



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0118555
(43) 공개일자 2018년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 46/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 46/0032 (2013.01)
B01D 2239/0233 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0046142
(22) 출원일자 2018년04월20일
심사청구일자 2018년04월20일
(30) 우선권주장
1020170051679 2017년04월21일 대한민국(KR)

(71) 출원인
단국대학교 천안캠퍼스 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 단대로 119, 단국대학교천안캠퍼스내(안서동)
(72) 발명자
신원상
서울특별시 은평구 진관4로 37, 801동 412호(진관동, 은평뉴타운상림마을)
김한샘
충청남도 천안시 동남구 신부15길 10, 301호(신부동)
(74) 대리인
김순용

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 금속 기재 층 및 CNT/키토산 나노 하이브리드 코팅층을 포함하는 멤브레인 및 이를 포함하는 정전식 집진 시스템

(57) 요약

본 발명은 금속 기재 층 및 CNT/키토산 나노 하이브리드 코팅층을 포함하는 멤브레인과 이를 포함한 정전식 집진 시스템에 관한 것으로, 본 발명의 멤브레인은 전기 전도성이 우수하여 낮은 전류로도 먼지를 효율적으로 집진할 수 있고, 기계적 강도가 우수하여 다양한 형태의 정전식 집진 시스템에 적용되기에 적합하다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01D 2239/0435 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

금속 기재 층 및 상기 금속 기재 층에 코팅된 CNT/키토산 나노 하이브리드 코팅층을 포함하고, 상기 CNT/키토산 나노 하이브리드는 CNT 코어가 키토산 셸로 둘러싸여 있는 것인 멤브레인.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속은 철, 금, 은, 동, 백금, 티타늄, 알루미늄 및 팔라듐으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 멤브레인.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 코팅층은 코팅층의 총 중량을 기준으로 CNT를 25 내지 90 중량% 포함하는 것인 멤브레인.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 코팅층은 5Ω 이하의 전기 저항을 갖는 것인 멤브레인.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 코팅층은 금속 기재 층의 중량을 기준으로 0.5 내지 2.5배의 중량으로 코팅되는 것인 멤브레인.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 코팅층은 50 내지 150m²/g의 비표면적을 갖는 것인 멤브레인.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 멤브레인 층; 및 여과층을 포함하는 정전식 집진 시스템.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 여과층은 일반 천, 캐빈필터, 부직포 및 양모로 이루어진 군에서 선택되는 것인 정전식 집진 시스템.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 여과층의 양 면 또는 한 면에 멤브레인 층이 배치되는 것인 정전식 집진 시스템.

청구항 10

제9항에 있어서, 평면 형태를 갖는 것인 정전식 집진 시스템.

청구항 11

제9항에 있어서, 원통 형태를 갖는 것인 정전식 집진 시스템.

청구항 12

제7항에 있어서, 50Ω 이하의 전기 저항을 갖는 것인 정전식 집진 시스템.

청구항 13

제7항에 있어서, 여과층을 통과하는 기체의 풍속이 0.001 내지 5m/s인 정전식 집진 시스템.

청구항 14

제7항에 있어서, 여과층 통과 전후의 차압이 100Pa 이하인 정전식 집진 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 기재 층 및 CNT/키토산 나노 하이브리드 코팅층을 포함하는 멤브레인 및 이를 포함하는 정전식 집진 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 먼지는 그 입자 크기에 따라 총먼지, 미세먼지, 초미세먼지로 분류된다. 그 중 미세먼지는 지름이 10 μ m 이하인 것을 의미하며, 초미세먼지는 지름이 2.5 μ m 이하인 것을 의미한다. 이 중 미세먼지와 초미세먼지는 사람의 폐포까지 침투할 수 있고, 침투 후 각종 호흡기 질환을 일으킬 수 있는 직접적인 원인이 된다. 이러한 미세먼지와 초미세먼지는 황산염, 질산염, 암모니아 등의 이온 성분과 금속화합물, 탄소화합물 등의 유해물질로 이루어져 있다. 이러한 물질들이 대기중 광화학 반응을 일으켜 미세먼지와 초미세먼지가 생성되고, 이러한 물질들은 주로 자동차 배기가스나, 공장에서 나오는 매연에서 발생된다. 이러한 물질들의 유해성 때문에 세계 각국에서는 미세먼지와 초미세먼지의 농도를 엄격하게 규제하고 있다.

[0003] 미세먼지는 일반적으로 머리카락 굵기의 약 1/10인 반면, 초미세먼지는 약 1/40 이하의 매우 작은 사이즈임으로 사람의 눈에는 거의 보이지 않고, 기도에서도 걸러지지 못해 흡입하는 대부분이 폐포까지 침투하게 된다. 이는 심장질환과 호흡기 질병 등을 야기한다.

[0004] 우리나라에서는 봄철 중국발 황사가 발생하며, 최근에는 지구 온난화 현상으로 인해 중국 내륙의 사막화가 발생하여, 황사의 발생 시기도 앞당겨지는 추세이다. 중국발 황사는 국내 황사에 비해 독성물질이 5배 높은 것으로 분석되었으며, 북경에서는 중금속 농도가 한국의 3배에 달해 장시간 노출될 경우 기관지에 손상이 생길 가능성이 높다. 그러므로 외출 시 미세먼지를 제거할 수 있는 마스크를 착용하는 것이 필수적이 되었다.

[0005] 또한 황사뿐만 아니라, 대기오염으로 인한 미세먼지 발생도 건강을 위협하는 큰 문제가 되고 있으며, 수술실이나 중환자실, 반도체 공정실 등 불순물이 있어서는 안 되는 세심한 환경, 지하철과 같이 환기가 잘되지 못하는 지하 공간, 프린터를 자주 사용하는 사무실 공간과 같은 곳에서도 미세먼지와 초미세먼지를 차단하는 것이 매우 중요한 문제이다. 그러므로 이러한 미세먼지나 초미세먼지를 제거할 수 있는 차량용, 마스크용, 프린터용, 공기청정기용, 에어컨용, 전기 청소기용, 특수 청정실용 등등 필터들의 개발이 중요해지고 있다.

[0006] 기존의 방진 필터는 직조직물이나 부직포를 이용한 필터 방식을 사용하고 있다. 즉 입자의 크기보다 작은 기공을 가진 필터를 제조하여, 크기가 큰 입자를 걸러내는 방식을 택하였다. 그러나 이러한 기존의 방진 필터는 두 가지의 문제점을 가지고 있다. 첫째로, 입자의 크기가 2.5 μ m보다 더 작은 나노 사이즈의 초미세먼지를 제거하는 것에는 한계를 갖고 있다. 둘째로, 미세먼지 및 초미세먼지를 효과적으로 제거하기 위해 필터의 기공은 작아질 수밖에 없는데, 이로 인해 공기의 이동이 어려워지는 문제를 갖게 된다. 결론적으로 적당한 크기의 기공을 가지고 있어 공기의 출입이 자유로우면서도 초미세먼지도 효과적으로 제거할 수 있는 방진 필터의 제조가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 우수한 전기 전도성을 가져 낮은 전류로도 효과적으로 미세먼지를 집진할 수 있는 멤브레인 및 이를 포함하는 정전식 집진 시스템을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 발명자는 우수한 전기 전도성을 가져 낮은 전류로도 효과적으로 미세먼지를 집진할 수 있는 멤브레인을 제조하여 본 발명을 완성하였다. 따라서, 본 발명의 과제 해결 수단은 다음과 같다:

[0009] 1. 금속 기재 층 및 상기 금속 기재 층에 코팅된 CNT/키토산 나노 하이브리드 코팅층을 포함하고, 상기 CNT/키토산 나노 하이브리드는 CNT 코어가 키토산 셸로 둘러싸여 있는 것인 멤브레인.

