단한 열처리 과정만으로 구리 나노입자 및 은 나노입자가 분산된 항균성 탄소 다공체를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A01N 59/16 (2013.01)

A01N 59/20 (2013.01)

C04B 38/0022 (2013.01)

C01P 2004/50 (2013.01)

C01P 2004/62 (2013.01)

C01P 2006/16 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|-------------|--------------------------------------|
| 과제고유번호 | 1711131180 |
| 과제번호 | NRF-2017R1A2B3007271 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단 |
| 연구사업명 | 중견연구자지원사업 |
| 연구과제명 | [통합이지마로]확장된 혼성 배위고분자 물질 생성 및 활용(5/5) |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 과제수행기관명 | 연세대학교 |
| 연구기간 | 2021.03.01 ~ 2022.02.28 |

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 은염 화합물을 함유하는 용액에 중심 금속으로 구리를 함유하는 금속-유기 골격체를 함침하여 상기 금속-유기 골격체에 은 이온을 담지시키는 단계; 및
(b) 상기 은 이온이 담지된 금속-유기 골격체를 열처리하는 단계;
를 포함하는 항균성 탄소 다공체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 구리를 함유하는 금속-유기 골격체는 구리염 화합물과 유기 리간드 전구체의 반응에 의하여 제조된 것인,
항균성 탄소 다공체의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 유기 리간드 전구체는 카르복실기를 포함하는, 항균성 탄소 다공체의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 유기 리간드 전구체는 벤젠-1,3,5-트리카복실산(Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid)인, 항균성 탄소 다공체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체는 구리 이온과 유기 골격체가 배위결합된 배위고분자인, 항균성 탄소 다공체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 은염 화합물을 함유하는 용액의 농도는 0.001 내지 0.1 M인, 항균성 탄소 다공체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)의 열처리는 불활성 가스 분위기에서 진행되는, 항균성 탄소 다공체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)의 열처리는 600 내지 1000℃의 온도에서 진행되는, 항균성 탄소 다공체의 제조방법.

청구항 9

구리 나노입자, 은 나노입자 및 탄소 다공체를 포함하고,

상기 구리 나노입자 및 은 나노입자가 탄소 다공체의 기공 내에 균일하게 분산된 것을 특징으로 하는, 항균성 탄소 다공체.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 항균성 탄소 다공체는 구리 나노입자 및 은 나노입자가 탄소 다공체의 기공 내에 균일하게 분산된 1차입자 및 상기 1차입자가 응집된 2차입자를 포함하고,

상기 1차입자의 응집에 의하여 형성되는 2차입자의 평균기공은 1차입자의 평균기공보다 큰 것인, 항균성 탄소 다공체.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 1차입자의 평균 기공은 마이크로포어 또는 메조포어이며, 상기 2차입자의 평균기공은 매크로포어인, 항균성 탄소 다공체.

청구항 12

제9항에 있어서,

은에 대하여 구리가 1:1 내지 1:20의 중량비로 함유된, 항균성 탄소 다공체.

청구항 13

제9항에 있어서,

탄소에 대하여 금속(은과 구리의 합)이 1:0.1 내지 1:3의 중량비로 함유된, 항균성 탄소 다공체.

청구항 14

제9항에 있어서,

탄소 다공체의 표면과 내부의 은의 농도가 균일한, 항균성 탄소 다공체.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 탄소 다공체의 직경은 100 nm 내지 1 μ m인, 항균성 탄소 다공체.

청구항 16

제9항에 있어서,

상기 탄소 다공체에 분산된 구리 나노입자 및 은 나노입자의 직경은 10 내지 200 nm인, 항균성 탄소 다공체.

청구항 17

제9항에 따른 항균성 탄소 다공체를 포함하는 항균 소재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 구리 나노입자 및 은 나노입자가 분산된 항균성 탄소 다공체의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 항균성 탄소 다공체에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 탄소 다공체는 흡착제, 슈퍼커패시터, 가스 저장 및 촉매 지지체를 포함하는 여러 분야에서 응용이 가능하므로 많은 관심을 받고 있으며, 이러한 탄소 다공체를 기능성 물질과 융합하여 다른 분야로의 응용 가능성을 향상시키는 데 많은 관심이 모아지고 있다.

