

정전방사를 통한 환경기능성 미세섬유 제조 및 특성분석 - 실내환경 CO₂ 포집용 건식흡착소재

김은주^{1*}, 박경렬²

¹우송정보대학 스마트경영학부, ²우송정보대학 병원행정학과

Preparation and characterization of Environmental Functional Nanofibers by electrospun nanofibers-Dry sorption material for indoor CO₂ capture

Kim-Eun Joo^{1*}, Kyung-Ryul Park²

¹Division of Smart management, Woosong College

²Department of Hospital management, Woosong College

요약 고전압 정전방사 장치를 이용하여 나노 섬유를 직조하였다. 정전방사장치는 액상의 고분자를 방출하는 펌프, 노즐과 노즐회전자 등의 부품으로 구성되어 있으며, 알루미늄 재질의 포집판을 설치하여 방사되는 섬유를 포집하였다. 정전방사방법을 이용하여 매우 미세한 나노섬유의 섬유를 제조하고, 화학적으로 활성화시킴으로써 미세공을 형성함과 동시에 화학작용기를 분포시켜 저농도의 이산화탄소 분자를 포집하는 실험을 실시하여 실내공기중에 존재하는 저농도 이산화탄소 가스를 포집하는 섬유상 흡착제를 제조해보고자 하였다. 이러한 화학작용기는 이산화탄소 분자와의 상호 인력을 향상시킬 수 있고, 궁극적으로는 포집효율을 증가시킬 수 있었다. 정전방사식으로 제조한 섬유의 굵기는 250-350 nm 였으며, 생성된 미세공은 0.6에서 0.7 nm 이고, 평균 비표면적은 569 m²/g였다. 순수 이산화탄소 흐름과 실내공간에서 흔히 발견되는 0.3% 수준의 농도에 대하여 포집실험을 한 결과, 각각 1.08 mmol/g과 0.013 mmol/g에서 2.2 mmol/g과 0.144 mmol/g으로 향상되었다. 이러한 포집량 증가는 나노섬유상 흡착제의 비표면적 대비 미세공의 비율과 관계가 있음이 밝혀졌다. 특히 화학적 상호인력의 특성을 활용하여 저농도에서의 선택도를 향상시킬 수 있음을 간접적으로 파악하였다

Abstract Thin nano-sized fibres were prepared by an electrospinning method. The spinning apparatus consisted of pump for polymer injection, nozzle and nozzle rotus, and an aluminum plate collected the polymer fibers. Its surface was chemically modified for selective improved adsorption of carbon monoxide at indoor level. The chemical activation enabled to form the fibres 250-350 nm in thickness with pore sizes distributed between 0.6 and 0.7 nm and an average specific surface area of 569 m²/g. The adsorption capacities of pure (100%) and indoor (0.3%) CO₂, of which level frequently appears, at the ambient condition were improved from 1.08 and 0.013 to 2.2 and 0.144 mmol/g, respectively. It was found that the adsorption amount of CO₂ adsorbed by the chemically activated carbon nanofiber prepared through chemical activation would vary depending on the ratio of specific surface area and micropores. In particular, chemical interaction between adsorbent surface and gas molecules could enhance the selective capture of weak acidic CO₂.

Keywords : *Electrospun nanofibers, Polyacrylonitrile, Potassium hydroxide, Chemical activation, Indoor air quality, Carbon dioxide*

*Corresponding Author : Eun-Joo Kim(Woosong College)

Tel: +82-42-630-9910 email: kimejoo@hanmail.net

Received October 18, 2018

Revised (1st November 5, 2018, 2nd November 20, 2018)

Accepted December 7, 2018

Published December 31, 2018

1. 서론

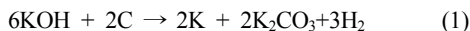
이산화탄소는 지하철, 버스, 대형 쇼핑물, 병원, 사무실 등의 공기질을 결정하는 인자 가운데 하나이다. 실제로 서울을 운행하는 지하철이나 장거리 버스 내부는 3,000 ppm을 상회하여 국가 다중이용실내공간에 대한 기준인 1,000 ppm의 세 배를 초과하기도 한다 [1]. 그러나 실내공간 중 이산화탄소는 연소공정에서 배출되는 고농도 이산화탄소 관리기법인 아민을 이용하는 습식기법과는 달리 시민들에게 직접 접촉할 가능성이 있으므로 안전성을 고려하는 건식방법이 타당한 것으로 알려져 있다 [2].

