

전기방사를 이용한 탄소나노튜브 폴리머 공기정화 멤브레인 개발

박소연 · 김재혁* · 한상일†

창원대학교 화학시스템공학과
51140 경상남도 창원시 의창구 창원대로 20
*부산대학교 화학생명·환경공학부 환경공학전공
46241 부산광역시 금정구 부산대로 63번길 2
(2016년 10월 12일 접수, 2016년 11월 26일 수정본 접수, 2016년 12월 5일 채택)

Development of Electrospun Cellulose Acetate Membranes using Carbon Nanotubes for Filtration of Particulate Matter in the Air

Soyeon Park, Jaehyuk Kim* and Sangil Han†

Department of Chemical Engineering, Changwon National University, 20, Changwondaehak-ro, Uichang-gu, Changwon, Gyeongnam, 51140, Korea

*Department of Chemical and Environmental Engineering, Pusan National University, 2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan, 46241, Korea

(Received 12 October 2016; Received in revised form 26 November 2016; accepted 5 December 2016)

요 약

공기 중 분포하는 직경 0.01 μm ~10 μm 이하의 공기 중 미세입자는 섬유 층으로 구성된 멤브레인을 이용하여 제거될 수 있다. 전기 방사 기술, 용융방사, 용액방사, 겔 상태방사와 같은 필터 섬유 제조 기술 중 전기 방사 기술이 최근 가장 주목 받고 있으며, 다른 기술들에 비하여 수백 나노~수십 마이크로미터 정도의 균일한 직경의 섬유를 제조할 수 있다. 전기 방사 기술로 개발된 내부 구조, 넓은 다공성, 내부 표면적을 가지는 멤브레인을 제조할 수 있으므로, 전기 방사 멤브레인의 여과 성능이 눈에 띄는 향상을 보일 것으로 예상된다. 본 연구에서는 멤브레인 필터 섬유 두께, 밀도, 탄소나노튜브 첨가 등에 따른 분리 효율을 비교하였다. 분리 효율은 기공 크기가 작을수록, 섬유가 촘촘히 배열될수록 증가하였다.

Abstract – The removal of particulate matter ranging from 0.01 μm ~10 μm can be performed by using membrane filters composed of fibers. Electrospinning techniques offer the production of very thin fibers with a uniform fiber diameter over conventional techniques including template synthesis, melt-blown, phase separation, etc. Air filtration will be improved with electrospun membranes due to the open pore structures, high porosity, and large surface area of the membranes. In the present study, filtration efficiency increased with pore size decrease and fiber density increase induced by carbon nanotube and the increased CA (cellulose acetate) concentration during electrospinning process.

Key words: Membrane filter, Particulate matter, Electrospinning, Carbon nanotube, Cellulose acetate

1. 서 론

산업화가 진행됨에 따라 공장이나 자동차, 선박, 항공기 등으로부터 대기 중으로 배출되는 유해가스는 점점 늘어나 지구온난화 뿐만 아니라, 환경오염으로 인한 인간 건강에 미치는 부정적인 문제들이 유발되고 있다. 특히, 우리나라의 경우, 편서풍을 타고 중국으로부터 유입된 스모그와 국내에서 자체 배출된 오염물질이 상호 복

합적으로 작용하여 대기 중 미세입자(aerosol)의 농도를 증가시킨다[1,2]. 대기 중에는 약 수십 nm 부터 수 백 μm 까지 아주 다양한 크기의 입자들이 존재하며, 눈으로 입자를 확인할 수 있는 것부터 크기가 아주 작아 확인할 수 없는 것도 있다. 그 중에는 미생물, 방사능 입자, 담배연기 뿐만 아니라 공장·자동차에서 탄화수소 연소에 의해 배출되는 매연 등과 같이 인체에 해로운 입자들도 포함된다[3,4].

최근 환경에 관한 문제들이 부각됨에 따라 직경 0.01 μm ~10 μm 이하의 미세입자가 대두되고 있다. 이 범위 내의 미세한 입자들을 거르기 위한 여과용 필터류가 이목을 끌기 시작하였으며, 이 필터의 성능을 향상시키고 응용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다[5].