[0004] 이와 같은 다양한 탄소 다공체를 합성하기 위해서 화학기상증착(CVD), 아크방전(arc discharge), 레이저 어블레이션(laser ablation) 등의 다양한 방법들이 개발되어 왔다. 그러나, 만들어진 탄소 다공체에 금속 나노입자를 도입하려면 일반적으로 탄소 소재의 작용기화를 거쳐 탄소 다공체와 금속 나노입자의 결합을 강화시켜 주어야 한다. 또한, 이와 별개의 과정으로 금속 나노입자를 제조할 때, 금속 나노입자가 잘 응집된다는 단점 때문에 계면활성제를 첨가하여 금속 나노입자가 잘 뭉치지 않도록 유도하여야 한다. 또한 금속 나노입자를 만들기 위해서는 금속 이온을 금속 나노입자로 환원시켜주는 과정이 필요하다. 이때, 대부분의 경우에는 환원제를 첨가하여 환원시키거나 수소 가스 하에서 열처리를 진행하여 금속 나노입자를 형성하게 된다. 그러나, 상기 기능성 탄소 다공체를 합성하기 위해서는 복잡하지 않고 간편한 제조 방법이 필요하다.

[0005] 한편, 금속-유기 구조체(metal-organic framework; MOF)는 금속 이온과 유기 리간드가 배위되어 만들어진 구조로, 높은 표면적과 다공성이 장점인 소재이다. 금속-유기 구조체는 다량의 탄소원을 함유하고 있기 때문에 탄소 소재를 제조하기 위한 전구체로도 적합한 물질이다.

[0006] 이에, 금속-유기 구조체를 이용하여 복잡하지 않고 간편한 제조방법을 통해 기능성 탄소 다공체를 제조하는 연구가 여전히 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 간단한 방법으로 구리 나노입자 및 은 나노입자가 균일하게 분산된 항균성 탄소 다공체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 금속 나노입자의 응집을 방지하면서 추가적인 환원제를 첨가하지 않는 항균성 탄소 다공체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 (a) 은염 화합물을 함유하는 용액에 중심 금속으로 구리를 함유하는 금속-유기 골격체를 합침하여 상기 금속-유기 골격체에 은 이온을 담지시키는 단계; 및 (b) 상기 은 이온이 담지된 금속-유기 골격체를 열처리하는 단계;를 포함하는 항균성 탄소 다공체의 제조방법을 제공한다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 항균성 탄소 다공체의 제조방법에 있어서, 상기 구리를 함유하는 금속-유기 골격체는 구리염 화합물과 유기 리간드 전구체의 반응에 의하여 제조된 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 항균성 탄소 다공체의 제조방법에 있어서, 상기 유기 리간드 전구체는 카르복실기를 포함할 수 있고, 벤젠-1,3,5-트리카복실산(Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid)일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 항균성 탄소 다공체의 제조방법에 있어서, 상기 금속-유기 골격체는 구리 이온과 유기 골격체가 배위결합된 배위고분자일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 항균성 탄소 다공체의 제조방법에 있어서, 상기 은염 화합물을 함유하는 용액의 농도는 0.001 내지 0.1 M일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 항균성 탄소 다공체의 제조방법에 있어서, 상기 단계 (b)의 열처리는 불활성 가스 분위기에서 진행될 수 있고, 600 내지 1000℃의 온도에서 진행될 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명은 구리 나노입자, 은 나노입자 및 탄소 다공체를 포함하고, 상기 구리 나노입자 및 은 나노입자가 탄소 다공체의 기공 내에 균일하게 분산된 것을 특징으로 하는 항균성 탄소 다공체를 제공한다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 항균성 탄소 다공체에 있어서, 상기 항균성 탄소 다공체는 구리 나노입자 및 은 나노입자가 탄소 다공체의 기공 내에 균일하게 분산된 1차입자 및 상기 1차입자가 응집된 2차입자를 포함하고, 상기 1차입자의 응집에 의하여 형성되는 2차입자의 평균기공은 1차입자의 평균기공보다 큰 것일 수 있다. 여기서 상기 1차입자의 평균 기공은 마이크로포어 또는 메조포어이며, 상기 2차입자의 평균기공은 매크로포어일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 항균성 탄소 다공체에 있어서, 은에 대하여 구리가 1:1 내지 1:20의 중량비로 함유될 수 있고, 탄소에 대하여 금속(은과 구리의 합)이 1:0.1 내지 1:3의 중량비로 함유될 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 항균성 탄소 다공체에 있어서, 탄소 다공체의 표면과 내부의 은의 농도는 균일할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 항균성 탄소 다공체에 있어서, 상기 탄소 다공체의 직경은 100 nm 내지 1μm일 수 있고, 상기 탄소 다공체에 분산된 구리 나노입자 및 은 나노입자의 직경은 10 내지 200 nm일 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 항균성 탄소 다공체를 포함하는 항균 소재를 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 구리 나노입자 및 은 나노입자가 분산된 항균성 탄소 다공체의 제조방법에 따르면, 나노입자의 함유량이 높으면서도 나노입자의 응집을 방지할 수 있다. 또한, 추가적인 환원제의 첨가 없이도 간단한 열처리 과정만으로 구리 나노입자 및 은 나노입자가 분산된 항균성 탄소 다공체를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 항균성 탄소 다공체의 제조과정을 나타내는 그림이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 항균성 탄소 다공체의 SEM 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예 2에 따른 항균성 탄소 다공체의 SEM 사진이다.