[0010] 2. 상기 1의 멤브레인을 포함하는 정전식 집진 시스템.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 멤브레인은 높은 함량으로 CNT를 포함하여 그 전기 전도성이 우수하며, 구조적 안정성이 뛰어나 낮은 전류로도 효율적으로 미세먼지 또는 초미세먼지를 집진할 수 있다. 또한 금속 기재에 CNT/키토산 나노 하이브리드를 코팅함으로써 충분한 전기전도성을 가지며 빠른 속도로 대량 생산이 가능하다. 이에 본 발명의 멤브레인은 정전식 집진 시스템에 사용되기에 적합하다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 CNT/키토산 멤브레인의 코어-셸 구조를 도식화 한 것이다.
 도 2는 본 발명의 정전식 집진 시스템에서 멤브레인 층이 여과층의 양 면에 배치되는 경우를 간략화 한 도이다.
 도 3은 본 발명의 정전식 집진 시스템에서 멤브레인 층이 여과층의 한 면에 배치되는 경우를 간략화한 도이다.
 도 4은 CNT-chitosan 50의 HR-TEM(A), FE-SEM(B) 이미지 및 사진(C)이다.
 도 5는 도 4의 C를 확대한 SEM 이미지이다.
 도 6는 CNT-chitosan 25, 50, 75 및 순수한 CNT(pCNT)의 HR-TEM 이미지이다.
 도 7은 순수한 CNT, 키토산 및 CNT/키토산 멤브레인의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
 도 8은 순수한 CNT, 키토산 및 CNT/키토산 멤브레인의 열중량 분석 결과를 도시한 그래프를 나타낸 것이다.
 도 9A는 CNT/키토산 멤브레인의 CNT 중량% 변화에 따른 두께 및 면 저항의 변화를 나타낸 그래프이며, 도 9B는 CNT 중량% 변화에 따른 인장 강도 및 탄성 계수의 변화를 나타낸 그래프이다.
 도 10은 CNT/키토산 멤브레인의 CNT 중량% 변화에 따른 신장율의 변화를 표시한 그래프를 나타낸 것이다.
 도 11는 순수한 키토산 및 CNT-chitosan 25, 50, 75, 85의 인장-응력 곡선을 나타낸 그래프이다.
 도 12은 순수한 키토산 및 CNT/키토산 멤브레인의 라만 스펙트럼을 도시한 도이다.
 도 13은 CNT/키토산 멤브레인의 XPS 데이터 C 1s(A), N 1s(B), O 1s(C)를 나타낸 도이다.
 도 14 내지 18은 0 내지 12V의 전압 하에서 3시간 동안 외부 공기에 노출시켰을 때 본 발명의 멤브레인 표면을 SEM 이미지로 관찰한 결과를 나타낸 도이며, 0V인 경우 도 14, 3V인 경우 도 15, 6V인 경우 도 16, 9V인 경우 도 17, 12V 인 경우 도 18로 나타내었다.
 도 19는 미세먼지 흡착 후와 이를 세척한 이후의 본 발명의 멤브레인 표면을 비교한 것이다.
 도 20은 본 발명의 실시예 2에서 제조한 Al/CNT 멤브레인을 사진으로 나타낸 것이다.
 도 21은 본 발명의 실시예 2의 원통형 정전식 집진 시스템의 개념도 및 실제 제작 결과를 나타낸 것이다.
 도 22는 본 발명의 실시예 2의 원통형 정전식 집진 시스템 형태에 부직포만을 장착하였을 때 측정된 미세먼지 제거율을 나타낸 그래프이다.
 도 23은 본 발명의 실시예 2의 원통형 정전식 집진 시스템 형태에 부직포 및 양모만을 장착하였을 때 측정된 미세먼지 제거율을 나타낸 그래프이다.
 도 24는 본 발명의 실시예 2의 원통형 정전식 집진 시스템 형태에 부직포, 양모 및 Al 호일만을 장착하였을 때 측정된 미세먼지 제거율을 나타낸 그래프이다.
 도 25는 본 발명의 실시예 2의 원통형 정전식 집진 시스템에서 측정된 미세먼지 제거율을 나타낸 그래프이다.
 도 26은 본 발명의 실시예 2의 원통형 정전식 집진 시스템의 미세먼지 최대 흡착 용량을 측정된 것으로, Al/CNT 멤브레인 대신 Al 전극과 탄소 섬유 전극을 장착한 것을 비교예로 사용하였다.
 도 27은 원통형 정전식 필터의 크기 변화에 따른 미세먼지 제거율 변화를 측정된 결과를 나타낸 것으로, 좌측은

크기를 1.5배로 하였을 때(실시예 2에서의 중형), 우측은 크기를 2배로 하였을 때(실시예 2에서의 대형)의 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명은 금속 기재 층 및 상기 금속 기재 층에 코팅된 CNT/키토산 나노 하이브리드 코팅층을 포함하고, 상기 CNT/키토산 나노 하이브리드는 CNT 코어가 키토산 셸로 둘러싸여 있는 것인 멤브레인에 관한 것이다.
- [0014] 본 발명의 멤브레인에 있어서, 상기 CNT/키토산 나노 하이브리드는 코어/셸 구조를 가지며, CNT 코어가 키토산 셸로 둘러싸여 있는 형태의 나노 입자를 지칭한다. CNT와 키토산을 단순 혼합하여 사용하거나 복합체의 형태로 사용할 경우, CNT가 균일하게 분포하지 못하고, 일부 영역에 집중되는 경우가 발생하며 이는 멤브레인 전체의 기계적 강도를 약하게 하고, 멤브레인의 전기 전도성에 악영향을 미칠 수 있다. 반면, 본 발명의 코어/셸 구조는 균일하게 CNT가 분포되도록 하며, 이에 따라 본 발명의 멤브레인은 높은 함량의 CNT를 포함할 수 있으면서도, 그 기계적 강도는 우수하게 유지된다. 본 발명의 CNT/키토산 나노 하이브리드의 코어/셸 구조를 도 1로 나타내었다.
- [0015] 본 발명에 있어서, 상기 CNT는 탄소 나노튜브의 약칭으로, 단일벽 탄소 나노튜브와 다중벽 탄소 나노튜브를 모두 포함한다. 상기 키토산은 키토산을 탈아세틸화한 고분자 화합물을 지칭하며, 탈아세틸화의 정도는 75 내지 85% 일 수 있으며, 분자량은 50000 내지 190000 Da 일 수 있으나, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내라면 이에 제한되지 않는다.
- [0016] 본 발명의 멤브레인에 있어서, 상기 금속 기재는 상기 CNT/키토산 나노 하이브리드가 코팅될 수 있는 모든 금속 기재를 포함하며, 표면에 산화막이 형성된 금속 기재인 것이 바람직하다. 금속 기재의 표면이 산화된 경우 표면의 산화된 부분과 CNT/키토산 나노 하이브리드의 키토산에 존재하는 작용기가 수소 결합을 할 수 있고, 이는 기재 층이 코팅층과 강하게 결합될 수 있도록 한다. 상기 금속 기재의 금속은 철, 금, 은, 동, 백금, 티타늄, 알루미늄 및 팔라듐으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하며, 특히 알루미늄과 동인 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 CNT/키토산 나노 하이브리드를 금속 기재에 코팅하여 제조할 경우, 제조 가능한 멤브레인의 크기를 증가시킬 수 있으며, 멤브레인의 제조 시간을 단축할 수 있다. 또한 상기 금속 기재는 멤브레인에 구조적 안정성과 전기 전도성을 부여하여 본 발명의 멤브레인이 정전식 집진 시스템에 사용되기에 적합하게 한다.
- [0018] 본 발명의 멤브레인에 있어서, 상기 코팅층은 코팅층의 총 중량을 기준으로 CNT를 25 내지 90 중량%로 포함하는 것이 바람직하다. CNT 함량이 이보다 작을 경우 멤브레인의 전기 전도성이 떨어져 정전식 집진 시스템에 사용되기에 적합하지 않으며, 이보다 많을 경우 멤브레인의 기계적 강도가 약해지는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 멤브레인에 있어서, 상기 코팅층은 50Ω 이하의 전기 저항을 갖는 것이 바람직하다. 전기 저항이 이보다 클 경우 전기장을 발생시키는 데에 높은 전압이 필요하여, 정전식 집진 시스템의 에너지 효율이 낮아지는 문제점이 있다.
- [0020] 본 발명의 멤브레인에 있어서, 상기 코팅층은 금속 기재 층의 중량을 기준으로 0.5 내지 2.5배의 중량으로 코팅되는 것이 바람직하며, 1 내지 1.5배인 것이 특히 바람직하다. 상기 코팅층의 중량이 이보다 적을 경우, 정전식 집진 시스템의 집진 능력이 떨어지며, 이보다 많을 경우 멤브레인의 구조적 안정성이 떨어질 수 있다.
- [0021] 본 발명의 멤브레인에 있어서, 상기 코팅층은 50 내지 150m²/g의 비표면적을 갖는 것이 바람직하다. 비표면적이 이보다 적을 경우, 정전식 집진 시스템의 집진 용량이 떨어지며, 이보다 많을 경우 멤브레인의 구조적 안정성이 떨어질 수 있다.
- [0022] 또한 본 발명은 상기 멤브레인 층; 및 여과층을 포함하는 정전식 집진 시스템에 관한 것이다.
- [0023] 본 발명의 정전식 집진 시스템에 있어서, 상기 여과층은 여과 원리로 먼지를 걸러내는 기능을 가진 층을 지칭하며, 일반 천, 캐빈필터, 부직포 또는 양모 층을 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 일반 천은 섬유로 구성되는 직조물 및 편물을 통칭한다.
- [0025] 본 발명의 정전식 집진 시스템에 있어서, 상기 멤브레인 층은 여과층의 양 면 또는 한 면에 배치될 수 있다. 상기 멤브레인 층이 여과층의 양 면에 배치되는 경우의 정전식 집진 시스템을 간략화한 것은 도 2와 같으며, 상기 멤브레인 층이 여과층의 한 면에 배치되는 경우의 정전식 집진 시스템을 간략화한 것은 도 3과 같다.
- [0026] 도 2에서 먼지를 포함하는 공기는 여과층을 통해 두 개의 멤브레인 층과 평행하게 도입된다. 외부 전원에 의해

멤브레인 층에서 발생하는 전기장에 의한 인력으로 인해 도입된 공기의 먼지가 양 멤브레인 층으로 끌려가 집진되며, 먼지가 제거된 공기는 여과층을 통과하여 집진 시스템 외부로 배출된다.