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: shan@changwon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

공기 중 미세입자를 정화하기 위한 기존의 필터 시스템은 멤브레인의 기공(pore) 크기와 섬유 구조에 따라 미세입자는 거르고 공기를 통과시키는 방식을 사용한다. 미세입자의 크기가 멤브레인 필터 기공의 크기보다 클 경우 공기 중 미세입자는 통과하지 못하고 공기만 멤브레인을 통과하게 된다[6]. 하지만 멤브레인 기공 크기는 동일하지 않으므로, 기공의 균일도에 따라 필터의 성능이 좌우된다. 다공도(porosity)는 멤브레인에서 기공이 차지하는 부피를 멤브레인의 전체 부피로 나눈 값으로써, 다공도가 작으면 압력 손실이 커지고 멤브레인의 여과 성능을 떨어뜨리게 된다[7].

전기방사는 폴리머, 세라믹, 금속 소재를 이용하여 나노섬유를 제조하는데 타 방법에 비하여 제작공정이 간단하고 적은 양으로 제조가 가능하여 폴리머 나노섬유 제작에 많이 활용되고 있다 [8]. 전기방사에 의해 제조된 나노섬유는 넓은 표면적, 균일한 내부구조, 다공성 등의 장점으로 인해 분리막, 의류, 에너지 저장소재, 나노섬유 강화 복합재료, 전극소재, 인공장기용 지지체(scaffold) 등 거의 모든 산업 전반에 걸쳐 다양하게 활용된다[9,10]. 특히, 전기방사 조건을 제어하여 섬유 내부 구조를 적절히 조절하면 멤브레인 전후에 가해지는 압력 강하를 최소화하여 공기 중 미세입자를 효과적으로 제거 가능하다[11].

폴리머 용액이나 용융물에 고전압을 인가하면 주사기 바늘(syringe needle)과 집진판(collector) 사이에 전기장을 형성시켜 나노에서 수 마이크로 미터의 섬유가 집진판에 방사되어 멤브레인을 형성한다[12]. 높은 전기장 차이가 발생하는 추진력(driving force)에 의해 니들에서 생성된 폴리머 제트(jet)는 많은 공정변수(방사거리, 용액 농도, 실린더 유속, 전압, 컬렉터 선속도, 컬렉터의 전기전도도 및 온도 등에 노출되어 있고, 이는 전기방사 섬유의 특성을 결정하는 중요한 공정변수들이다[13-15]. 본 연구에서는 방사거리, 실린더 유속, 집진판 전압에 따른 나노섬유의 직경 변화, 여과성능에 대해서 살펴보았다.

2. 실험 장치 및 방법

2-1. 용액의 제조

본 실험에서는 CA (Cellulose Acetate, $M_n=30,000$ g/mol, Sigma Aldrich) 1.02 g, 1.19 g, 1.36 g, 1.53 g과 용매인 acetone ($M_n=58.08$ g/mol, Duksan) 3.8 g과 DMAc (N,N-Dimethyl acetamide, $M_n=87.12$ g/mol, Samchun chemical) 1.9 g을 교반하여 15, 17, 19, 21 wt% CA 용액을 제조하였다.

CA/CNT 용액은 CNT (carbon nano tube) 0.1 g을 고정하였고, CA 0.9 g (CA/CNT15), 1.26 g (CA/CNT19)과 용매인 acetone 3.8 g과 DMAc 1.9 g을 교반하여 용액을 제조하였다.

2-2. 전기방사

전기방사는 Fig. 1을 참고하여 Fig. 2와 같이 설계하였고, 고전압 전원 공급장치, 집진판(Collector), 용액을 일정한 유량과 유속으로 제어하는 실린지 펌프(Syringe pump)로 구성되어 있다.

CA용액은 0.06 mL/min의 유속으로 방사되었고, 18 kV의 전압을 걸어주었다. 실린더와 집진판 사이의 거리는 30 cm를 유지하며 수행하였다.