도 4는 본 발명에 따른 항균성 탄소 다공체의 PXRD 스펙트럼이다.

도 5는 본 발명에 따른 항균성 탄소 다공체의 RAMAN 스펙트럼이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1에 따른 항균성 탄소 다공체의 EDX 스펙트럼이다.

도 7은 본 발명의 실시예 2에 따른 항균성 탄소 다공체의 EDX 스펙트럼이다.

도 8은 본 발명에 따른 항균성 탄소 다공체의 질소 흡착 등온곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 항균성 탄소 다공체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 항균성 탄소 다공체를 상세히 설명한다.
- [0028] 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.
- [0029] 이 때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명을 생략한다.
- [0030] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0031] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [0032] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 또는 구성 요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 추가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [0033] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역, 구성 요소 등의 부분이 다른 부분 위에 또는 상에 있다고 할 때, 다른 부분과 접하여 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막(층), 다른 영역, 다른 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0035] 본 발명에 따른 항균성 탄소 다공체의 제조방법은 (a) 은염 화합물을 함유하는 용액에 중심 금속으로 구리를 함유하는 금속-유기 골격체를 함침하여 상기 금속-유기 골격체에 은 이온을 담지시키는 단계; 및 (b) 상기 은 이온이 담지된 금속-유기 골격체를 열처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0037] 일 구체예에 있어, 상기 구리를 함유하는 금속-유기 골격체는 구리염 화합물과 유기 리간드 전구체의 반응에 의하여 제조된 것일 수 있다.
- [0039] 일 구체예에 있어, 상기 구리염 화합물은 질산구리(CuNO_3), 염화구리(CuCl_2), 황산구리(CuSO_4), 과염소산구리($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$) 및 이들의 수화물로 이루어지는 군으로부터 선택하여 사용할 수 있고, 바람직하게는 질산구리 또는 이의 수화물을 사용할 수 있으며, 가장 바람직하게는 질산구리수화물($(\text{CuNO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$)을 사용할 수 있으나, 구리 이온을 제공할 수 있는 물질이라면 크게 제한되지 않는다.
- [0040] 이 때, 구리염 화합물의 농도는 0.01 내지 0.1 M 일 수 있고, 바람직하게는 0.01 내지 0.05 M 일 수 있고, 가장 바람직하게는 0.01 내지 0.03 M 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0042] 일 구체예에 있어, 상기 유기 리간드 전구체는 카르복실기를 포함할 수 있다. 상기 유기 리간드 전구체의 비한정적인 예로, 1,2-벤젠디카르복실산(1,2-benzenedicarboxylic acid), 1,3-벤젠디카르복실산(1,3-benzenedicarboxylic acid), 1,4-벤젠디카르복실산(1,4-benzenedicarboxylic acid), 1,3,5-벤젠트리카르복실산(benzene-1,3,5-tricarboxylic acid), N,N'-페닐렌비스(살리실리덴이민)디카르복실산으로 이루어지는 군으로부터 선택하여 사용할 수 있고, 바람직하게는 1,3,5-벤젠트리카르복실산(benzene-1,3,5-tricarboxylic acid)을 선택하여 사용할 수 있으나, 카르복실기를 포함하는 물질이라면 크게 제한되지 않는다.