[0027] 도 3에서 먼지를 포함하는 공기는 여과층을 통해 멤브레인 층에 수직 방향으로 도입된다. 외부 전원에 의해 멤브레인 층에서 발생하는 전기장에 의한 인력으로 인해 도입된 공기의 먼지는 여과층을 둘러싸고 있는 멤브레인 층으로 끌려가 집진되며, 먼지가 제거된 공기는 여과층을 통과하여 집진 시스템 외부로 배출된다.

[0028] 본 발명의 정전식 집진 시스템은 평면 형태 또는 원통 형태를 가질 수 있으며, 평면 형태의 대표적 예는 상기도 2, 원통 형태의 대표적 예는 상기도 3과 같다. 원통 및 평면 형태 이외에도 본 발명의 정전식 집진 시스템의 원리를 이용할 수 있는 형태라면 제한 없이 적용이 가능하다.

[0029] 본 발명의 정전식 집진 시스템은 50Ω 이하의 전기 저항을 갖는 것이 바람직하다. 전기 저항이 이보다 클 경우 집진 시스템의 구동에 필요한 전기장을 발생시키는 데에 높은 전압이 필요하여, 정전식 집진 시스템의 에너지 효율이 저하된다.

[0030] 본 발명의 정전식 집진 시스템에 있어서, 여과층을 통과하는 기체의 풍속이 0.001 내지 5m/s인 것이 바람직하다. 풍속이 이보다 낮을 경우 단위 시간 당 정화할 수 있는 공기의 양이 충분하지 못하며, 높을 경우 집진 성능이 충분하지 못한 문제점이 있다.

[0031] 본 발명의 정전식 집진 시스템에 있어서, 여과층 통과 전후의 차압이 100Pa 이하인 것이 바람직하며, 차압이 이보다 클 경우 집진 효율이 충분하지 못한 문제점이 있다.

[0033] 실시예

[0034] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 제조예 및 실험예를 제시한다. 그러나 하기의 제조예 및 실험예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 제조예 및 실험예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 제조예에서 멤브레인의 CNT 함량을 중량%로 x%라 할 때, CNT-chitosan x라 명명한다.

[0036] 실시예 1. CNT/키토산 나노 하이브리드 코팅층

[0038] 재료

[0039] 다중벽 탄소나노튜브(>95%, 외측 반지름 20 내지 30nm, 길이 10 내지 30 μm)를 EMP(EM-Power Co., Republic of Korea)로부터 얻어 사용하였다. 저 분자량 키토산(MW = 50000-190000, 75 내지 85%의 탈아세틸화)은 Sigma-Aldrich(United States)로부터 구매하여 사용하였다. 빙초산, 수산화나트륨, 유기 용매를 포함한 모든 화학 물질은 Sigma-Aldrich로부터 구매하여 사용하였으며, 추가적인 정제 없이 사용하였다.

[0041] 제조예 1-1. CNT-chitosan 50 멤브레인의 제조

[0042] 탄소나노튜브(CNT)를 사용하기에 앞서, 5N 염산에 하루 동안 환류시켜 가능한 모든 불순물을 제거하였다. 그 후 200mg의 키토산을 5N 염산 및 빙초산의 1:1 혼합액 50mL(pH < 2)에 24시간 동안 녹였다. 그 후 200mg의 CNT를 키토산 용액에 넣고 고압 균질화기(Nano DeBEE 45-3, BEE International, South Easton MA)로 균질화하였다. 그 후 산성의 CNT-키토산 용액에 2N의 수산화나트륨을 가해 천천히 중화하였고, 분자량 12000 내지 14000의 분절을 갖는 투석 멤브레인(Spectrum Laboratories, Savannah, GA) 및 증류수로 3일간 투석하여 무기 부산물을 포함한 작은 분자들을 제거하였다. CNT-키토산 용액을 적당한 크기의 용기에 넣은 후 30분간 음파처리 하였고, 흡 후드(fume hood) 및 상온에서 2일간 두었다. 그 후 용액을 건조시켜 멤브레인을 제조하였다.

[0043] 제조예 1-2. CNT-chitosan 25 멤브레인의 제조

[0044] 탄소나노튜브를 25중량%로 사용한 것 이외에는 모두 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 멤브레인을 제조하였다.

[0045] 제조예 1-3. CNT-chitosan 75 멤브레인의 제조

- [0046] 탄소나노튜브의 중량%를 75%로 사용한 것 이외에는 모두 제조에 1과 동일한 방법을 사용하여 멤브레인을 제조하였다.
- [0047] 제조에 1-4. CNT-chitosan 85 멤브레인의 제조
- [0048] 탄소나노튜브의 중량%를 85로 사용한 것 이외에는 모두 제조에 1과 동일한 방법을 사용하여 멤브레인을 제조하였다.
- [0050] 실험예 1-1. CNT-키토산 멤브레인의 형태 분석
- [0051] CNT-키토산 멤브레인의 형태를 고 해상도 전자 투과 현미경(HR-TEM; JEM 3010, JEOL, Japan) 및 전계 방출 스캐닝 전자 현미경 (FE-SEM; MIRA II LMH microscope, Tescan, Czech Republic)을 이용하여 분석하였다. SEM 분석에 앞서 시료들을 금으로 스퍼터-코팅(sputter-coat)하였다. 그 결과는 도 4 내지 도 6에 나타난다. 도 4은 CNT-chitosan 50의 HR-TEM(A), FE-SEM(B) 이미지 및 사진(C)이다. 도 5은 도 4의 C를 SEM으로 확대한 것이다. 도 6는 CNT-chitosan 25, 50, 75 및 순수한 CNT의 HR-TEM 사진이다.
- [0052] 실험예 1-2. CNT-키토산 멤브레인의 특성 분석
- [0053] CNT-키토산 멤브레인의 특성을 분석하기 위해, 열중량 분석기(TGA; Seiko Exstar 6000 TG/DTA6100, Japan) 및 푸리에 변환 적외선 분광분석기(FTIR; JASCO 470 PLUS, Japan)을 사용하였다. 4mg의 시료를 사용하여 10℃/분의 속도로 25 내지 900℃ 범위에서 시료를 가열하였다. FT-IR 스펙트럼은 고체 상태 및 400 내지 4000cm⁻¹ 범위에서 측정하였다. 비교하기 위하여 순수한 키토산 및 CNT에 대해서도 실험을 수행하였고, 그 FT-IR의 결과는 도 7에, TGA의 결과는 도 8에 나타내었다.
- [0054] FT-IR의 경우에, 순수한 CNT는 어떠한 특징적인 피크도 나타내지 않았다. 이는 표면에 작용기가 없기 때문이다. 반면에, 50중량%의 CNT-키토산 멤브레인은 키토산과 같은 유형의 아래의 피크를 나타내었다.
- [0055] - 3120 - 3385 cm⁻¹ (키토산의 -OH 및 -NH의 늘어남)
- [0056] - 2925 및 2856 cm⁻¹ (키토산의 -CH의 늘어남)
- [0057] - 1654 cm⁻¹ (순수한 CNT의 C=C 늘어남)
- [0058] - 1632 cm⁻¹ (키토산의 C=O 늘어남)
- [0059] 이러한 IR 스펙트럼은 CNT가 키토산으로 잘 작용기화 되었음을 나타낸다.
- [0060] 열중량 분석의 경우에, 순수한 CNT의 경우 600 내지 700℃ 범위에서 주된 질량 손실이 발생하였으나, 순수한 키토산의 경우 2단계로 질량 손실이 발생하였다. 첫 단계는 고분자 구조가 깨지고, 글루코사민 단위의 분해가 일어나는 약 300℃ 근처의 단계이고, 두 번째 단계는 산화적 분해가 발생하는 400 내지 600℃의 단계이다. 50중량%의 CNT-키토산 멤브레인의 경우 명확한 2단계의 분해를 보였다. 첫 단계는 키토산의 손실로 발생하는 200 내지 300℃의 단계이고, 두 번째 단계는 CNT의 분해가 발생하는 500 내지 600℃의 단계이다. 양 물질의 열 분해 온도는 순수한 경우와 비교하여 낮은 쪽으로 이동하였다. 이는 순수한 경우와 비교하여 각 성분의 중량 농도가 절반으로 낮기 때문이다.
- [0062] 실험예 1-3. CNT-키토산 멤브레인의 기계적 특성 분석
- [0063] 각 CNT-키토산 멤브레인에 대해 표면 키토산의 두께, 전기 저항, 인장 강도, 탄성 계수, 신장율을 측정하였다. 비교하기 위해 순수한 키토산에 대해서도 측정하였다. 그 결과는 아래 표 1과 같다.