CA/CNT용액은 동일한 장치를 사용하였으며, 유속은 0.08 mL/min으로 하였고, 전압은 22 kV를 걸어주었고, 거리는 25 cm로 하

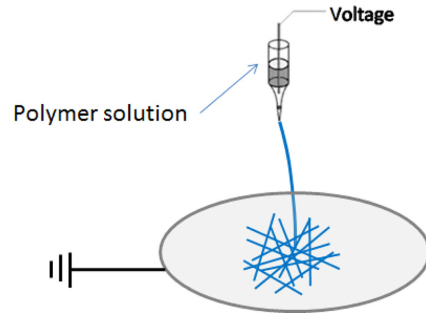


Fig. 1. Schematic diagram of the electrospinning apparatus [14,15].

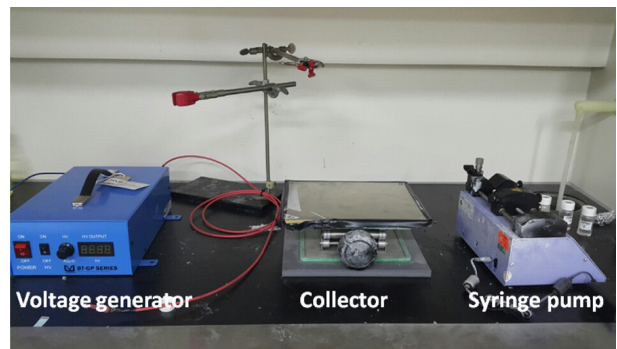


Fig. 2. Electrospinning experiment apparatus.

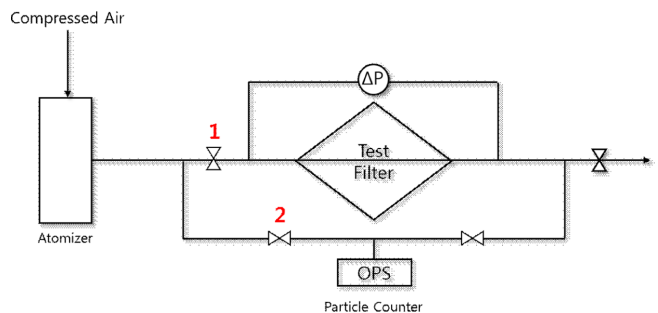


Fig. 3. Schematic diagram of filter test system [5].



Fig. 4. Constant output atomizer and OPS.

여 수행하였다.

2-3. 멤브레인 성능평가장치

멤브레인의 여과 성능을 분석하기 위해 Fig. 3을 참고하여 Fig. 4와 같은 평가 장치를 구성하였다. 입자 발생기(constant output atomizer)

를 이용해 NaCl 수용액이 0.8~6 μm 크기의 에어로졸 형태로 되어 공기 중에 생성된다. 1번 밸브를 잠그면 기체는 2번 밸브를 지나 미세입자 측정 장치(Optical Particle Sizer 3330, TSI, OPS)를 통해 기체의 입자크기별 농도, 개수가 측정된다. 그런 다음 2번 밸브를 잠그고 1번 밸브를 열어 TEST FILTER를 통과한 기체만이 미세입자 측정 장치로 유입되도록 한다. 이 때 각 부분을 연결하는 튜브로는 입자의 관 손실 및 마찰대전을 방지하기 위하여 타이콘 튜브를 이용하였다.

멤브레인의 성능을 평가하기 위해 차압계를 설치하여 기체가 멤브레인을 지나갈 때 가해지는 압력을 측정하여 압력 강하를 측정하였다. 멤브레인 분리 효율은 멤브레인 통과 전, 후의 에어로졸 농도 데이터를 이용하여 식 (1)을 바탕으로 계산되었다[16].

$$\text{Efficiency} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \quad (1)$$

C₀: 멤브레인 통과 전 미세입자 농도

C: 멤브레인 통과 후 미세입자 농도

2-4. 표면분석

전기방사에 의해 제조된 멤브레인에 전도성을 부여하기 위하여 스퍼터 코터(Sputter coater (Pt), Polaron SC7640)을 이용하여 백금(Pt) 코팅을 하였다.