- [0043] 이 때, 유기 리간드 전구체의 농도는 0.001 내지 0.1 M 일 수 있고, 바람직하게는 0.001 내지 0.05 M 일 수 있고, 가장 바람직하게는 0.001 내지 0.01 M 일 수 있으나, 이에 제한받지 않는다.
- [0045] 일 구체예에 있어, 상기 구리염 화합물 및 유기 리간드 전구체를 포함하는 용액의 용매는 구리염 화합물 또는 유기 리간드 전구체와 반응성이 없는 용매일 수 있다. 여기서 구리염 화합물과 반응성이 없는 용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 1,2-디메톡시에탄(1,2-Dimethoxyethane), 디메틸에터(DME), 1,3-디옥솔란(1,3-Dioxolane), 테트라메틸푸란(TMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드(DMF), 모노메틸포름아미드(MMF), 모노메틸아세트아미드(MMA), 디메틸아세트아미드(DMA)로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 DMF 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 상기 구리염 화합물 및 유기 리간드 전구체의 반응에 의하여 제조된 금속-유기 골격체는 구리 이온과 유기 골격체가 배위결합된 배위고분자 일 수 있고, 여기서 구리 이온은 유기 골격체의 카르복실기와 배위결합을 할 수 있다. 이러한 배위결합을 통하여 금속-유기 골격체의 균일한 성장을 유도할 수 있고, 형성된 배위고분자 구조는 표면적이 넓고 다공성을 가짐과 동시에 다량의 탄소원을 함유하고 있기 때문에 탄소소재를 제조하기 위하여 적합한 구조이다.
- [0049] 일 구체예에 있어, 상기 은염 화합물을 함유하는 용액은 아세트산은($\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 질산은(AgNO_3), 염화은(AgCl), 요오드화은(AgI), 염소산은(AgClO_3), 과염소산은(AgClO_4), 불화은(AgF)으로 이루어지는 군으로부터 선택하여 사용할 수 있고, 바람직하게는 아세트산은($\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)을 선택하여 사용할 수 있으나, 은 이온을 제공할 수 있는 물질이라면 크게 제한되지 않는다.
- [0050] 이 때, 은염 화합물을 함유하는 용액의 농도는 0.001 내지 0.1 M 일 수 있고, 바람직하게는 0.003 내지 0.08 M 일 수 있고, 가장 바람직하게는 0.005 내지 0.05 M 일 수 있으나, 이에 제한받지 않는다.
- [0052] 일 구체예에 있어, 상기 단계 (b)의 열처리는 불활성 가스 분위기에서 진행될 수 있다. 여기서 불활성 가스로의 비한정적인 예로, 헬륨, 아르곤, 네온, 질소 등을 들 수 있고, 바람직하게는 질소 가스 분위기에서 진행될 수 있으나, 이에 제한받지 않는다.
- [0053] 또한, 상기 열처리는 600 내지 1000℃의 온도에서 진행될 수 있고, 바람직하게는 650 내지 950℃의 온도에서 진행될 수 있고, 가장 바람직하게는 700 내지 900℃의 온도에서 진행될 수 있다. 또한, 상온에서 상기 열처리 온도로 1 내지 10℃/분의 속도로 승온할 수 있고, 바람직하게는 2 내지 8℃/분의 속도로 승온할 수 있고, 가장 바람직하게는 3 내지 6℃/분의 속도로 승온할 수 있으나, 열처리 온도 및 승온 속도가 이에 제한받는 것은 아니다.
- [0055] 탄소소재에 금속 나노입자를 도입하기 위해서는 탄소소재의 작용기화를 거쳐 탄소소재와 금속 나노입자의 결합을 강화시켜주어야 한다. 또한, 금속 나노입자의 제조시에 금속 나노입자끼리 응집되는 단점을 극복하기 위하여 계면활성제를 첨가하여 이를 방지하여야 하고, 금속 이온을 금속 나노입자로 환원시키기 위하여 환원제를 첨가하거나 수소 가스 하에서 열처리를 진행하여야 하는 문제가 있다.
- [0056] 그러나, 상기 제조방법은 금속-유기 골격체를 불활성 기체에서 열처리하는 단일 단계로 이루어져, 기존 전기아크, 화학기상증착, 나노캐스팅, 초음파 분무 열분해와 같은 방법을 이용해 탄소물질을 제조하는 것에 비해 시간