표 1

시료	키토산 두께(nm)	면 저항(Ω/sq)	인장 강도(MPa)	탄성 계수(N/mm)	신장율 (%)
키토산	ND	>10 ^{1 2}	14.814±1.433	5.501±1.367	217.2±21.113
CNT-chitosan 25	6.528±1.0788	16.51±0.651	37.557±1.678	16.253±2.068	76.3±6.472

CNT-chitosan 50	3.542±0.1906	8.477±0.377	51.039±1.104	22.754±2.128	67.1±4.359
CNT-chitosan 75	1.211±0.1172	5.133±0.068	36.113±1.772	27.263±1.115	40.7±5.669
CNT-chitosan 85	ND	4.861±0.128	14.251±1.839	24.02±2.029	13.3±1.115

- [0065] (ND는 값이 결정되지 않음을 뜻함)
- [0066] CNT 함량에 따라 키토산의 두께 및 저항의 변화를 비교한 것과 인장 강도 및 탄성 계수를 비교한 것을 도 9에 도시하였다. 또한 CNT 함량에 따라 신장율이 변화하는 것을 나타낸 그래프를 도 10에 도시하였다.
- [0067] 또한 각 멤브레인 및 키토산에 대해 인장-응력 곡선을 얻었다. 그 결과는 도 11에 도시하였다.
- [0068] 실험예 1-4. CNT-키토산 멤브레인의 표면 분석
- [0069] CNT-키토산 멤브레인의 표면을 분석하는 것에는 라만 스펙트럼(Horiba LabRam Aramis IR2, Japan) 및 엑스선 광전자 분광분석기(XPS; AES-XPS ESCA 2000, Thermo Fisher Scientific, United States)를 사용하였다. 그 결과를 도 12(라만 스펙트럼) 및 도 13(XPS)에 도시하였다.
- [0070] 라만 스펙트럼은 탄소 나노성분을 분석하는 것에 효율적인 방법이다. 1350cm⁻¹에서의 D-밴드는 sp³ 혼성 탄소의 존재를 보여준다. 또한 분산된 상태의 비정질 탄소의 양에 비례하는 무질서한 흑연 구조에도 관련이 있다. 고 주파수의 1580cm⁻¹ G-밴드는 CNT의 진동 모드에 따른 sp² 혼성 탄소의 구조적인 강함을 보여준다. G 및 G' 피크의 날카로움은 나노튜브가 금속과 같은 전도성을 보여줄 수 있을 것이라는 것과 관련이 있다.
- [0071] XPS의 경우 3개의 특징적인 피크를 보여준다.
- [0072] - 284.60eV (C 1s)
- [0073] - 399.63-400.16eV (N 1s)
- [0074] - 532.36-533.17eV (O 1s)
- [0075] 작용기화된 CNT로부터 얻어진 XPS 데이터의 C 1s, N 1s 및 O 1s는 280-295, 395-410, 525-540eV의 결합 에너지를 각각 나타낸다. 키토산 작용기화 된 CNT의 C 1s 스펙트럼은 키토산 분자에 강하게 부착되어 있는 CNT 분자의 sp² 탄소 원자가 많은 양으로 존재함을 보여준다. 이러한 XPS 데이터는 CNT 표면이 키토산으로 잘 작용기화 되었음을 보여준다.
- [0076] 실험예 1-5. CNT-chitosan 50 멤브레인의 미세면지 제거 테스트
- [0077] 0 내지 12V의 전압 하에서 3시간 동안 외부 공기에 노출시킨 경우의 멤브레인 표면을 SEM 이미지로 관찰하여 미세면지의 흡착 정도를 정성적으로 파악하였다. 0V인 경우 도 14, 3V인 경우 도 15, 6V인 경우 도 16, 9V인 경우 도 17, 12V 인 경우 도 18에 나타내었으며, 미세면지 흡착 후와 이를 세척한 이후의 멤브레인 표면을 도 19에서 비교하였다. 이로부터 전압이 증가하여 강한 전기장이 발생할수록 멤브레인의 표면이 미세면지로 덮인다는 점을 확인하였다.
- [0079] 실시예 2. 금속층 및 CNT/키토산 나노 하이브리드 코팅층을 포함하는 멤브레인 및 이를 이용한 정전식 집진 시스템
- [0080] 제조예 2-1. 알루미늄 층 및 CNT/키토산 나노 하이브리드 코팅층을 포함하는 멤브레인의 제조
- [0081] 1%의 초산 및 염산 용액(pH 2.0) 150ml에 키토산을 녹이고, CNT를 첨가한 후 충분히 교반하였다. 키토산 0.7g과 CNT 0.7g(Chit-pCNT50), 키토산 0.35g과 CNT 1.05g(Chit-pCNT75) 및 키토산 0.14g과 CNT 1.26g(Chit-pCNT90)으로 키토산과 CNT의 양을 달리하여 세 종류의 용액을 제조하며, 교반 및 분산장비를 통해 이를 충분히 분산시켰다. 그 후 각 용액에 5% 암모니아수 또는 염기성 용액을 첨가하여 pH를 9 내지 10까지 천천히 증가시켰다.
- [0082] 핫플레이트에 Al 박막을 평평하게 펴서 깔아준 후, 상기에서 제조한 3가지 용액을 상기 박막 위에 각기 분산시

킨다. 그 후 60 내지 70℃의 범위에서 온도를 조절하여 건조시키고, 5% 암모니아수에 잠시 담그고 꺼내어 물과 에탄올로 세척한 후 건조시켜 알루미늄 층 및 CNT/키토산 나노 하이브리드 코팅층을 포함하는 멤브레인을 제조하였으며, 이를 Al/CNT 멤브레인으로 칭한다. 알루미늄 층을 포함하지 않는 멤브레인의 경우 기존 상온조건에서 제조에 5일의 기간이 소요되었으나, Al 박막 상에서는 1분 안에 대면적의 멤브레인 제조가 가능하였다. 이의 나노 표면적은 80m²/g 이상인 것으로 측정되었다. 제조된 Al/CNT의 양 표면 사진을 도 20에 나타내었다.

[0083]

제조예 2-2. 원통형 정전식 집진 시스템의 제조

[0084]

상기 제조예 2-1에서 제조한 멤브레인을 공기청정기 및 건축물 환기구에 적용하기 위하여 원통형 정전식 집진 시스템을 제작하였다. 3D 프린팅 기법으로 원통형 프레임을 제작하였으며, 제 1 여과층(부직포), 제 2 여과층(양모) 및 정전식 CNT 필터 층의 3층 구조로 집진 시스템을 구성하였으며, CNT 필터 층에 CNT-chitosan 50 멤브레인을 사용한 Al/CNT 멤브레인을 적용하였다. 이의 개념도 및 실제 제작 결과물을 도 21에 나타내었다. 원통형 프레임은 소형, 중형 및 대형의 총 3개의 크기로 제작하였으며, 소형은 길이 10cm, 외부직경 7cm, 내부직경 4cm, 중형은 길이 15cm, 외부직경 10.5cm, 내부직경 6cm, 대형은 길이 20cm, 외부직경 14cm, 내부직경 8cm의 크기를 갖는다.

[0085]

비교예 2-1. 부직포만에 의한 미세먼지 최대 제거율 측정

[0086]

본 발명의 정전식 집진 시스템의 미세먼지 제거 우수성을 확인하기 위하여 부직포 또는 부직포/양모만으로 이루어진 집진 시스템을 비교예로 사용하였다. 부직포 2장, 4장, 6장, 8장 및 10장의 경우에 대하여 일정한 풍속으로 PM 1.0, 2.5 및 10 먼지에 대한 제거율을 측정하였다. 상기 PM 1.0, 2.5 및 10 먼지는 입경이 각각 1, 2.5 및 10 μm 이하인 먼지를 지칭한다. 그 결과를 도 22에 나타내었다. 부직포만으로는 PM 1.0 및 2.5 먼지가 잘 제거되지 않으며, 부직포 장수가 증가하더라도 PM 10.0 먼지에 대한 제거율만 상승할 뿐, PM 1.0 및 2.5 먼지에 대한 제거율은 증가하지 않는다는 점을 확인하였다.