저전압주사전자현미경(Low voltage scanning electron microscope, Merlin compact)을 이용하여 멤브레인 표면과 단면의 구조 그리고 직경을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 미세입자 여과 효율

Fig. 5는 NaCl 수용액을 Atomizer를 이용하여 입자화시켜 OPS로 입자 크기별로 개수를 측정한 결과이다. 생성된 기체 크기의 범위는 0.8 μm에서 6 μm이다. 그 중 2.156~2.685 μm 크기의 입자가 가장 많이 검출되었다.

Fig. 6은 NaCl 에어로졸이 15, 17, 19, 21 wt% CA 멤브레인을 통과한 후의 입자 크기별 개수를 측정한 결과이다. CA 멤브레인을 통과하면 0.809 μm~1.254 μm 크기의 입자를 제외하고 나머지는 대부분 필터링 되는 것을 확인할 수 있다. 15 wt%~19 wt%에서는 전기방사 CA 용액 농도가 높아질수록 특정 크기 입자의 수가 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 하지만 CA21 멤브레인 통과 후에는 2.02×10³ 으로 그 수가 증가한다. 즉, CA19 멤브레인을 통과한 후 에어로졸 개수는 5.2×10³ 개에서 1.61×10³ 으로 약 70% 줄어들어

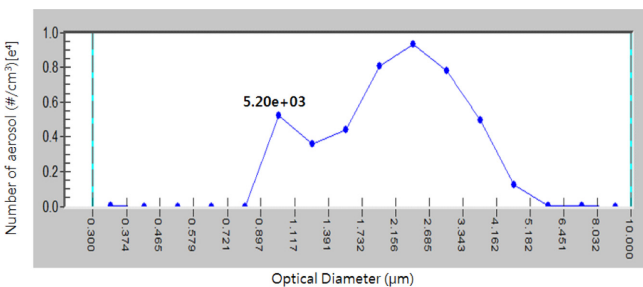
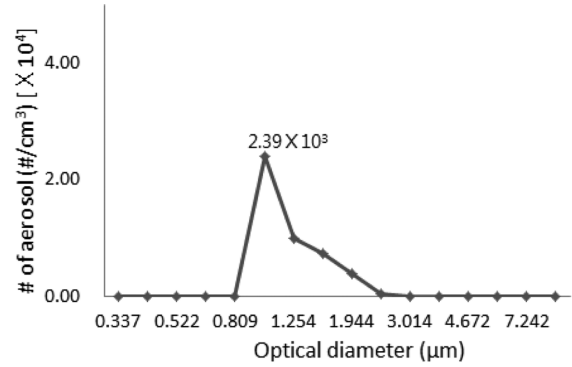
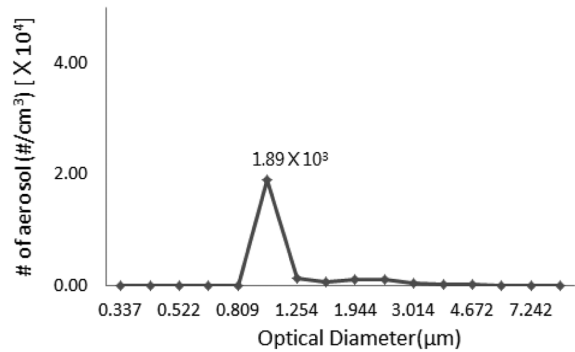


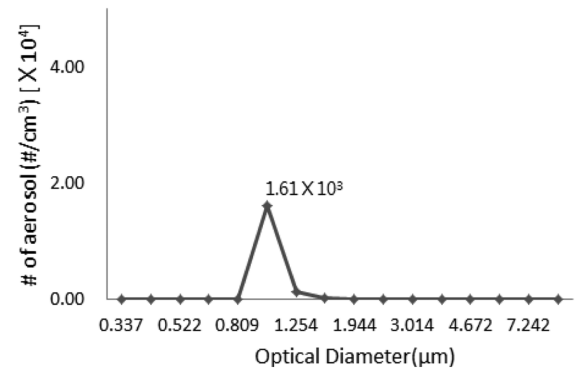
Fig. 5. Aerosol distribution generated by using NaCl aqueous solution.