및 비용을 현저히 절감할 수 있고, 제조방법이 안전할 뿐만 아니라, 금속-유기 골격체를 구성하고 있던 유기 리간드가 분해되면서 금속 이온이 금속 나노입자로 환원되어 추가적인 환원제를 첨가하지 않아도 되고, 열처리 후에는 유기 골격체가 탄소소재로 전환되며, 금속-유기 골격체의 기공이 나노입자의 응집을 방지하는 장점이 있다.

- [0058] 본 발명에 따른 항균성 탄소 다공체는 구리 나노입자, 은 나노입자 및 탄소 다공체를 포함하고, 상기 구리 나노입자 및 은 나노입자가 탄소 다공체의 기공 내에 균일하게 분산된 것을 특징으로 한다.
- [0060] 일 구체예에 있어, 상기 항균성 탄소 다공체는 구리 나노입자 및 은 나노입자가 탄소 다공체의 기공 내에 균일하게 분산된 1차입자 및 상기 1차입자가 응집된 2차입자를 포함하고, 상기 1차입자의 응집에 의하여 형성되는 2차입자의 평균기공은 1차입자의 평균기공보다 큰 것일 수 있다.
- [0061] 여기서 1차입자의 평균 입경은 100 nm 내지 1 μm 일 수 있고, 바람직하게는 200 내지 900 nm 일 수 있고, 가장 바람직하게는 300 내지 800 nm 일 수 있으며, 2차입자의 평균 입경은 500 nm 내지 10 μm 일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 9 μm 일 수 있고, 가장 바람직하게는 2 내지 8 μm 일 수 있다.
- [0062] 여기서 상기 1차입자의 평균 기공은 마이크로포어 또는 메조포어이며, 상기 2차입자의 평균기공은 매크로포어 일 수 있다.
- [0063] 상기 1차입자와 2차입자를 포함하는 항균성 탄소 다공체는 1차입자의 작은 기공에 의하여 넓은 표면적을 가지게 되어 병원균 및 바이러스에 대해 우수한 반응성을 나타낼 수 있다. 동시에, 2차입자의 평균기공이 1차입자의 평균기공보다 크기 때문에, 항균성 탄소 다공체 내부로 병원균 및 바이러스가 쉽게 침투할 수 있어 우수한 항균력을 가질 수 있다.
- [0065] 일 구체예에 있어, 상기 항균성 탄소 다공체는 은에 대하여 구리가 1:1 내지 1:20의 중량비로 함유될 수 있고, 바람직하게는 1:1.05 내지 1:15의 중량비로 함유될 수 있고, 가장 바람직하게는 1:1.1 내지 1:10의 중량비로 함유될 수 있다.
- [0066] 또한, 탄소에 대하여 금속(은과 구리의 합)이 1:0.1 내지 1:3의 중량비로 함유될 수 있고, 바람직하게는 1:0.3 내지 1:2.5의 중량비로 함유될 수 있고, 가장 바람직하게는 1:0.5 내지 1:2의 중량비로 함유될 수 있으나, 은과 구리의 중량비 및 탄소에 대한 금속의 중량비가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0068] 일 구체예에 있어, 상기 항균성 탄소 다공체는 표면뿐만 아니라 내부에도 은이 고르게 분포될 수 있고, 상기 항균성 탄소 다공체는 표면에서 내부 방향으로 구리에 대한 은의 중량비가 유사할 수 있다.
- [0069] 구리 이온은 유기 골격체와 배위결합되어 배위고분자의 형태로 존재하기 때문에 항균성 탄소 다공체에 균일하게 분포되어 있고, 은 이온은 상기 금속-유기 골격체의 표면뿐만 아니라 내부에도 고르게 담지되어 있기 때문에 항균성 탄소 다공체의 표면 및 내부에 은이 고르게 분포할 수 있고, 구리에 대한 은의 중량비 역시 유사할 수 있다.
- [0070] 상기 항균성 탄소 다공체는 구리 나노입자 및 은 나노입자를 동시에 함유함으로써 다양한 병원균 및 바이러스에 대한 항균성이 우수한 장점을 가진다. 그러나, 구리는 습기나 대기 중에 노출될 경우 은에 비해 쉽게 산화되어 항균성이 떨어지므로 내구성이 떨어지게 되는 문제가 있을 수 있다. 그러나, 산화 안정성이 우수한 은이 항균성 탄소 다공체의 표면에 고농도로 존재함에 따라 구리의 산화를 억제함으로써 높은 항균 내구성을 가질 수 있어, 구리와 은을 동시에 함유함에 따른 항균성의 상승효과가 장시간 유지될 수 있는 장점을 가진다.
- [0072] 일 구체예에 있어, 상기 항균성 탄소 다공체는 직경이 100 nm 내지 1 μm 일 수 있고, 바람직하게는 200 내지 900 nm 일 수 있고, 가장 바람직하게는 300 내지 800 nm 일 수 있다. 또한, 상기 항균성 탄소 다공체에 분산된 구리 나노입자 및 은 나노입자의 직경은 10 내지 200 nm 일 수 있고, 바람직하게는 20 내지 190 nm 일 수 있고, 가장 바람직하게는 30 내지 180 nm 일 수 있으나, 항균성 탄소 다공체 및 항균성 탄소 다공체에 분산된 구리 나

노입자 및 은 나노입자의 직경이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0074] 또한 본 발명은 상기 항균성 탄소 다공체를 포함하는 항균 소재를 제공하는 것을 특징으로 한다. 상기 항균성 탄소 다공체는 항균성이 우수한 구리 나노입자와 은 나노입자를 동시에 함유하고 있고, 이러한 나노입자의 함유량이 높음과 동시에 넓은 표면적을 가지기 때문에 우수한 항균 소재를 제공할 수 있다.

