



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0102137
(43) 공개일자 2017년09월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 67/00 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)
B01D 71/04 (2006.01) D04H 1/728 (2012.01)

(52) CPC특허분류

B01D 67/0079 (2013.01)
B01D 53/228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0024660

(22) 출원일자 2016년02월29일
심사청구일자 없음

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자

윤석구

서울특별시 강남구 삼성로69길 39-4 (대치동)

안성필

서울특별시 성북구 동소문로26나길 1 401호 (동선동3가, 엘리시아)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

홍동우

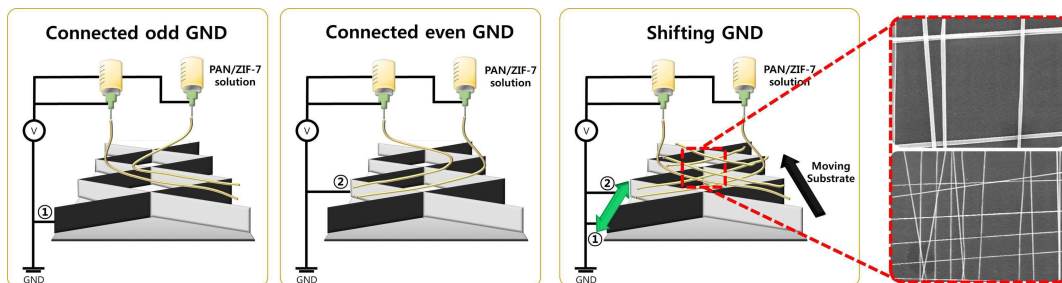
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 ZIF-7을 이용한 직물 구조의 기체 흡착 멤브레인 제조 장치 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 라인 패터닝 대면적 기술을 통해 직물 형태의 대면적 매트를 제작하고, 두번째 기술인 Plasma treatment 기술을 통해 열적 화학적 및 기계적으로 안정화되어 제조되는 MOFs 매트 및 이의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 53/62 (2013.01)
B01D 67/009 (2013.01)
B01D 69/00 (2013.01)
B01D 71/022 (2013.01)
B01D 71/04 (2013.01)
D04H 1/728 (2013.01)
B01D 2323/35 (2013.01)
B01D 2323/39 (2013.01)
Y02C 10/10 (2013.01)

(72) 발명자

조홍석

서울특별시 동대문구 약령사로7길 22 4층 (제기동)

이지선

부산광역시 부산진구 백양관문로 10, 307동 1201호

장종산

대전광역시 중구 수침로 138 ,103동 204호(태평동, 유동마을아파트)

황영규

대전광역시 유성구 가정로 43 (신성동, 삼성한울아파트) 110-1406

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015041497

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 원천기술개발사업

연구과제명 MOF 응용 복합구조체 원천기술을 통한 고효성 흡착제 · 촉매 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2015.09.01 ~ 2016.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

라인 패터닝 대면적 기술을 통해 직물 형태의 대면적 매트를 제작하고, 두번째 기술인 Plasma treatment 기술을 통해 열적 화학적 및 기계적으로 안정화되어 제조되는 MOFs 매트.

청구항 2

라인 패터닝 대면적 기술을 통해 직물 형태의 대면적 매트를 제작하고, 두번째 기술인 Plasma treatment 기술을 통해 열적 화학적 및 기계적으로 안정화되어 제조되는 MOFs 매트를 제조하는 제조 방법.

청구항 3

라인 패터닝 대면적 장비 제조 및 Plasma treatment 최적 조건 설정 단계를 거쳐, 섬유 방사와 동시에 섬유 표면의 Plasma 처리를 통해 단일 섬유의 성능을 향상 할 뿐만 아니라 라인 패터닝을 통해 직물 형태로 제작 방법으로 원스텝(ONE-STEP) 공정으로 제조되는 MOFs 매트.