활성탄을 비롯한 다양한 건식흡착물질이 개발되어 있으나 경제성이나 효율이 낮아서 활발히 활용되고 있지 못하는 현실이다 [3, 4]. 최근 이산화탄소 분자에 대한 선택적인 포집을 위하여 흡착물질의 표면을 화학적으로 처리하는 연구가 이루어지고 있다 [5].

또한, 정전방사법을 이용하여 매우 가는 고분자 섬유를 직조하고, 이를 활성화시켜 기체 흡착제로 사용하고 자 하는 시도가 있었고, 처리용량을 높이면서도 효율과 재생성을 향상시킬 수 있다는 연구결과가 발표되기도 하였다 [6-7]. 특히 고분자소재로서 PAN(polyacrylonitrile)이 정전방사에 유망한 소재로 밝혀지고, 200℃ 부근에서 탄화과정을 거칠 경우, 표면 구조가 매우 안정화될 수 있는 것으로 밝혀졌다 [8].

가장 일반적인 화학적 표면처리는 수산화칼륨을 이용하는 것으로서, 고분자 섬유 표면의 탄소구조와 결합시켜 K₂CO₃를 형성시키는 것이다. 이후 다음의 반응식에서와 같이 K₂CO₃는 K₂O, CO, CO₂ 등으로 분해되면서 미세공을 형성하는 과정을 추정할 수 있다 [9].

따라서 본 연구에서는 나노크기의 섬유를 정전방사법으로 제조하여 화학적으로 활성화시킴으로써 미세공을 형성함과 동시에 화학작용기를 분포시켜 저농도의 이산화탄소 분자를 포집하는 실험을 실시하였다.



2. 실험방법

2.1 소재 및 분석

폴리아크릴리트릴 (PAN), 수산화칼륨, 디메틸포름알데히드(DMF) 등 모든 시약은 Sigma-Aldrich 사의 제품을 사용하였다. 섬유직조를 위한 고분자 전구체는 이온을 제거한 초순수를 이용하여 제조하였다.

시험제조한 섬유시료의 외관은 전자현미경(SEM, JEM-2100F, JEOL, USA)을 이용하여 관찰하였고, 가스의 흡탈착 시험은 열중량분석기 (TGA, Scinco, Japan)를 사용하였다. 활성화시킨 나노섬유의 표면적과 세공분석은 질소흡착원리를 응용한 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 장비(Belsorp, mini-II, Bel, Japan)를 이용하였다.

2.2 나노섬유 제조 및 활성화

Fig. 1에 개략적으로 도시한 고전압 정전방사 장치를 이용하여 나노 섬유를 직조하였다. 액상의 고분자를 방출하는 펌프, 노즐과 노즐회전자 등의 부품으로 구성되어 있으며, 알루미늄 재질의 포집판을 설치하여 방사되는 섬유를 포집하였다.

인가되는 전압은 10 kV로 고정하였으며, 포집판과의 거리는 10 cm로 위치함으로써 전기장의 세기를 1 kV/cm가 유지되도록 하였다. 고분자의 방사는 1 mL/hr로 대략 10시간 동안 진행하였다.

직조한 섬유는 200℃ 부근에서 탄화시켜 니트릴기의 사다리 모양 구조체를 형성하도록 하였다. 이후, 1-4 M의 수산화칼륨 수용액으로 표면개질을 시도하였다. 그리고 나서 고온에서 열처리해줌으로써 섬유 표면의 비표면적을 향상시키고, 미세공을 보다 많이 형성되도록 하였다.

2.3 이산화탄소 포집실험

포집시험용 이산화탄소는 질소를 혼합하여 3,000 ppm 농도로 준비함으로써 다중이용실내공간에서 종종 발견되는 수준을 조성하였다. 이러한 가스를 흘려주면서 이산화탄소 흡착량 (mmol/g) 정의에 따라 아래 식 (6)을 이용하여 계산하였다 [5].

$$q = \frac{QC_0}{M} \left[\int_0^t \left(1 - \frac{C_t}{C_0} \right) dt \right] \quad (6)$$

여기서, q는 단위 흡착제의 무게 대비 흡착된 이산화탄

소의 양 (mmol/g)을 의미하고, Q는 이산화탄소 유량 (200 mL/min), C는 각각의 이산화탄소의 농도를 표시한다. 즉 C₀는 초기농도, C_t는 t 시간이 흐른 시점에서의 농도를 의미한다. M은 나노섬유흡착제의 시료량(g)이다.