[0076] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명한다. 다만, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0078] <실시예 1> 구리 나노입자 및 은 나노입자가 분산된 항균성 탄소 다공체 제조

[0079] 1. 구리 기반의 금속-유기 구조체 물질의 제조

[0080] $(\text{CuNO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 79.5 mg (0.34 mmol)과 1,3,5-벤젠트리카르복실산(benzene-1,3,5-tricarboxylic acid) 29.4 mg (0.14 mmol)을 N,N-디메틸포름아마이드(DMF) 20 mL에 녹여 전구체 용액을 제조하였다. 또한, 3차 증류수 10 mL, 에탄올 5 mL 그리고 피리딘 124 μL 를 혼합한 용액을 제조하였고, 3가지 용액을 혼합하여 이를 오일 배쓰(oil bath)에서 80°C에서 30분간 가열하는 용매가열합성법으로 구리 기반의 금속-유기 구조체(HKUST-1)를 제조하였다. 이후, 합성된 금속-유기 구조체(HKUST-1)를 DMF와 에탄올을 이용하여 원심분리 및 재분산 사이클을 통해 여러 차례 세척하였다. 이 과정에서 구리 기반의 금속-유기 구조체를 본 발명에서 얻고자 하는 순수한 입자로 분리할 수 있다. 원심분리를 통해 침전되는 입자는 1시간 동안 진공 건조하였다.

[0082] 2. 은 이온을 담지한 금속-유기 구조체 물질의 제조

[0083] 은 이온이 분산된 금속-유기 구조체 물질(HKUST-1/ Ag^+)은 $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 의 양을 조절하여 함량이 다른 물질을 얻을 수 있다. 은 이온을 제공하는 시약은 $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 이다. $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 2.5 mg (0.015 mmol)을 3차 증류수 2.4 mL에 용해시키고, 실시예 1에서 제조된 구리 기반의 금속-유기 구조체(HKUST-1) 15.0 mg을 $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 수용액에 첨가하여 혼합해 주었다. 혼합물은 상온에서 30분 동안 진탕시킨 후에 원심분리를 통해 침전되는 입자를 에탄올로 빠르게 세척하였고, 1시간 동안 진공 건조하여 은 이온이 담지된 금속-유기 구조체 물질을 얻었다.

[0085] 3. 구리 나노입자 및 은 나노입자가 분산된 항균성 탄소 다공체 제조

[0086] 상기 단계 2에서 진공 건조된 입자를 튜브 전기로에 넣고 질소 조건하에서 5°C/min의 승온속도로 온도를 상승시켜, 800°C까지 하소하였다. 800°C에 도달한 후, 5시간 동안 열처리하였으며, 실온으로 냉각하여 구리와 은 나노입자가 분산된 탄소소재를 얻었다.

[0088] <실시예 2> 은 이온의 양을 달리한 구리 나노입자 및 은 나노입자가 분산된 항균성 탄소 다공체 제조

[0089] 상기 실시예 1의 단계 2에서 $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 2.5 mg (0.015 mmol)을 대신하여 6.3 mg (0.038 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 제조하였다.

[0091] <실험예> 구리와 은 나노입자가 분산된 탄소소재의 물성 분석

[0092] 1. SEM 이미지 분석

[0093] 도 2 및 도 3을 참조하면, 탄소 다공체가 형성되었고, 탄소 다공체의 표면에 구리 나노입자 및 은 나노입자가 고르게 분산되어 있음을 확인할 수 있다.

[0095] 보다 구체적으로, 탄소 다공체의 기공 내에 구리 나노입자 및 은 나노입자가 1차입자 및 1차입자가 응집된 2차입자의 형태로 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있고, 1차입자의 응집에 의하여 형성되는 2차입자의 평균기공은 1차입자의 평균기공보다 큰 것임을 알 수 있다.

[0096] 또한, 탄소 다공체의 직경은 약 100 내지 600 nm임을 알 수 있고, 탄소 다공체에 분산된 구리 나노입자의 직경은 약 10 내지 200 nm임을 확인할 수 있었다.

[0098] 2. PXRD 스펙트럼 분석

[0099] 도 4를 참조하면, 구리와 은 나노입자의 피크가 나타나는 것을 확인하여, 실시예 1과 실시예 2의 물질 모두 구리 나노입자 및 은 나노입자가 분산된 탄소 다공체임을 확인할 수 있었다.