청구항 4

라인 패터닝 대면적 장비 제조 및 Plasma treatment 최적 조건 설정 단계를 거쳐, 섬유 방사와 동시에 섬유 표면의 Plasma 처리를 통해 단일 섬유의 성능을 향상 할 뿐만 아니라 라인 패터닝을 통해 직물 형태로 제작 방법으로 원스텝(ONE-STEP) 공정으로 제조되는 MOFs 매트를 제조하는 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 라인 패터닝 대면적 기술과 Plasma treatment 기술을 이용하여 십자 무늬 대면적 MOFs 매트를 구현에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구 온난화로 인해 자연생태계는 물론 인간 활동의 중심인 농업, 수산업, 산업 등 넓은 영역에 걸쳐 영향을 끼치고 있다. 또한 지구 온난화가 환경에 미치는 영향은 해수면 상승으로 인한 폭염과 폭설, 가뭄 등의 기상이변 및 온도 변화로 인한 생물들이 생존 위협이 있다. 지난 100년간 지구는 0.8 ℃의 평균 기온 상승을 보였으며, 기온상승은 집중 호우와 슈퍼 태풍의 발생으로 거대한 인명 및 재산상의 피해를 초래할 것으로 예상된다.

[0003] 지구 온난화의 원인이 되는 대표적인 온실가스는 이산화탄소, 메탄, 아산화질소 등이 있으며, 이러한 가스들은 주로 인간의 산업 및 일상 생활에서 대기중으로 배출되고 있다. 이산화탄소는 석탄과, 석유와 같은 화석연료에 의해 생성되고, 메탄은 천연가스의 주성분으로 가축의 배설물에서 발생되며, 아산화질소는 산업공정이나 비료의 사용으로 발생된다. 아래 표에 따라 6개 온실가스 중에서 이산화탄소의 지구온난화지수는 1로 가장 낮지만, 전체 온실가스 배출량 중 80% 이상을 차지하고 있어 지구 온난화에 기여도가 65%로 제일 높게 평가되고 있다.

표 1

[0004]

온실가스	CO2	CH4	N2O	HFCs	PFCs	SF6
방출주요인	화석연료의 연소	음식 부식 및 가축 분뇨	질소 비료	냉장고 냉매	세척제	전열제
GWP	1	21	310	450~11,700	6,500~9,200	23,900

기여도(%)	65	15	6	24
증가율(%)	0.5	0.9	0.25	40
잔류시간 (일)	50~200	20	120	65~130
총 방출률	88.6	4.8	2.8	3.8

[0005] 지구온난화로 인한 자연재해가 전 세계적으로 일어남으로써 여러 국가들은 지구온난화를 막기 위해 기후 변화 협약과 주요 산업국의 정상회의를 거쳐 규제를 강화하고 있으며, 우리나라도 이에 따라 1999년 이후 배출량의 증가율은 감소하는 추세를 보이고 있다. 세계 온실 가스 배출량 2위인 미국은 선진국에 요구하는 감축량은 기술의 진보 없이는 충족될 수 없기 때문에 교토 의정서 불이행과 함께 기술적 대안이 마련되어야 한다고 주장하였다. 2005년 2월 교토 의정서가 발효되고, 같은 해 12월부터 이산화탄소 포집 및 저장 기술인 CCS(Carbon dioxide Capture and Storage)에 대해 논의가 시작되었다. CCS기술이란 대용량으로 배출되는 이산화탄소를 포집한 후 저장소에 격리시켜 저장하는 기술로, 이때 혼합 기체로부터 이산화탄소만 분리하는 기술에는 분리막법, 흡착법, 흡수법 등이 있으며 몇몇 선진국에서는 많은 연구를 바탕으로 발전소 및 공장 등의 대량으로 이산화탄소를 배출하는 곳에 적용되고 있다.