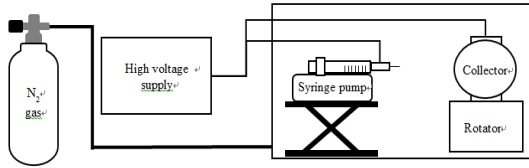


Fig. 1. Schematic diagram of the electrospinning set-up.

3. 결과 및 고찰

고분자 전구체인 PAN은 질소원자가 포함되어 본 연구의 목적에 부합하는 알칼리성 작용기를 활성화과정에서 형성할 수 있을 것으로 판단하여 선택하였다. 아울러 정전방사 시 직조성능이 매우 우수한 것으로 알려져 있고, 구조나 화학적 구성요소가 안정되어 있는 물질이다. 궁극적으로 PAN의 분자구조를 공기중에서 사다리형태로 재구성하며 최종 섬유의 고온 내구성과 화학적 안정성을 향상시키고자 시험소재로 사용하였다.

3.1 구조적 특성분석

Fig. 2는 시험적으로 제조한 나노섬유의 전자현미경 사진이다. 표면이 매끈한 실린더형 외관을 띠고 있고, 각 섬유의 굵기는 약 239 nm에서 283 nm까지 분포하고 있음을 알 수 있다. 표면처리를 하지 않은 시료 (AnF-0)는 Image-J 프로그램을 적용하여 측정해보았을 때, 평균 335 nm 었다. 결국, KOH 1, 2, 3 4 mole/L를 이용하여 표면화학 처리한 시료가 보다 더 가늘게 형성되었음을 알 수 있었다.

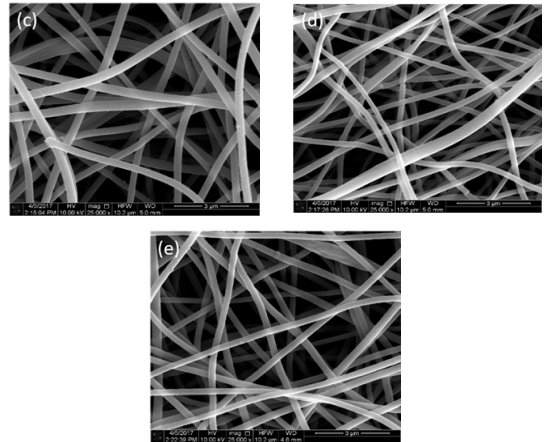
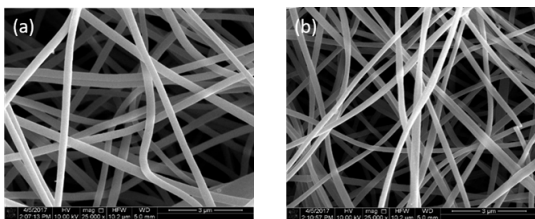
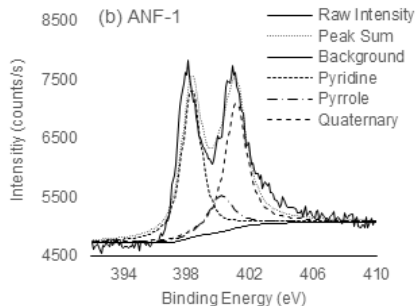
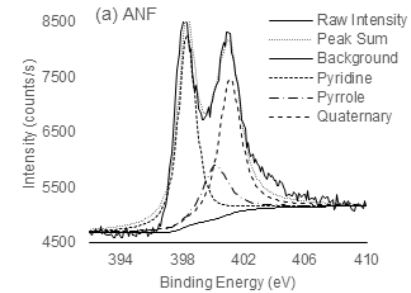


Fig. 2. SEM plates of ANFs; (a) AnF-0, (b) AnF-1, (c) AnF-2, (d) AnF-3, (e) AnF-4.

3.2 표면화학적 특성분석

전구체 고분자인 PAN은 이론적으로 20%의 질소원소를 함유하고 있다. Fig. 3은 XPS 피크를 나타내고 있는데, 수산화칼륨을 함침 함으로서 유도되는 질소작용기의 존재를 종류와 각각의 양을 알려주고 있다. 수산화칼륨을 활용한 활성화는 pyrrole의 양을 줄이고, 4가-질소를 증가시키는 역할을 하는 것으로 보인다. 그러나 수산화칼륨 농도에 대한 영향에 따른 질소작용기의 형태나 부피변화량은 크게 보이지 않았다.