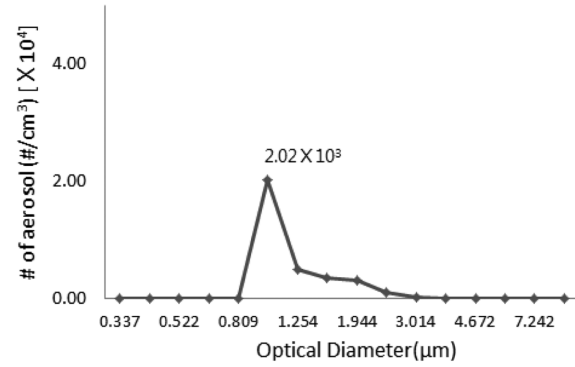
(a) CA15



(b) CA17



(c) CA19

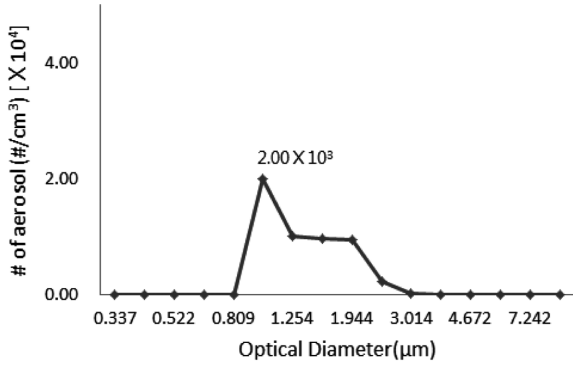


(d) CA21

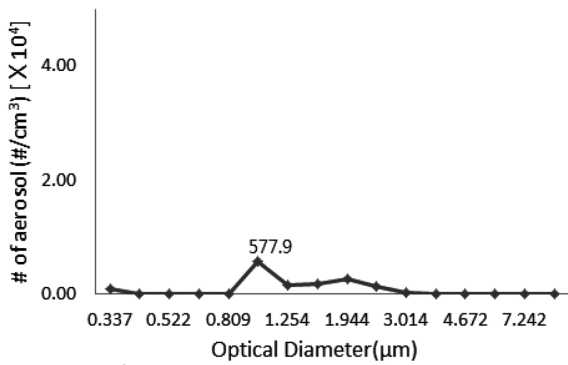
Fig. 6. Aerosol distribution after filtration by CA membranes.

가장 효율이 높은 것을 확인할 수 있다.

Fig. 7은 CA 멤브레인에 CNT 0.1 g을 첨가하여 제조한 CA/CNT 15와 CA/CNT 19멤브레인을 에어로졸이 통과한 후 미세입자 분포를 보여준다. CA 멤브레인과 유사한 에어로졸 분포도를 보이



(a) CA/CNT15



(b) CA/CNT19

Fig. 7. Aerosol size distribution after filtration by CA/CNT membranes.

Table 1. The average pressure drop across membranes

	delta P
CA 15,17,19,21%	0.042 psi
CA/CNT 15, 19	0.045 psi

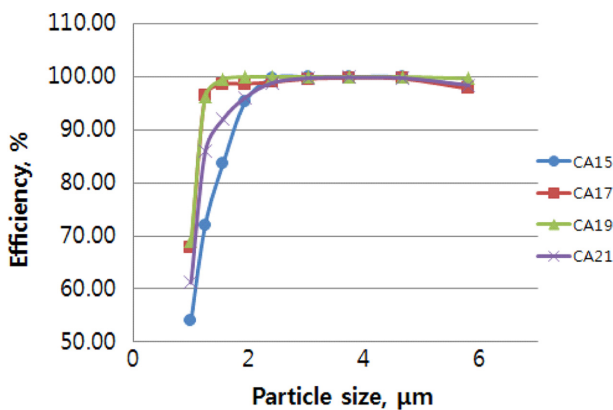
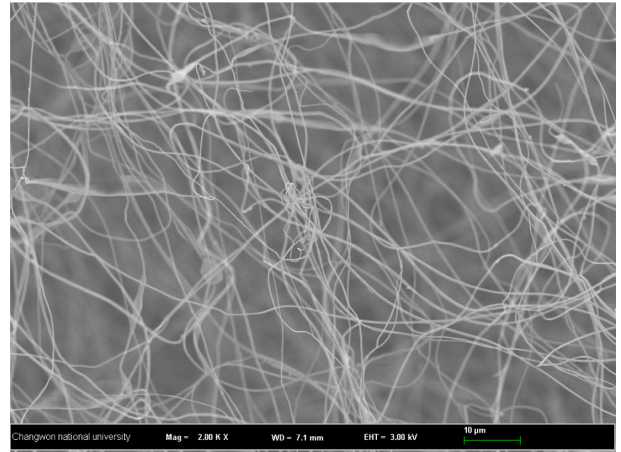