[0100] 실시예 1의 탄소 다공체의 경우, 구리 나노입자가 주생성물이고 은 나노입자가 소량 포함되어 있음을 확인할 수 있고, 실시예 2의 탄소 다공체의 경우, 실시예 1에 비해 포함된 은 나노입자의 양이 증가하였음을 확인할 수 있었다.

[0102] 3. RAMAN 스펙트럼 분석

[0103] 도 5를 참조하면, 탄소물질이 특유하게 가지고 있는 D밴드가 약 1330 cm^{-1} 에서 관찰되었고, G밴드가 약 1610 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 따라서, 실시예 1 및 실시예 2의 물질은 탄소로 이루어진 소재임을 확인할 수 있었다.

[0105] 4. EDX 스펙트럼 분석

[0106] 도 6 및 도 7을 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2로부터 제조된 탄소 다공체에 구리 나노입자 및 은 나노입자가 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었고, 실시예 2의 탄소 다공체의 은 나노입자 함량이 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 자세한 분석 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

| | 실시예 1 | 실시예 2 |
|-------------|--------|--------|
| C (wt%) | 34.56 | 28.53 |
| N (wt%) | 4.87 | 5.21 |
| O (wt%) | 31.81 | 28.17 |
| Cu (wt%) | 26.12 | 20.25 |
| Ag (wt%) | 2.65 | 17.84 |
| Total (wt%) | 100.00 | 100.00 |

[0110] 5. 질소 흡착 등온곡선 분석

[0111] 도 8을 참조하면, 실시예 1과 실시예 2의 물질 모두 다공성 물질임을 확인할 수 있었다.

[0112] 보다 구체적으로, 실시예 1의 BET 표면적은 $250.33\text{ m}^2/\text{g}$ 이었고, 실시예 2의 BET 표면적은 $210.39\text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 또한, 실시예 1의 기공 부피는 $0.19\text{ cm}^3/\text{g}$ 이었고, 실시예 2의 기공 부피는 $0.19\text{ cm}^3/\text{g}$ 이었다.

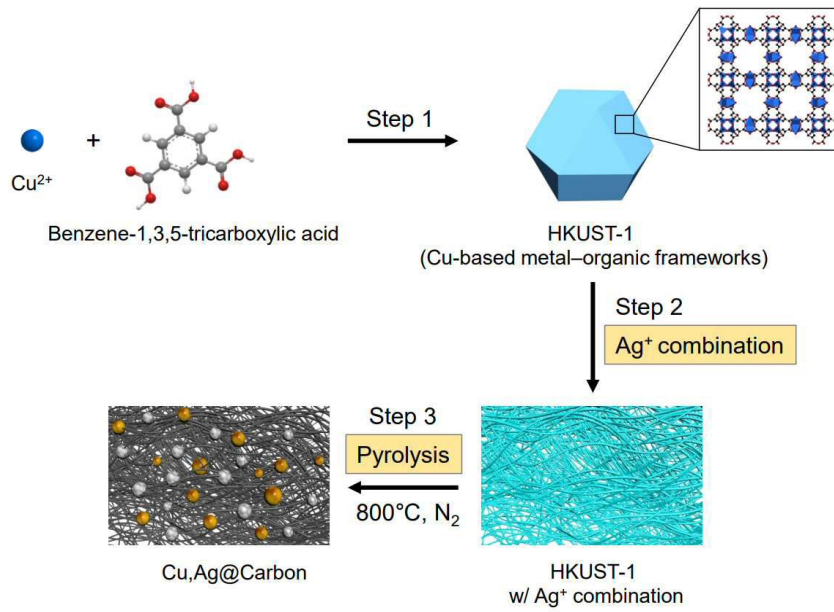
[0113] 이를 통하여, 분산된 은 나노입자의 양이 증가할수록 기공의 부피에는 큰 변화가 없었으나, BET 표면적은 감소하는 경향이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0115] 이러한 구리 나노입자 및 은 나노입자가 분산된 탄소 다공체의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 탄소 다공체는 나노입자의 함유량이 높으면서도 나노입자의 응집을 방지할 수 있다. 또한, 추가적인 환원제의 첨가 없이도 간

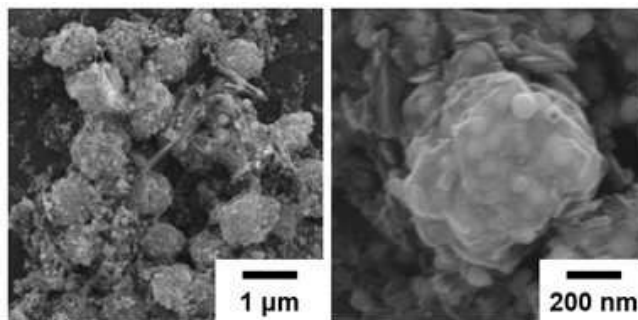
단한 열처리 과정만으로 구리 나노입자 및 은 나노입자가 분산된 탄소 다공체를 제조할 수 있다.