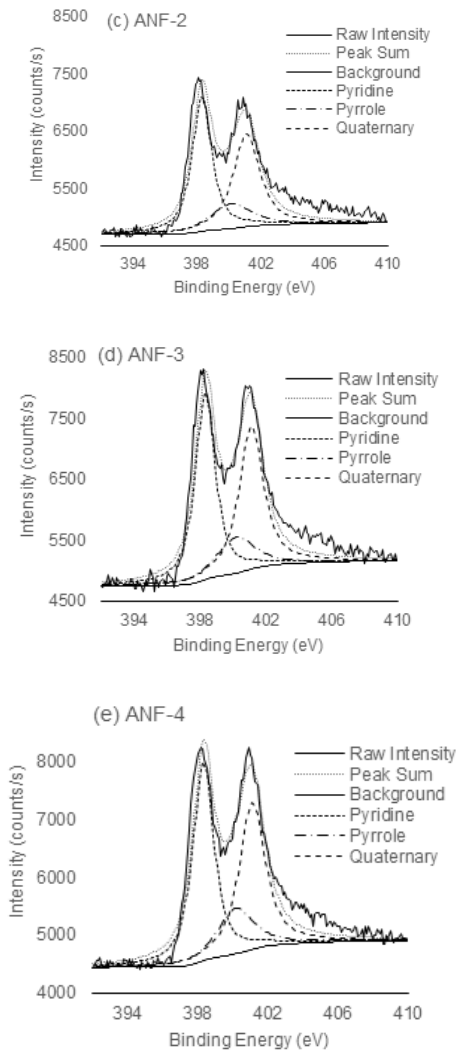


Fig. 3. XPS peaks for nitrogen functionalities.

3.3 시료섬유의 열특성분석

온도변화에 따른 나노섬유의 열적특성을 관찰하기 위하여 TGA 장비에서 순수질소를 공급하면서 5°C/min의 승온 속도로 가열하며 약 4시간 동안 열분해량을 측정하였다. 이를 통하여 시험제조한 나노섬유 시료들의 열적 안정성을 간접적으로 확인하고자 하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 온도 상승률에 따른 중량감소량으로부터 물질의 안정성을 평가해볼 수 있다. 수산화칼륨으로 처리한 시료에 있어서 약간의 중량감소를 목격하였다. 이는 56°C에서 발견되는 약 9%의 중량감소와 147°C에서 발생하는 약 10%의 중량감소는 자연흡착된 가스상 물질이

나 수분이 증발함으로써 발생하는 것으로 보인다. 그럼에도 불구하고 수산화칼륨 처리는 800°C 이상까지도 나노섬유시료의 분해를 상당히 억제하여 섬유 형태를 유지시키고 있는 것으로 판단된다.

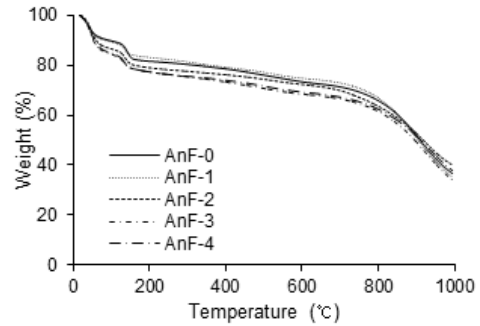


Fig. 4. TGA thermograms of AnF samples.

3.4 비표면적과 세공구조 분석

흡착제의 표면 특성을 확인하기 위하여 BET 기기를 이용하여 -196°C의 액체 질소 분위기에서 질소-헬륨 혼합가스를 공급하여 흡탈착을 반복함으로써 비표면적과 세공크기를 측정하여 Table 1에 요약하였다.

Table 1. Textural properties of AnFs

Sample ID	$S_{BET}(m^2/g)$	V_{micro}/V_T	$d_{avg}(nm)$
AnF-0	168	0.22	2.0
AnF-1	292	0.81	0.7
AnF-2	569	0.93	0.6
AnF-3	342	0.75	0.7
AnF-4	463	0.96	0.6

일반적으로 수산화칼륨 처리는 탄소계열 흡착제의 비표면적과 세공 발달에 도움을 주는 것으로 알려져 있다 [10]. 특히 미세공(micro-pore)의 크기는 ‘초미세공’이라고 부르는 범위인 0.7에서 1 nm의 규모와 ‘극초미세공’이라고 하는 0.7 nm 이하의 세공들이 존재하는데 이산화탄소 분자를 포집하기에는 극초미세공이 유용한 걸로 알려져 있다.