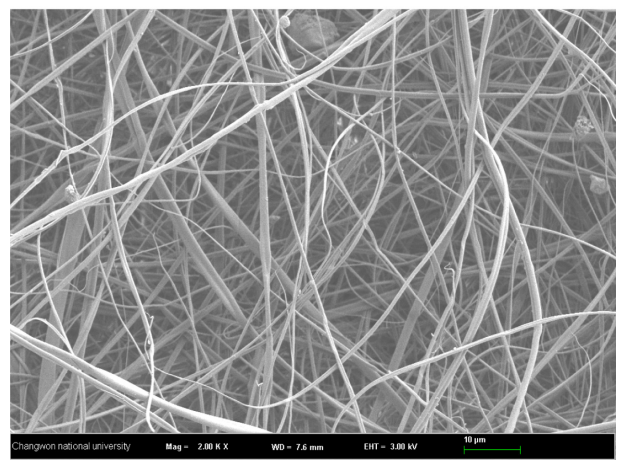
Fig. 8. Filtration efficiency vs. particle size for CA membranes.

며, 15 wt% 에서는 에어로졸 개수가 2.39×10^3 에서 CNT 첨가 후 2.00×10^3 으로, 19 wt% 에서는 1.61×10^3 에서 577.9으로 에어로졸의 수가 확연히 줄어들었음을 확인할 수 있다. 분리 효율은 CA 15%에 CNT를 첨가할수록, 54에서 62, 92%로 점점 증가하였다. Table 1은 멤브레인의 종류에 따른 압력차의 평균값으로 전기방사 멤브레인 종류에 따른 큰 차이는 보이지 않았다.

Fig. 8은 에어로졸 크기에 따른 제거 효율을 보여준다. 입자의 크



(a) CA15



(b) CA19

Fig. 9. SEM photographs for CA15 and CA19 membranes.

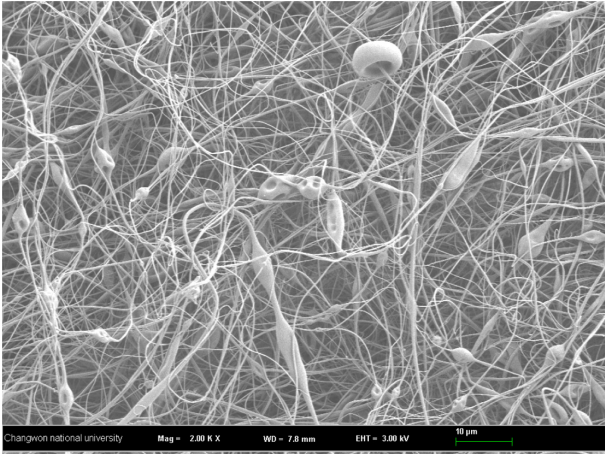
기가 2 μm 이하로 작을수록 분리 효율은 줄어들며 입자의 크기가 클수록 멤브레인을 통과하지 못해 분리효율은 높아지는 경향을 보인다. 입자크기 1 μm에 대해 CA15 멤브레인에서 분리효율은 54% 정도로 가장 낮으며 CA17, CA19 멤브레인에서 분리 효율은 68%로 증가하였다가 CA21 멤브레인에서 분리효율은 61%로 다시 줄어들었다. CA 용액 농도가 높아질수록 동일한 입자크기에서 분리 효율은 증가하여 CA19 멤브레인에서 최적의 효율을 보였다.