[0087]

비교예 2-2. 부직포/양모만에 의한 미세먼지 최대 제거율 측정

[0088]

부직포 6장을 고정 값으로 하고, 일정한 풍속으로 양모의 사용 양을 2g, 4g, 6g, 8g 및 10g으로 하여 PM 1.0, 2.5 및 10 먼지에 대한 제거율을 측정하였다. 그 결과를 도 23에 나타내었다. 부직포만을 사용하였을 때에 비하여 전반적으로 제거율이 증가하였으나, 여전히 50% 전후의 제거율만을 나타내고 있으며, 가장 크기가 작은 초미세먼지인 PM 1.0 먼지의 경우 가장 많은 양모를 사용하였다고 하더라도 34%만 제거된다는 점을 확인하였다.

[0089]

실험예 2-1. 원통형 정전식 집진 시스템에 의한 미세먼지 최대 제거율 측정

[0090]

부직포 6장 및 양모 10g을 고정 값으로 하고, Al 호일 및 Al/CNT 멤브레인(CNT-chitosan 50)을 필터 층에 장착하여 미세먼지 제거율을 측정하였다. 멤브레인에 0 내지 10A의 전류를 흘려주어 미세먼지 제거율을 최적화하였으며, Al 호일만을 사용한 경우의 결과를 도 24, Al/CNT 멤브레인을 사용한 경우의 결과를 도 25에 나타내었다. Al/CNT 멤브레인을 사용한 경우 Al 호일만을 사용한 경우에 비해 우수한 제거율을 나타내었으며, PM 1.0, 2.5 및 10 먼지 모두 약 80%를 나타내었고, PM 2.5 및 1.0 먼지의 제거율이 크게 상승하였다는 점을 확인하였다.

[0091]

실험예 2-2. 원통형 정전식 집진 시스템에 의한 미세먼지 최대 흡착용량 측정

[0092]

실험예 2-1과 같이 부직포 6장 및 양모 10g을 고정 값으로 하고, Al/CNT 멤브레인(CNT-chitosan 50)을 필터 층에 장착하여 미세먼지 최대 흡착 용량을 측정하였다. Al/CNT 멤브레인 대신 Al 전극과 탄소 섬유 전극을 장착한 것을 비교예로 하였으며, 0.46V에서 실험을 진행하였다. 그 결과를 도 26에 나타내었다. Al/CNT 멤브레인은 70 시간 동안 80%의 제거 효율을 유지한 반면, 나머지 Al과 탄소 섬유는 10 내지 20시간만 초기 흡착율을 유지하였다. 이로부터 계산한 Al/CNT 멤브레인의 미세먼지 최대 흡착 용량은 20.1mg/g이다.

[0093]

실험예 2-3. 원통형 정전식 필터의 크기 변화에 따른 미세먼지 제거율 변화 측정

[0094]

부직포 10장을 고정 값으로 하고, 필터 크기에 따라 양모 40 내지 70g를 채워 넣은 후 Al/CNT 멤브레인을 필터 층에 장착하여 크기가 다른 3 종류의 원통형 정전식 필터를 제조하였다. 멤브레인에 0 내지 5A의 전류를 흘려주었으며, 그 결과를 도 27에 나타내었다. PM 1.0, 2.5 및 10 먼지 모두 81 내지 86%의 제거율을 보였으며, 필터의 크기가 커질수록 제거율이 1 내지 2% 상승한다는 점을 확인하였다.

부호의 설명

[0095]