[0006] 분리막을 사용한 이산화탄소 등의 기체 분리 공정은 증류법, 흡착법과 같은 기존 공정에 비해 에너지 사용과 운전 비용 절감 등 경제적인 이익을 얻을 수 있어 최근 활발히 연구 중이다. 고분자막은 다른 소재에 비해 적은 비용과 단순 방법으로 제조 가능하며, 기체의 투과속도 차리로 혼합기체를 분리 할 수 있는 장점들을 가지고 있다. 그러나 고분자 분리막은 투과도와 선택도에 있어 'upper bound'를 넘지 못할 뿐만 아니라, 화학적, 열적, 기계적 안정성이 낮다는 단점이 있다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 Mixed matrix membrane (MMMs)이 활발히 연구되고 있다. MMMs란 고분자 매트릭스에 제올라이트, Carbon nanotube, MOFs 등의 무기나노입자를 첨가 및 분산시켜 막의 물성, 특성 및 가공성 등을 향상시키는 것에 중점된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 진술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은, MOFs(Metal-organic frameworks)은 결정 격자 내에 유기리간드와 금속 이온 또는 클러스터가 연속적으로 결합하여 3차원 결정성 구조를 가지는 새로운 유-무기 하이브리드 재료이다. MOFs는 큰 비표면적을 보이며, 합성에 사용되는 금속이온 및 유기 리간드의 종류에 따라 기공 크기와 형태가 조절 가능할 뿐만 아니라 기능성 구조를 가지는 기공을 형성할 수 있다. 이러한 특징들을 바탕으로 연료 가스흡착 및 저장 재료, 촉매, 센서, 합성 매질, 약물 전달 매체, 양성자 전도체 등의 개발에 위해 활발히 연구되고 있다. 하지만 많은 발전에도 불구하고 여전히 낮은 열적 화학적 및 기계적 안정성으로 인해 연구 분야를 벗어나 산업으로의 도입을 주춤하고 있는 실정이다.

[0008] 본 발명은 라인 패터닝 대면적 기술과 Plasma treatment 기술을 이용하여 십자 무늬 대면적 MOFs 매트를 구현하고자 하는 발명이다.

[0009] 본 발명에서 해결하고자 하는 바는 기존 MOFs 매트의 성능의 한계 및 내구성을 향상시킬 수 있는 방법을 제시하고 대면적 매트를 제조하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 주된 목적은 전기방사 기술을 기반으로 하며, 첫번째 기술인 라인 패터닝 대면적 기술을 통해 직물 형태의 대면적 매트를 제작하고, 두번째 기술인 Plasma treatment 기술을 통해 열적 화학적 및 기계적으로 안정된 MOFs 매트 제조 방법에 있다.

[0011] 본 발명은 라인 패터닝대면적 장비 제조 및 Plasma treatment 최적 조건 설정 단계를 거쳐, 섬유 방사와 동시에 섬유 표면의 Plasma 처리를 통해 단일 섬유의 성능을 향상 할 뿐만 아니라 라인 패터닝을 통해 직물 형태로 제작 방법으로 원스텝(ONE-STEP) 공정을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 상기한 바와 같은 구성을 갖는 본 발명에 따른 라인 패터닝 대면적 기술 및 플라즈마 처리 기술을 이용한 기체

흡착 멤브레인 제조 장치 및 이의 제조 방법은 다음과 같은 효과를 갖는다.

[0013] 본 발명은 라인 패터닝 대면적 기술 및 Plasma treatment 기술을 이용하여 직물 형태의 대면적 매트 제조하는 것이며, 제조 조건에 따라 섬유의 직경, 매트 두께 조절이 가능하다. 이를 통해 사용되는 용도에 따라 MOFs 매트 제조가 가능하다.

[0014] 본 발명은 도면에 도시된 실시 예들을 참고로 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시 예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허 청구 범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명에 따른 라인 패터닝 대면적 기술 및 플라즈마 처리 기술을 이용한 기체 흡착 멤브레인 제조 장치 및 이의 제조 방법의 PAN/ZIF-7 용액 제조 과정 및 라인 패터닝 기술 접목한 대면적 MOFs mats 제작과정 도시한 사시도이다.