도면

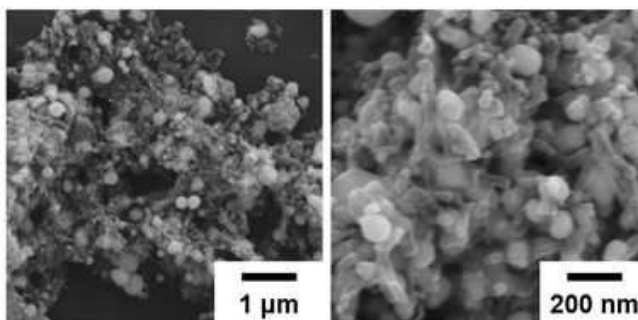
도면1



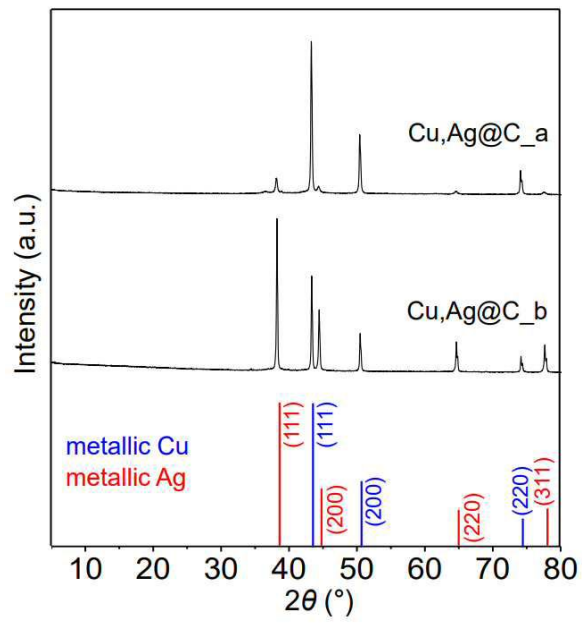
도면2



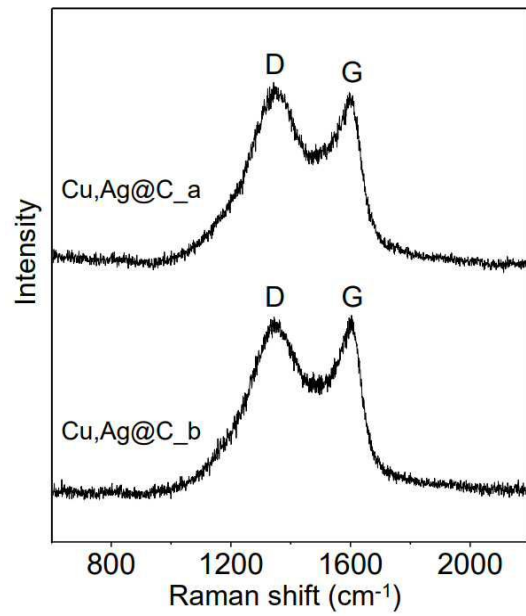
도면3



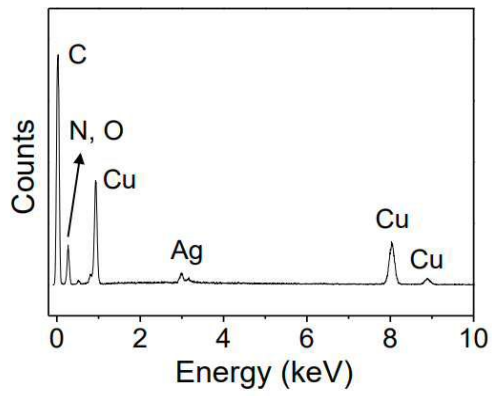
도면4



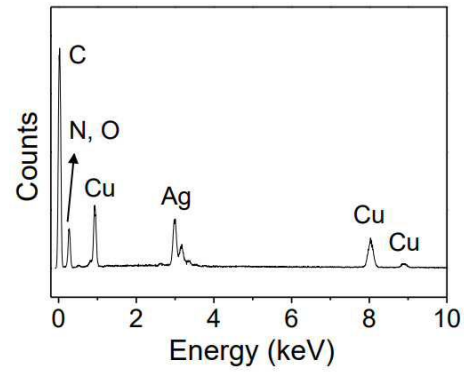
도면5



도면6



도면7



도면8