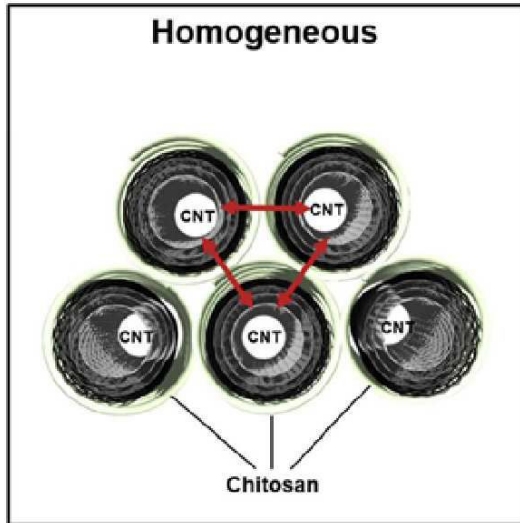
1, 1' : 금속 기재 층

2, 2' : 코팅층

3 : 여과층

도면

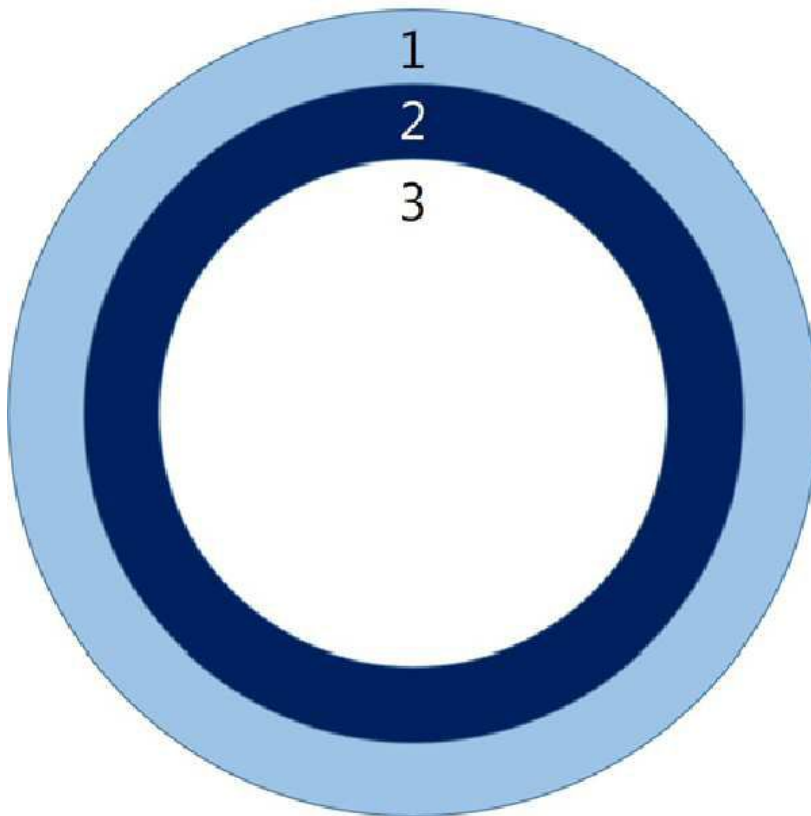
도면1



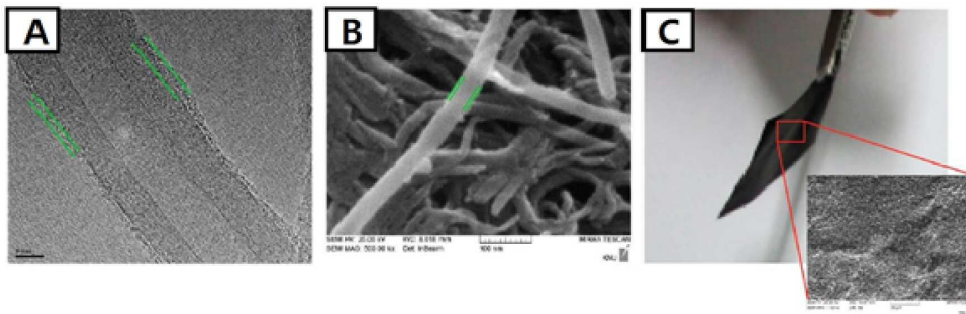
도면2



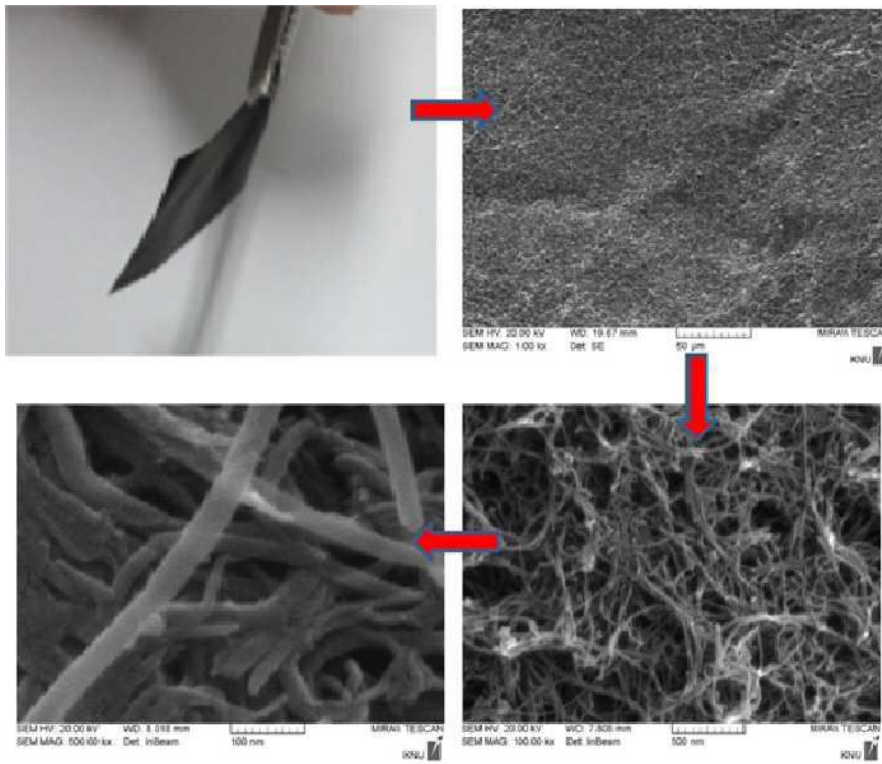
도면3



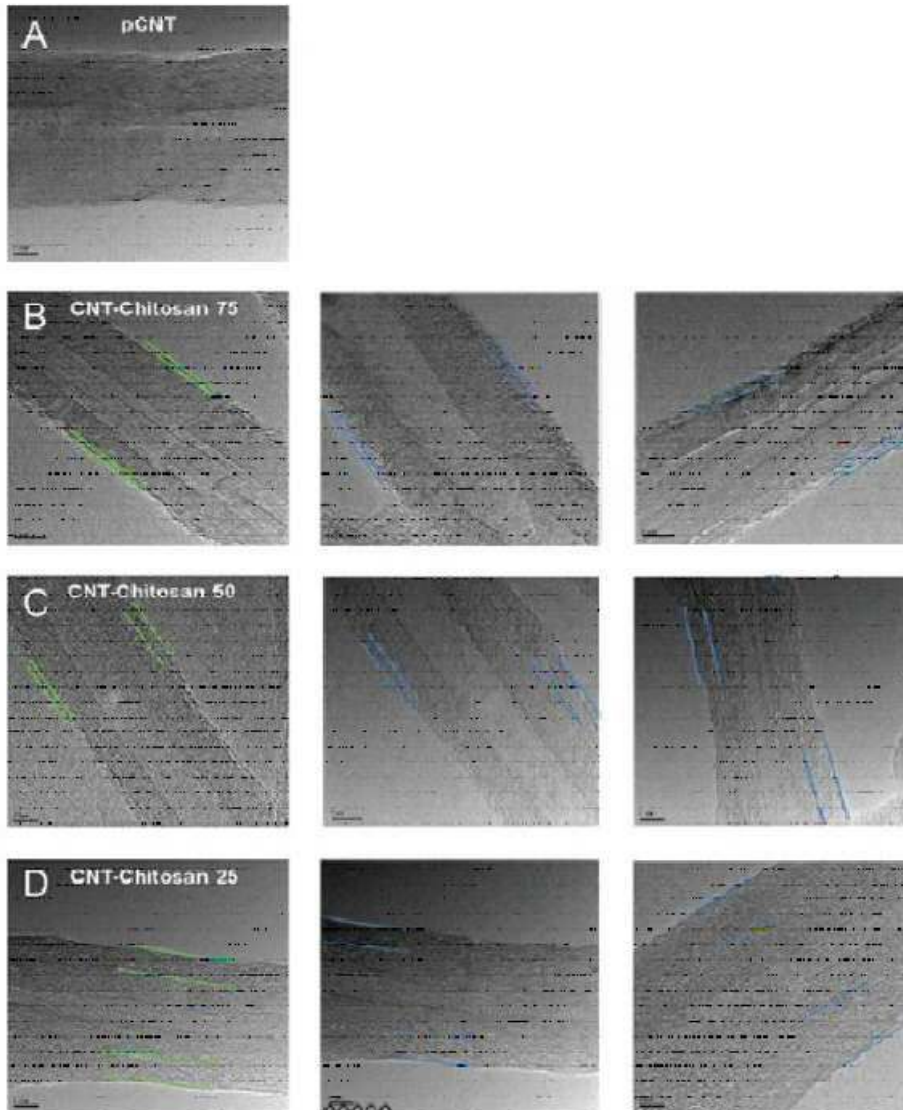
도면4



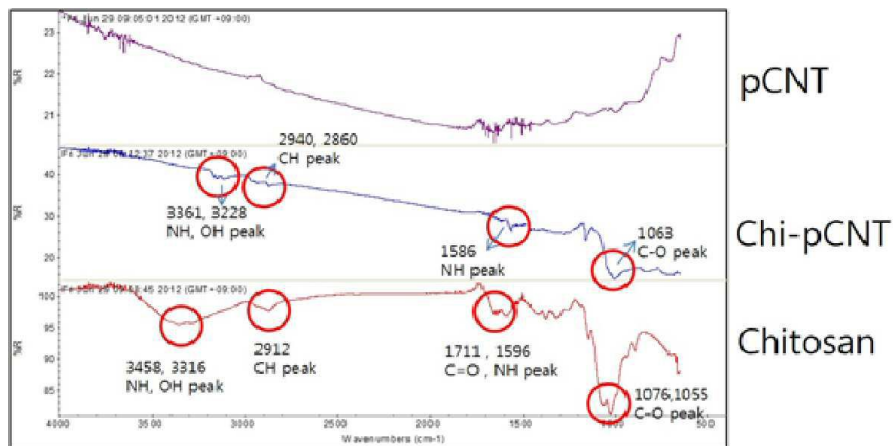
도면5



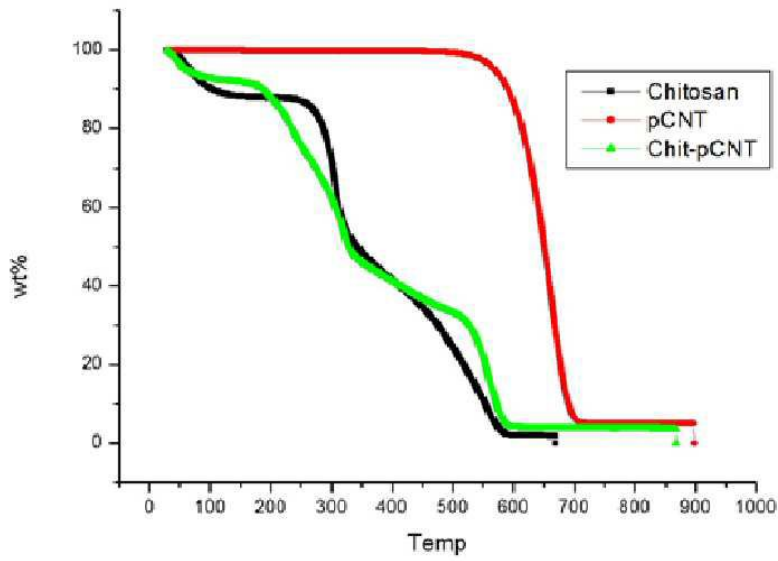
도면6



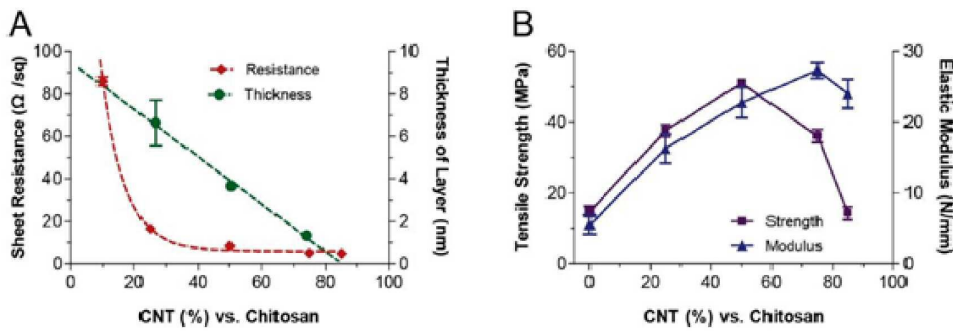