도 2는 본 발명에 따른 라인 패터닝 대면적 기술 및 플라즈마 처리 기술을 이용한 기체 흡착 멤브레인 제조 장치 및 이의 제조 방법의 GND 연결에 따른 전기 방사 모사 및 SEM 이미지이다.

도 3a는 본 발명에 따른 라인 패터닝 대면적 기술 및 플라즈마 처리 기술을 이용한 기체 흡착 멤브레인 제조 장치 및 이의 제조 방법의 멀티 노즐 간격 조절 하는 장치의 구성도이다.

도 3b는 본 발명에 따른 라인 패터닝 대면적 기술 및 플라즈마 처리 기술을 이용한 기체 흡착 멤브레인 제조 장치 및 이의 제조 방법의 Z 축 조절 및 Substrate 조절 하는 장치의 구성도이다.

도 4는 본 발명에 따른 라인 패터닝 대면적 기술 및 플라즈마 처리 기술을 이용한 기체 흡착 멤브레인 제조 장치 및 이의 제조 방법의 후처리 과정에 따른 ZIF-7/PAN fiber의 SEM 이미지와 EDX 분석 사진이다.

도 5는 본 발명에 따른 라인 패터닝 대면적 기술 및 플라즈마 처리 기술을 이용한 기체 흡착 멤브레인 제조 장치 및 이의 제조 방법의 ZIF-7/ PAN nanofiber 멤브레인의 CO₂ 흡착과 탈착에 대한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하에서는 본 발명에 따른 라인 패터닝 대면적 기술 및 플라즈마 처리 기술을 이용한 기체 흡착 멤브레인 제조 장치 및 이의 제조 방법에 대하여 도면을 참조하여 설명하기로 한다.

[0017] 라인 패터닝 기술에 의해 경사와 위사가 서로 위 아래로 교차하여 직물의 형태를 이룬 MOFs 매트는 섬유간 일정한 교차점의 증가로 기계적 강도가 증가하며, 섬유의 직경에 따라 강도 및 공극의 크기를 조절 가능하다. 또한 Plasma treatment 기술이 동시에 적용됨으로써 MOFs 나노 섬유의 표면 처리를 통해 섬유의 열적 화학적 내지 기계적 성능 증가 뿐만 아니라 수분 취약성이라는 단점을 극복할 수 있다.

[0018] 도1은 본 발명에 의한 십자 무늬 대면적 MOFs 매트의 전체 과정을 보여준다.

[0019] 이 때 MOFs 나노 섬유를 제조 하기 위한 용액 공정 및 전기 방사 조건은 다음과 같다. 다이메틸폼아마이드(Dimethylformamide)를 용매로 사용한 Metal-Precursor($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)와 Organic-Ligands(Benzimidazole solutions)로 각각 8 wt%와 4 wt% 구성되어 있으며, 두 물질을 혼합 한 후 즉시 폴리머 파우더인 폴리아크릴로 나이트릴(Polyacrylonitrile)를 함께 배합하여 6 wt%의 PAN/ZIF-7 용액을 제조한다. 이후 교반기를 통해 150℃ 상태에서 3일동안 혼합을 해주며, 이때 Metal-Precursor와 Organic-Ligand의 합성에 의해 ZIF-7이 생성된다.

[0020] 섬유 제작은 일정 온도와 습도를 유지하기 위해 챔버에서 이루어졌으며, 36%의 습도와 실온에서 실험 진행한다. 실린지 펌프(egato 100, KD Scientific Inc.)를 이용하여 유량 150 μ L/h로 공급하고, 7 KV의 전압을 인가하여 전기 방사를 진행한다(DC power supply : EP20P2, Glassman High Voltage Inc.). 이때 사용되는 노즐의 내 외경은 각각 0.84 mm와 1.27 mm이고, 노즐과 드럼 콜렉터까지의 거리는 10 cm로 고정한다.