3-2. 멤브레인 구조 분석

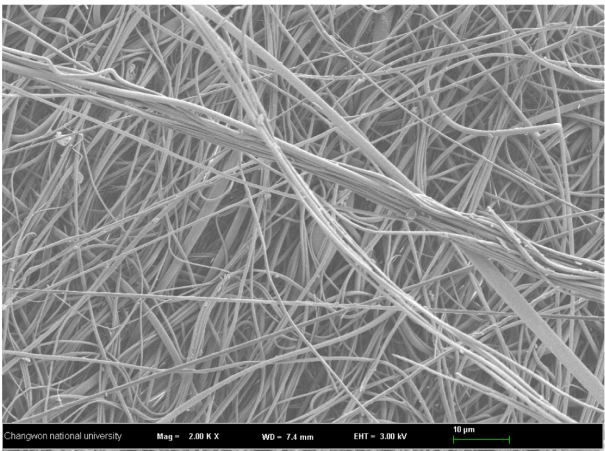
Fig. 9는 CA용액을 전기방사법으로 제조한 멤브레인의 표면을 1000배로 측정된 결과이다. CA의 농도 변화에 따른 멤브레인의 변화를 관찰하고자 CA15와 CA19를 비교해보았다. 섬유 평균 두께와 평균 내부 기공 크기는 ImageJ (NIH, USA) [17] 소프트웨어를 사용하여 분석되었다(Table 2).

Table 2. Average (n=10) fiber thickness and pore size in μm

	Thickness	Pore size
CA15	0.55±0.16	6.89±2.11
CA/CNT15	0.56±0.22	2.31±0.68
CA19	1.27±0.28	2.71±0.70
CA/CNT19	0.89±0.20	2.18±0.98



(a) CA/CNT15



(b) CA/CNT19

Fig. 10. SEM photographs for CA/CNT15 and 19 membranes.

농도가 증가함에 따라 폴리머 용액의 점도가 증가하였고, 섬유 직경이 0.55에서 1.27 μm 로 커졌다. CA19 멤브레인의 경우 끈적 뻘어있는 형태를 띠고 섬유가 치밀하게 배열되어 내부 기공 크기가 6.89에서 2.71 μm 로 줄어들었다.

Fig. 10은 CA/CNT15와 19 멤브레인에 대한 SEM 사진을 보여 준다. CA15 멤브레인에 CNT를 첨가하였을 때, 두께는 변화가 없었지만 내부 기공 크기가 6.89에서 2.31로 크게 줄어들어 분리 효율이 증가하였다. CA19 멤브레인에 CNT를 첨가하였을 경우 두께가 1.27에서 0.89로 감소하였으며 내부 기공 크기도 줄어들었다.

Fig. 9와 Fig. 10을 비교하였을 때, CA의 농도가 커질수록, CNT가 첨가될수록 섬유 간의 밀도는 커지고 기공 크기는 줄어들며 섬유가 끈적 배열되는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기방사 방법을 이용하여 CA 농도 변화에 따른 섬유의 제조와 CNT를 첨가한 섬유의 제조와 관련하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 일정 수준으로 CA의 농도가 증가하면 효율이 높아지다가 그 경계를 넘어서면 효율이 떨어지는 현상을 볼 수 있다.

(2) CA19 멤브레인에 CNT를 추가하였을 경우 CA15 멤브레인에 비해, 입자 크기 1 μm 에 대해 더 우수한 입자 제거를 보였다. (CA/CNT19: 64% 감소, CA/CNT15: 15% 감소)

(3) CA 농도가 증가함에 따라 섬유의 직경이 증가하고, 끈은 선의 형태를 띠면서 비교적 촘촘하고 균일해지는 형상을 보인다.

(4) 모두 6가지의 멤브레인이 제조되었으며 CA19 멤브레인에 CNT를 첨가한 CA/CNT19 멤브레인이 입자 크기 1 μm 에서 가장 우수한 분리 효율을 보였다.