도면7



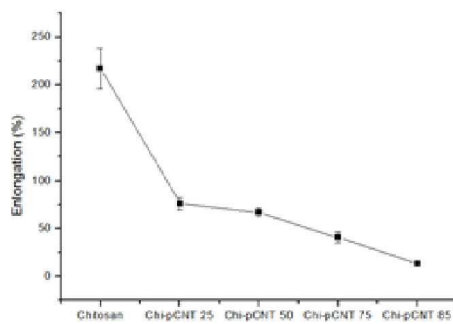
도면8



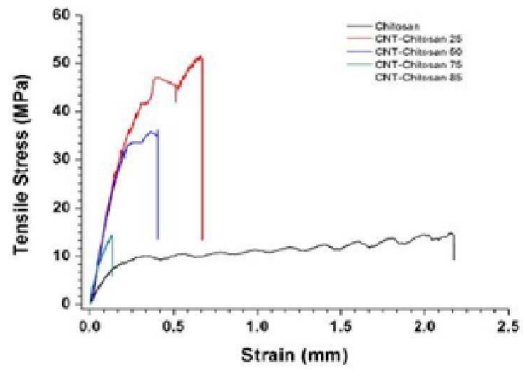
도면9



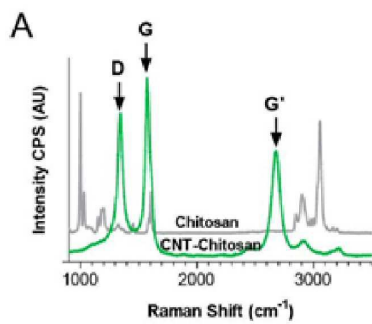
도면10



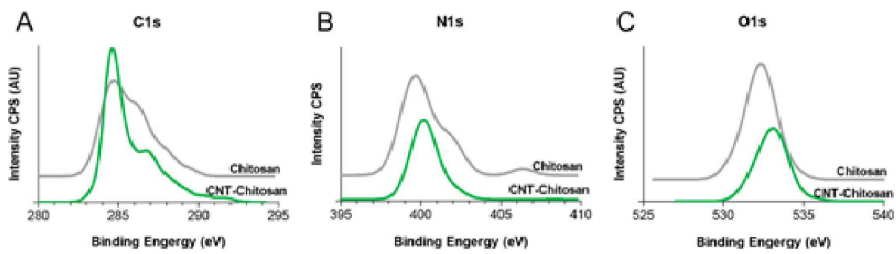
도면11



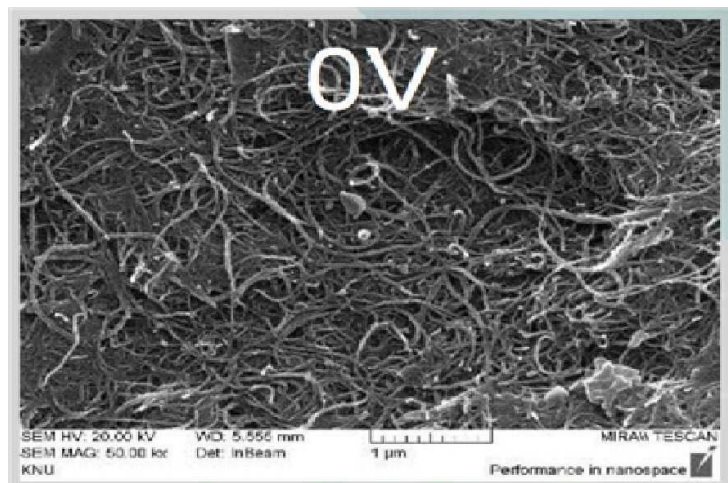
도면12



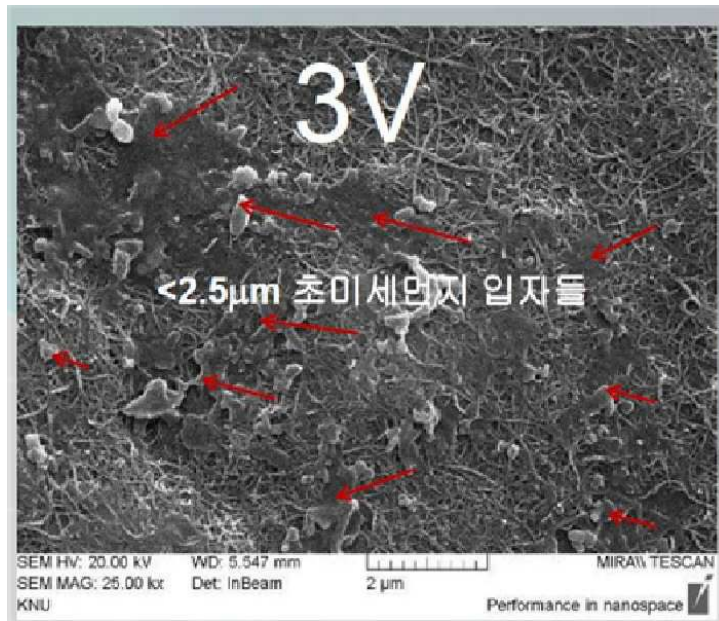
도면13



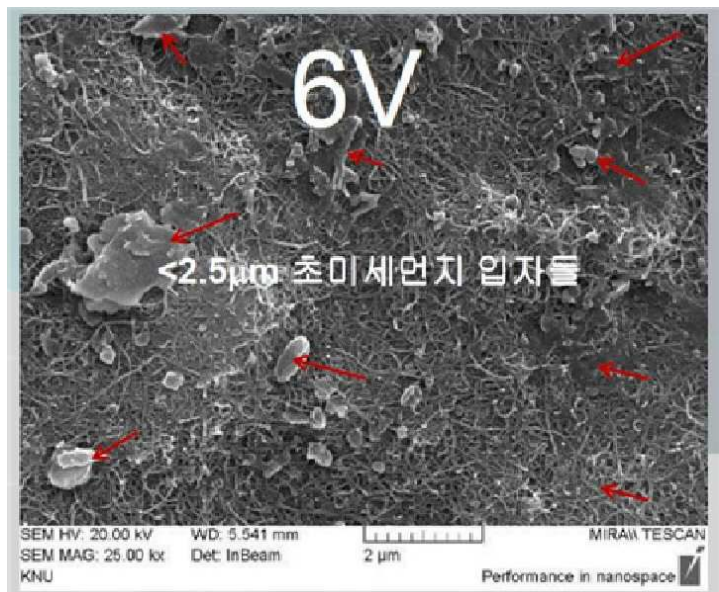
도면14



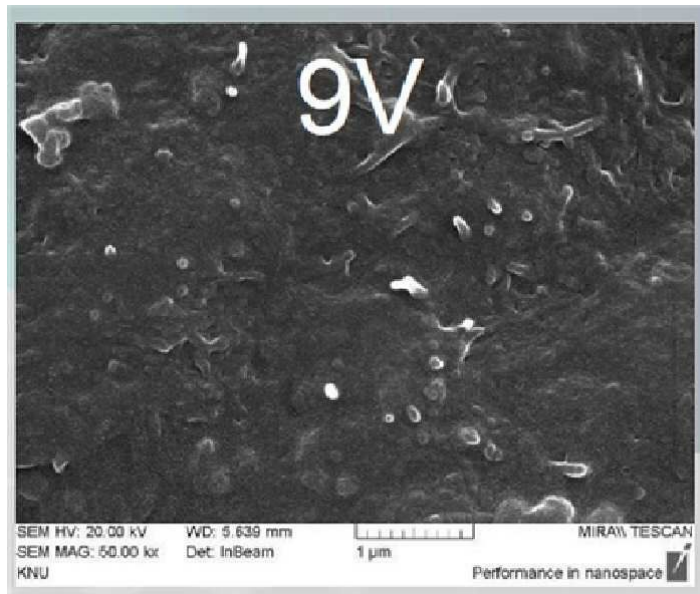