[0021] 라인 패터닝 대면적 기술은 전기 방사 코팅 기술을 이용하고 다이아몬드 형으로 교차된 플라스틱 판으로 이루어진 드럼 콜렉터를 통해 십자 무늬의 섬유 구조를 형성한다. 도2에 따라 드럼 콜렉터에 부착되어 판들은 짝수 판과 홀수 판으로 구별할 수 있고, 짝수판과 홀수판은 내각이 30°가 되도록 교차한다. 각 판들의 표면을 금속으로 처리하고 그 표면들은 드럼 콜렉터 오른쪽으로 각각 다른 반경의 도넛 모형 금속판과 연결된다. 그라운드 전극은 드럼 콜렉터의 오른쪽 금속 부분들을 위 아래로 움직임으로써 짝수판과 홀수판이 교대로 그라운드가 걸리

도록 설계를 한다. 만일 짝수판에 그라운드 전극이 접촉이 되어 있을 경우, 전기 방사에 의해 전하가 걸려 있는 나노 섬유들은 전기적 인력에 의해 그라운드와 연결된 짝수판으로 접근하고 드럼 콜렉터에 회전에 의해 가까워진 다음 짝수판에 걸치게 되어 직선의 나노 섬유가 제작된다. 이와 같이 그라운드의 위치 변화와 드럼 콜렉터의 회전에 의해 십자 무늬의 패턴이 구현 가능하다.

[0022] 이때 제어부는 드럼 콜렉터의 회전수 조절 부분과 그라운드 전극의 스위칭 부분으로 나눌 수 있으며, 각 제어부에 따라 나노 섬유의 교차점을 증가시킬 수 있다.

[0023] Plasma treatment 기술을 설명하기 앞서 플라스마란 가스상태에서 원자나 분자로부터 전자가 분리되거나 결합하여 전자, 음이온 및 여기된 상태의 원자나 분자 등이 혼합된 가스의 방전상태를 말한다. 플라스마 중에는 기체 분자, 이온, 전자 외에 준안정하여 에너지 면에서 여기된 원자 또는 전기적으로 중성인 입자(radical)와 플라스마로부터 방사되는 광, 높은 에너지를 가진 자외선이 존재하며 이것들은 플라스마 처리에서 중요한 역할을 한다. Radical은 전기적으로 중성이기 때문에 수명이 길고 표면에서 재결합하면, 수 eV의 에너지가 발생되어 물체 표면과 화학적으로 반응을 한다. 그 형태와 성질은 사용되는 가스에 의존하며, 가장 중요한 활성제는 산소 플라스마에서의 원자 상태 산소이다. 또한 플라스마에서 발생하는 전자는 질량이 작아 표면에 먼저 도달하여 표면에 흡착된 기체분자를 탈착 및 해리시키고 전자 충격에 의해 대부분의 화학반응을 일으키고 대전된 이온은 표면으로 가속되어 충돌한 표면에서 입자를 분리시키고 이온 충격시 발생된 에너지가 물체 표면에서 활발한 화학반응을 촉진시킨다. 플라스마는 Hot plasma와 Cold plasma로 나눌 수 있으며, Hot plasma는 높은 온도의 전자와 무거운 원자나 분자 등의 입자들이 발생하고, 대부분 이온화가 이루어진다. 반면에 Cold plasma는 Hot plasma에 비해 낮은 온도의 전자와 입자들이 발생하고 10~40%의 낮은 이온화율이 특징이며, 낮은 압력이나 대기압에서 작동 가능하다.

[0024] 본 발명은 대기압에서 진행되어야 하므로 Cold plasma를 사용할 것이며, Plasma treatment 과정에서 사용하는 기체는 아르곤 가스를 사용하고 단위체 액체인 hexamethyl-disiloxane 사용함으로써 섬유의 표면 처리를 시킨다. High-frequency(RF) 플라스마를 사용하고, 사용조건은 18 KHz의 진동수와 5KV의 전압이다. 또한 전기 방사와 함께 이루어지도록 하기 위해 드럼 콜렉터와 연결되어 있는 판과 함께 부착하고, 이 거리는 약 20 cm로 전기 방사 시 나노 섬유가 Plasma 장치에 전사되는 것을 방지한다.