표면처리를 하지 않은 시료(AnF-0)의 비표면적은 168 m²/g인 반면, AnF-2는 569 m²/g까지가하는 것을 알 수 있다. 더 나아가 총 세공 부피는 0.43cm³/g에서 0.3cm³/g으로 다소 감소하였으나, 미세공의 부피는 0.1cm³/g에서 0.28 cm³/g 까지 크게 증가하였다. 또한 전체 세공 부피에 대한 미세공의 부피비(V_{micro}/V_T)는

0.22에서 0.93으로 크게 증가하였다.

평균 미세공의 크기는 AnF-0의 경우, 2nm 였지만, AnF-1에서 4까지는 0.6에서 0.7 nm의 분포를 보여주었다. 활성화제로서 수산화칼륨이 섬유표면의 탄소와 반응하여 결합구조를 생성함으로써 미세공이 발달하는 것으로 추정된다. 본 연구에서 시도한 약품활성화는 나노섬유 시료와 골고루 접촉하여 비교적 일정하게 구조가 발달되었을 것으로 판단된다.

3.5 이산화탄소 흡착실험

3.5.1 최대흡착능 시험

본 연구는 상온에서 가동이 가능한 실내환경 관리용으로서의 이산화탄소 흡착제 개발에 대한 기초연구이지만, 우선 순수 이산화탄소 흐름을 조성하여 나노섬유 흡착제의 포집능을 평가해보고자 하였다.

Fig. 5는 상대적인 흡착압력 대비 각 시료의 흡착량을 BET기에서 측정한 결과이다. 2몰의 수산화칼륨으로 처리한 AnF-2가 가장 높은 흡착능인 2.2 mmol/g을 보여줌으로써 원 시료인 AnF-0의 1.08 mmol/g보다 높은 성능을 나타냈다. AnF-2 보다 더 높은 미세공 용적을 지닌 AnF-4는 대기압 하에서 약간 낮은 흡착능을 보여주고 있다.

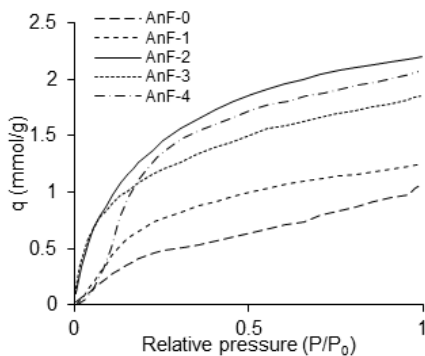


Fig. 5. CO₂ adsorption capacity with pressure.

3.5.2 저농도 이산화탄소 흡착시험

국내 다중이용 실내공간에 대한 공기질 기준보다 다소 높은 값인 0.3%의 이산화탄소 흐름에 대한 흡착실험을 실시하고, Fig. 6에 나타냈다. 즉, 흡착반응 시간에 따른 초기농도 대비 흡착층 출구 농도를 비교하였다.

저농도 분위기에서도 역시 2몰의 수산화칼륨으로 처리한 시료인 AnF-2가 가장 많은 양의 이산화탄소를 포

집하고 있음을 알 수 있었다. 즉, 수산화칼륨 용액에서 전처리하지 않은 나노섬유는 0.013 mmol/g을 흡착하는 것으로 나타났지만 화학처리를 통하여 이 값의 약 10배에 해당하는 0.144 mmol/g의 흡착량을 나타냈다. 아울러 본 연구에서 상세하게 고찰하지는 않았지만 절대 흡착량 못지않게 상대적인 흡착 선택도 또한 표면화학적 작용기들에 의하여 월등하게 우수한 것으로 사료되었다. 이러한 선택도의 향상과 포집량 증가는 표면의 염기성 작용기가 약산성인 이산화탄소 분자와의 상호 인력이 증가함으로써 나타내는 결과로 보인다.

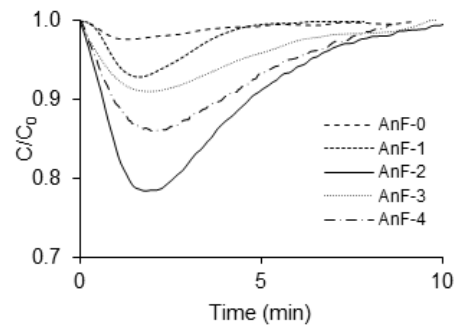


Fig. 6. Breakthrough curves of 0.3% CO₂ flow.