CA의 농도가 증가함으로써 섬유의 직경이 커지고 끈은 선의 형태를 띠어 촘촘하고 균일해져 여과 효율이 높아진다. CNT가 첨가됨에 따라 섬유 직경은 같거나 다소 감소하였으며, 섬유 밀도는 높아져 내부 기공이 줄어들고 끈적 배열되어 제거 효율을 향상시키는 결과를 얻었다.

감 사

이 논문은 2015~2016년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임.

References

1. Jones, A. P., "Indoor Air Quality and Health," *Atmos. Environ.*, **33**, 4535-4564(1999).
2. Park, S. S., Cho, S. Y. and Kim, S. J., "Chemical Characteristics of Water Soluble Components in Fine Particulate Matter at a Gwangju area," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(1), 20-26(2010).
3. Kim, Y. P., "Air Pollution in Seoul Caused by Aerosols," *J. KOSAE*, **22**(5), 535-553(2006).
4. Yoo, E. and Park, O., "A Study on the Formation of Photochemical Air Pollution and the Allocation of a Monitoring Network in Busan," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(2), 494-503(2010).
5. Kim, G., Ahn, Y. and Lee, J., "Characteristic Analysis of Electret Filters made by Electrospinning," *Korean Journal Of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering*, **20**(12), 820-824(2008).
6. Wang, N., Si, Y., Wang, N., Sun G., El-Newehy, M., Al-Deyab, S. S. and Ding, B., "Multilevel Structured Polyacrylonitrile/silica Nanofibrous Membranes for High-performance Air Filtration," *Sep. Pur. Technol.*, **126**, 44-51(2014).
7. Wang, X., Kim, K., Lee, C. and Kim, J., "Prediction of Air Filter Efficiency and Pressure Drop in Air Filtration Media Using a Stochastic Simulation," *Fibers and Polymers*, **9**(1), 34-38(2008).
8. Mottaghitlab, V. and Haghi, A. K., "A Study on Electrospinning of Polyacrylonitrile Nanofibers," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(1), 114-118(2011).
9. Go, H., Yoon, H., Lee, H., Hong, S., Lee, H., Park, G. and Kim, G., "Preparation of PCL/CNT Nanofiber by Electrospinning," *The Korean Society of Mechanical Engineers*, 2912-2916(2009).
10. Huang, Z., Zhang, Y.-Z., Kotakic, M. and Ramakrishna, S., "A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites," *Composites Science and Technology*, **63**, 2223-2253(2003).
11. Balgis, R., Kartikowati, C. W., Ogi, T., Gradon, L., Bao, L., Seki, K. and Okuyama, K., "Synthesis and Evaluation of Straight and Bead-Free Nanofibers for Improved Aerosol Filtration," *Chem. Eng. Sci.*, **137**, 947-954(2015).

12. Shin, D., Jin, E., Lee, Y., Kwon, W., Kim, Y., Kim, S. and Riu, D., "TiO₂-SiO₂ Nanocomposite Fibers Prepared by Electrospinning of Ti-PCS Mixed Solution," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(3), 276-281(2015).
13. Gupta, P., Elkins, C., Long, T. E. and Wilkes, G. L. "Electrospinning of Linear Homopolymers of Poly(methyl methacrylate): Exploring Relationships Between Fiber Formation, Viscosity, Molecular Weight and Concentration in a Good Solvent," *Polymer*, **46**(13), 4799-4810(2005).
14. Han, S. and Rutledge, G. C., "Thermoregulated Gas Transport Through Electrospun Nanofiber Membranes," *Chem. Eng. Sci.*, **123**, 557-563(2015).
15. Reneker, D. H. and Yarin, A. L., "Electrospinning Jets and Polymer Nanofibers," *Polymer*, **49**, 2387-2425(2008).
16. Zhang, Y., Yuan, S., Feng, X., Li, H., Zhou, J. and Wang, B., "Preparation of Nanofibrous Metal-Organic Framework Filters for Efficient Air Pollution Control," *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 5785-5788(2016).
17. Schneider, C. A., Rasband, W. S. and Eliceiri, K. W., "NIH Image to Image J: 25 years of Image analysis," *Nat. Methods*, **9**(7), 671-675(2012).