[0025] 다음으로 전기 방사의 전자동 시스템 과정을 보여준다.

[0026] 도3a는 멀티 노즐의 간격을 조절 하는 부분으로 노즐은 각 나사선에 고정되어 있고, 레이저 센서를 이용하여 노즐의 위치를 파악하고 구동부의 모터를 통해 각 노즐들을 좌우로 움직여 노즐간의 간격을 조절할 수 있다.

[0027] 도3b는 노즐과 Substrate 간의 거리 조절 부분과 substrate 위치 조절 부분이다. Z 축 조절은 안정적인 거리 조절을 위해 구동부_1,2와 레이저 센서를 통해 제어 되고, substrate 위치 조절은 구동부의 모터를 이용, 모터와 연결된 고무 벨트에 의해 위치 조절이 가능하다. substrate에는 드럼콜렉터 및 Plasma 장치가 장착되고, 제어부를 통해 노즐 간격, Z축 및 substrate의 위치를 조절 할 수 있다.

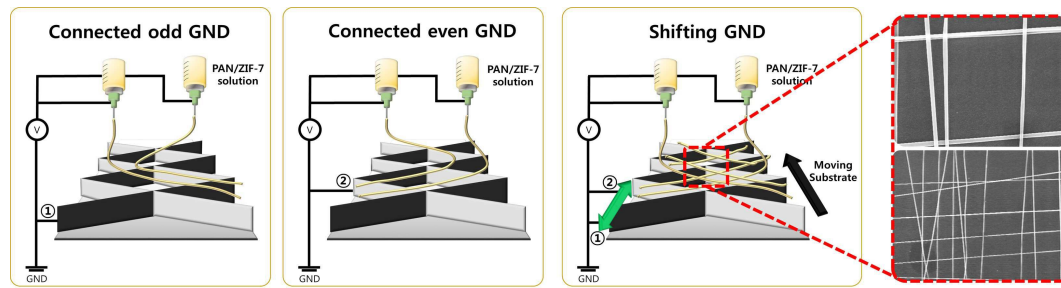
[0028] 도 4는 후처리 과정을 통해 제조된 ZIF-7/PAN 단일 fiber의 SEM 이미지와 EDX 성분분석이다. SEM 이미지와 보는 것과 같이 후처리 과정을 통해 fiber 표면의 형상 변화를 알 수 있고, EDX 성분분석에 따라 PAN fiber 내 ZIF-7의 결정화가 일어났음을 나타내고 있다. 이를 통해 전기 방사와 후처리 과정을 동시에 함으로써 제조 과정의 시간 단축 뿐만 아니라 비용 절감 측면에서 두드러지는 장점이라고 할 수 있다.

[0029] 도 4는 후처리 과정을 통해 제조된 ZIF-7/PAN 단일 fiber의 SEM 이미지와 EDX 성분분석이다. SEM 이미지와 보는 것과 같이 후처리 과정을 통해 fiber 표면의 형상 변화를 알 수 있고, EDX 성분분석에 따라 PAN fiber 내 ZIF-7의 결정화가 일어났음을 나타내고 있다. 이를 통해 전기 방사와 후처리 과정을 동시에 함으로써 제조 과정의 시간 단축 뿐만 아니라 비용 절감 측면에서 두드러지는 장점이라고 할 수 있다.