도면15



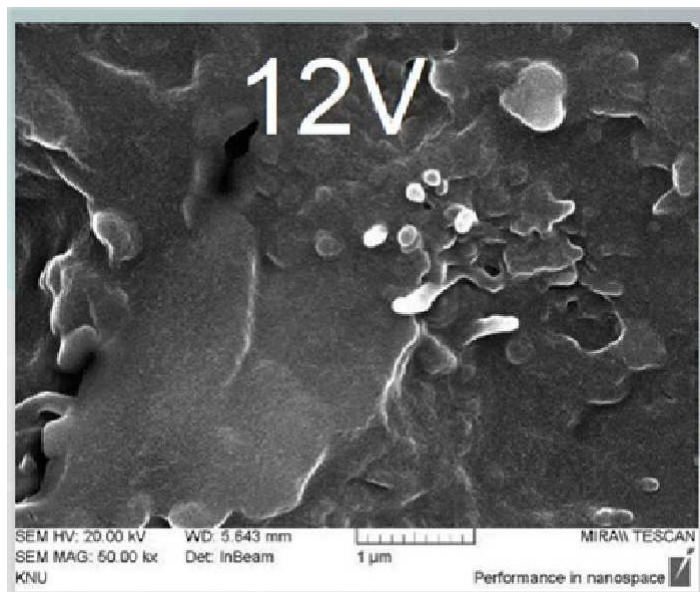
도면16



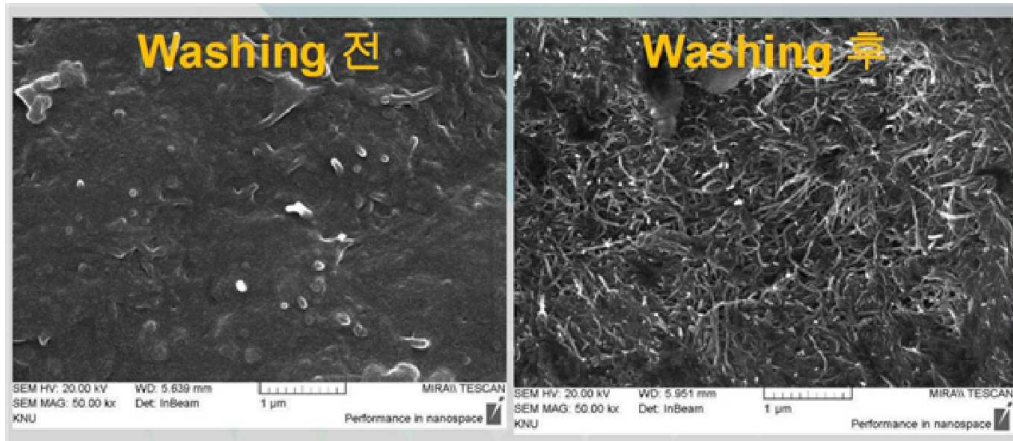
도면17



도면18



도면19



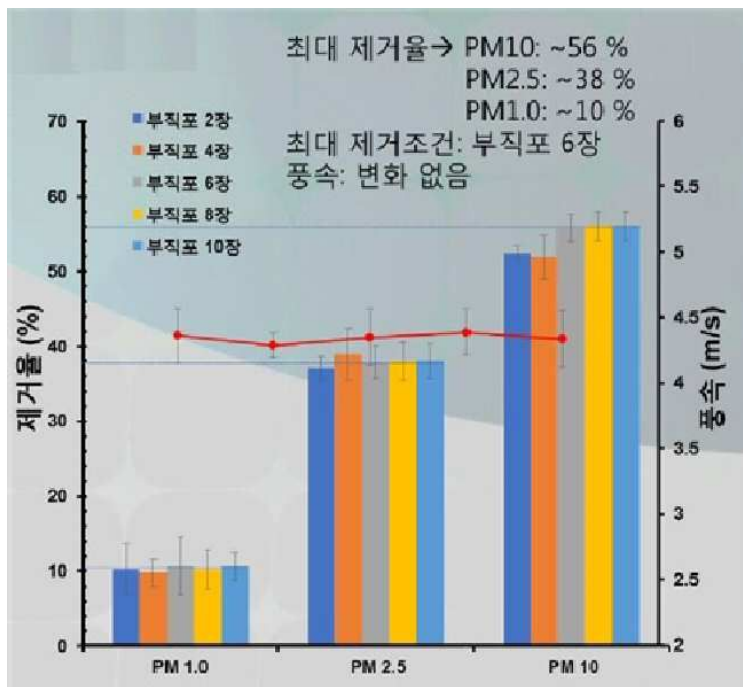
도면20



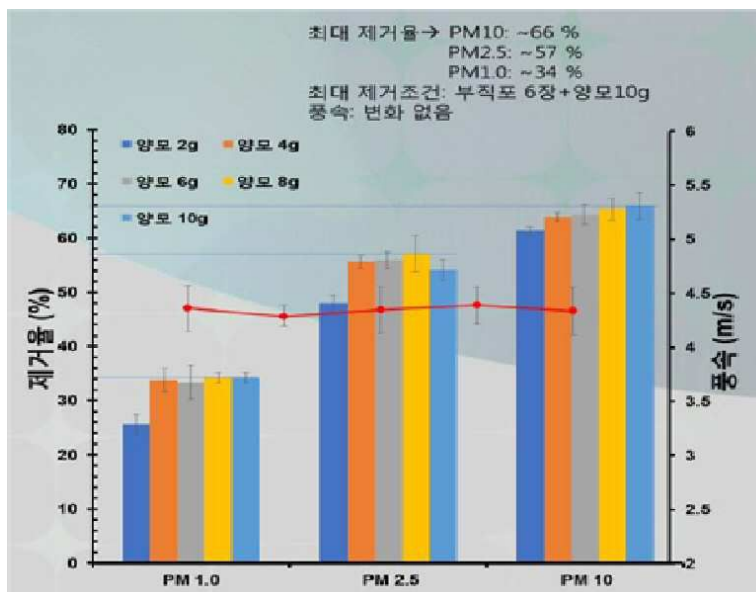
도면21



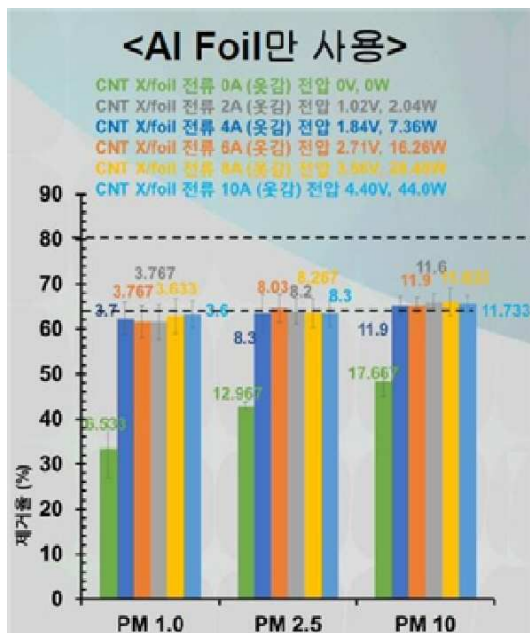
도면22



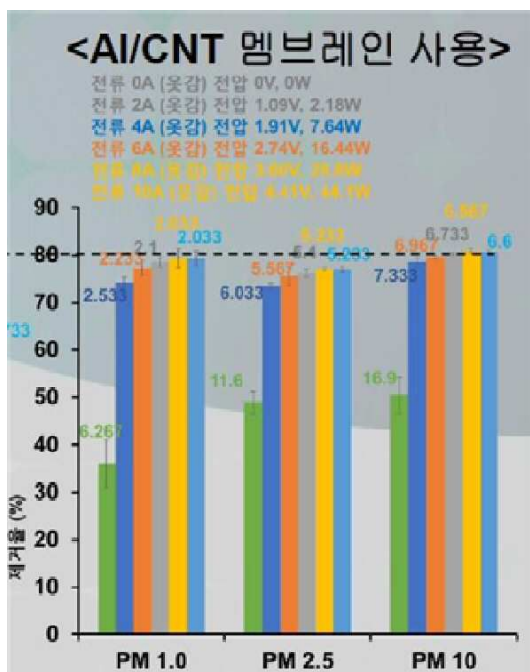
도면23



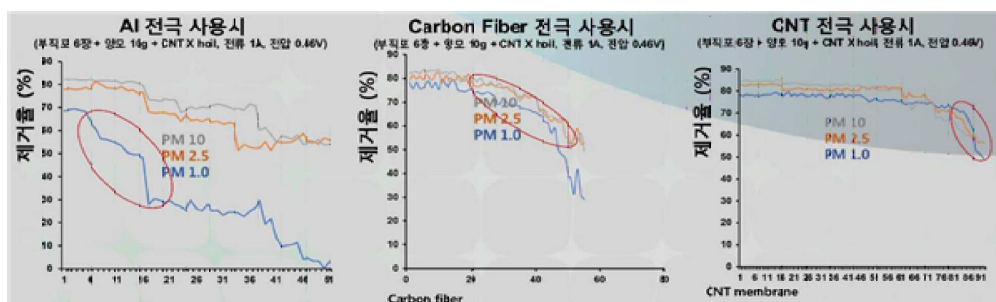
도면24



도면25



도면26



도면27