4. 결론

본 연구는 다중이용실내공간에서 자주 발견되는 저농도 이산화탄소를 관리하기 위한 건식포집기술에 관한 내용으로서 미세한 섬유를 흡착포집체로 활용해보고자 한 것이다. 이를 위해 수산화칼륨으로 표면을 화학 처리함으로써 섬유의 화학적 특성과 구조를 개선할 수 있었다. 이를 통하여 최대 흡착능은 1.08 mmol/g에서 2.2 mmol/g으로 향상되었고, 저농도 이산화탄소는 0.013 mmol/g에서 0.144 mmol/g로 증가하였다. 특히 화학적 상호인력의 특성을 활용하여 저농도에서의 선택도를 향상시킬 수 있음을 간접적으로 파악하였다.

References

- [1] E. F. C. Chaúque, L. N. Dlamini, A. A. Adelodun, C. Greyling, N. J. Catherine, Modification of electrospun polyacrylonitrile nanofibers with EDTA for the removal of Cd and Cr ions from water effluents. *Applied Surface Science*, vol. 369, pp.19-28, 2016.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.018>

- [2] K. M. Lee, Y. M. Jo, Ambient Adsorption of Low-level Carbon Dioxide by Metal Treated Activated Carbon. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, vol. 25, pp. 316-324, 2009.
DOI: <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2009.25.4.316>
- [3] S. H. Hwang, D. W. Kim, D. W. Jung, Y. M. Jo, Impregnation of Nitrogen Functionalities on Activated Carbon Fiber Adsorbents for Low-level CO₂ Capture. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, vol. 32, pp. 176-183, 2016.
DOI: <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2016.32.2.176>
- [4] Y. M. Cho, D. S. Park, S. B. Kwon, J. Y. Lee, Y. H. Hwang, Study on the Removal of Carbon Dioxide in the Subway Cabin Using Zeolite Type Carbon Dioxide Adsorbent. *Journal of the Korean society for railway*, vol. 14, pp. 1-5, 2011.
DOI: <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2014.30.2.175>
- [5] A. A. Adelodun, K. H. Kim, J. C. Ngila, J. Szulejko, A review on the effect of amination pretreatment for the selective separation of CO₂. *Applied Energy*, vol. 158, pp. 631-642, 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.107>
- [6] P. T. Peter, S. G. Heidi, G. Phillip, Different electrostatic methods for making electret filters. *Journal of Electrostatics*, vol. 54, pp. 333-341, 2002.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-3886\(01\)00160-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3886(01)00160-7)
- [7] W. Xu, R. Shen, Y. Yan, J. Gao, Preparation and characterization of electrospun alginate/PLA nanofibers as tissue engineering material by emulsion eletrospinning, *J. of Mech Behav Biomed Materials*, vol. 65, pp. 428-438, 2007.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.09.012>
- [8] M. S. Rahaman, A. F. Ismail, A. Mustafa, A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, pp. 1421-1432, 2007.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023>
- [9] H. Yuan, L. Y. Meng, S. J. Park, KOH-activated graphite nanofibers as CO₂ adsorbents, *Carbon letters*, vol. 19, pp. 99-103, 2016.
DOI: <https://doi.org/10.5714/CL.2016.19.099>
- [10] H. Y. Hsiao, C. M. Huang, M. Y. Hsu, H. Chen, Preparation of high-surface-area PAN-based activated carbon by solution-blowing process for CO₂ adsorption, *Separation and Purification Technology*, vol. 82, pp. 19-27, 2007.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.08.006>

김 은 주(Eun-Joo Kim)

[정회원]



- 1986년 2월 : 건국대학교 건국대학원 의류직물학과 (이학석사)
- 1996년 2월 : 상명대학교 상명대학원 의류학과 (이학박사)
- 1989년 3월 ~ 현재 : 우송정보대학교 스마트경영학부 교수

<관심분야>

정보경영, 섬유소재

박 경 렬(Kyung-Ryul Park)

[정회원]



- 1986년 2월 : 서울대학교 보건환경대학원 환경보건학과(이학석사)
- 1998년 2월 : KAIST 토목환경공학 (공학박사)
- 1988년 3월 ~ 현재 : 우송정보대학교 병원행정학과 교수

<관심분야>

환경보건, 유해물질