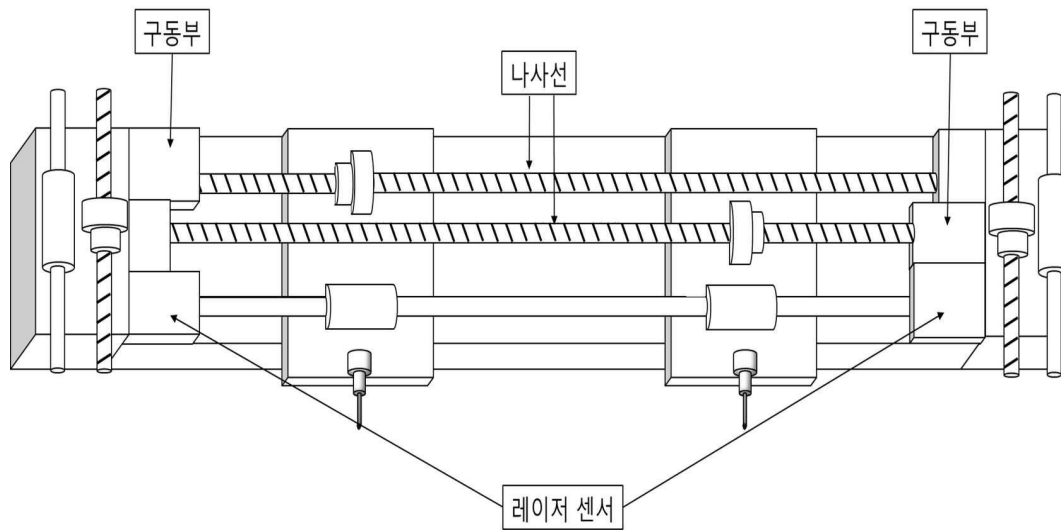
[0030] 도 5는 ZIF-7/ PAN nanofiber 멤브레인의 CO2 흡착과 탈착에 대한 그래프이다. 이는 단일 PAN 멤브레인 보다 ZIF-7과 혼합된 멤브레인의 흡착율이 3배이상 높은 것을 알 수 있으며, 후처리 과정에 의해 결정화되는 ZIF-7과 섬유의 표면 형태의 변화에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 용액의 농도를 조절함에 따라 단일 fiber의 직경을 변화시켜, 멤브레인의 공극률을 변화시킬 수 있어 다양한 기체 흡착 및 투과 시키는 멤브레인을 제조할 수 있다.

도면

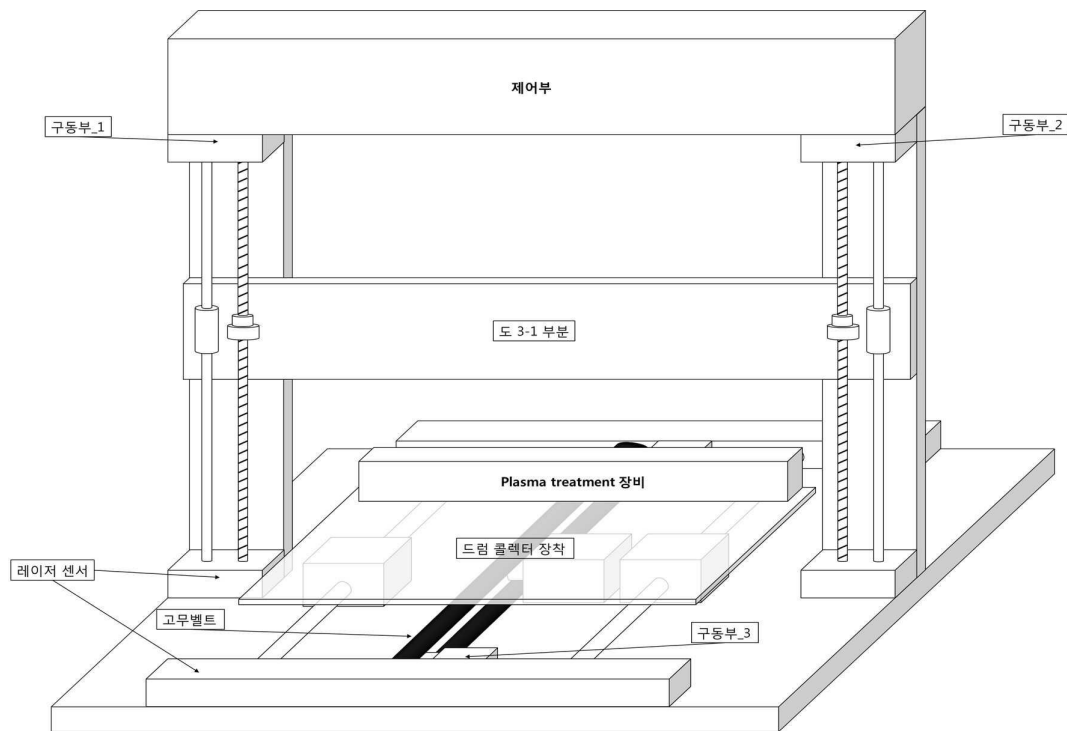
도면1



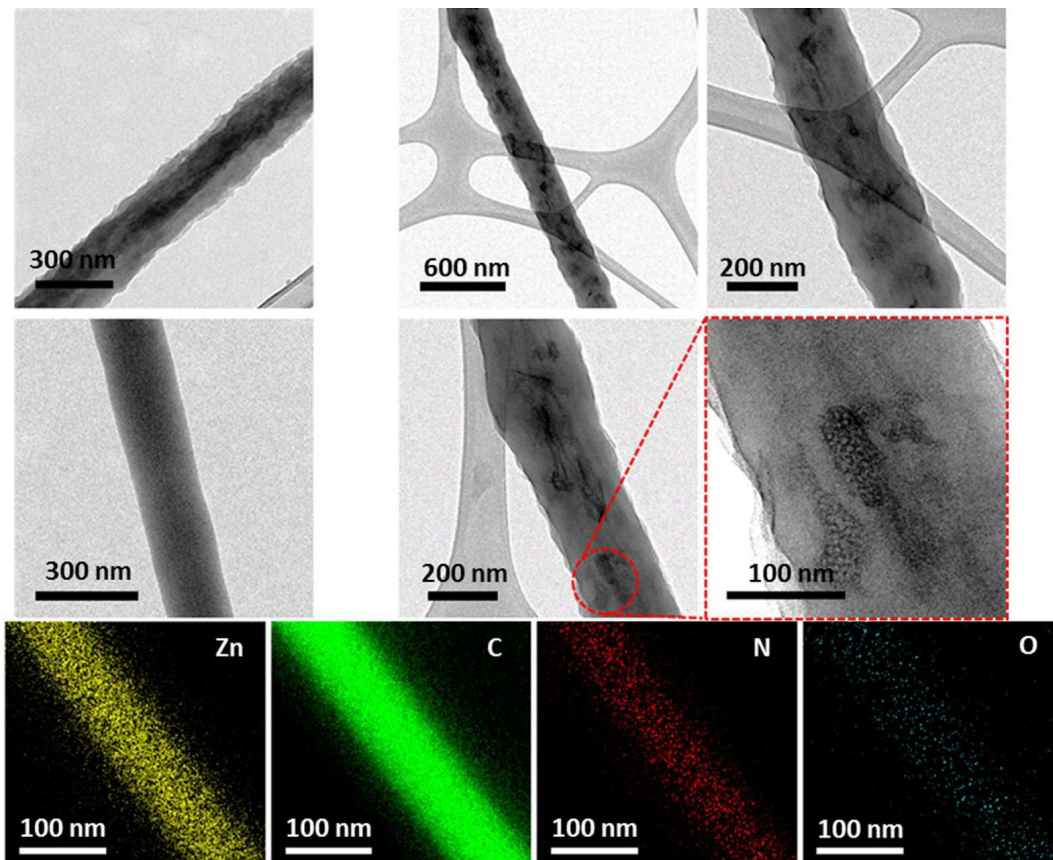
도면2



도면3



도면4



도면5

