creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

의류학석사 학위논문

차압이 저감된 ZIF-8 결합 섬유를 이용한 이중 기능성 여과재 개발

2022년 02월

서울대학교 대학원

의류학과

이 진 욱

차압이 저감된 ZIF-8 결합 섬유를 이용한 이중 기능성 여과재 개발

지도 교수 김 주 연

이 논문을 의류학석사 학위논문으로 제출함
2021년 10월

서울대학교 대학원
의류학과
이 진 욱

이진욱의 석사 학위논문을 인준함
2021년 12월

위 원 장 _____

부위원장 _____

위 원 _____

초 록

금속 유기 골격체(metal organic frameworks, MOFs)는 넓은 표면적을 가진 다공성 유-무기 화합물로 가스상 물질의 분리/흡착에 유리하다. MOF의 가스 흡착 성능을 섬유 소재에 효과적으로 적용하기 위해서는 MOFs 적재량을 극대화하면서 MOFs 간 응집을 최소화하는 것이 바람직하므로 이를 달성하기 위한 MOFs 가공방법을 조사할 필요가 있다. 기존의 복합필터의 경우, 고체 입자와 유해가스에 대한 포집 성능을 동시에 갖기 위해 활성탄과 입자 여과 필터의 복합체로 구성되나, 이 경우 높은 차압이 불가피하다. 따라서 다기능성 필터를 제작할 때 차압을 고려하여 호흡 저항성을 낮추는 설계를 도모할 필요가 있다.

본 연구에서는 다양한 공정을 통해 MOF를 섬유에 도입하고, 각 방법에 따른 MOFs 도입 섬유의 형태적 특징 및 가스 흡착 성능 변화를 조사하여, 흡착 성능/효율 최적화 방안에 대하여 살펴보고자 한다. 이를 위해 아황산가스(sulfur dioxide, SO_2)에 대해 흡착 성능이 있는 MOFs 중 하나인 ZIF-8(zeolite imidazole framework-8)을 활용하여 완성된 ZIF-8을 섬유에 직접 부착하는 방법과 전구체 상태에서 섬유 표면에 결정을 성장시켜 ZIF-8을 적재하는 방법을 통해 MOFs 도입 섬유를 제작하였다. 그 결과 전구체 상태에서 결정을 성장시키는 방법에서 적재 효율이 높게 나타남을 확인하였다. 섬유에 적재된 ZIF-8 양이 증가할수록 SO_2 흡착량은 증가하였으나 적재된 ZIF-8 g당 흡착량을 나타낸 흡착 효율은 감소하였다. 흡착 효율 저하의 원인을 찾고자 Xμ-CT를 통해 ZIF-8 도입 섬유의 구조를 분석한 결과 적재량 증가는 ZIF-8 간 응집을 일으켜 흡착을 위한 표면적의 저하로 이어졌다.

섬유상 ZIF-8의 균일한 적재를 위하여 표면 기공이 도입된 poly(lactic acid) (PLA) 전기방사웹에 ZIF-8을 도입하고, 이를 가스와 고체 입자를 포집하는 이중 기능성 필터로 적용하고자 하였다. 이를 위하여 전기방사 섬유 표면에 기공을 도입하였고, ZIF-8 응집을 최소화하기 위하여 섬유웹을 전구체 용액에 두 단계에 걸쳐서 반응시키는 in-situ 방법을 통해 ZIF-8 결합 섬유를 제작하였다. 제작 섬유의 NaCl 나노 입자와 SO_2 산성 가스에 대한 여과/포집 성능을 조사하고, 섬유 표면 기공의 유무, ZIF-8 성장, 정전기 부여에 따른

여과특성을 고찰함으로써 성능 최적화 방안을 검토하였다. 실험 결과, 섬유 표면 기공의 도입은 나노 고체 입자에 대한 물리적 포집 성능을 향상시켰으며, ZIF-8이 성장할 수 있는 표면적을 증가시켜 ZIF-8 적재량 증가 및 SO_2 가스 흡착 성능의 향상으로 이어졌다. 후처리로 정전하 부여 공정을 통해 섬유웹을 차징한 경우, ZIF-8의 정전기적 특성으로 인하여 섬유웹의 정전기 보유 능력이 향상되었으며, 이는 고체 입자에 대한 정전기적 여과 성능의 증가로 이어졌다.

본 연구는 MOFs와 같은 다공성 물질을 섬유에 도입하여 가스 흡착에 사용하고자 할 때 적합한 도입 방법을 도출하였고, 차압을 고려하면서 가스 흡착 및 입자 여과에 대한 기능성을 구현하여 인체보호를 위한 소재로의 적용성/응용성을 고려했다는 점에서 의의가 있으며, 두 가지 오염원에 대한 방호성을 동시에 구현하는 다기능성 복합필터 개발에 기초자료로 활용될 수 있어 학문적/산업적 기여가 높을 것으로 기대된다.

주요어 : 금속 유기 골격체, 흡착재, 적재 효율, 입자 여과, 정전하, 복합 필터

학　번 : 2020-22591

목 차

제 1 장 서 론 1
제 1 절 연구의 필요성 및 목표 1
제 2 절 이론적 배경 4
2.1 전기방사 공정을 통한 섬유 표면 기공 형성 4
2.2 입자 여과 메커니즘 6
2.3 섬유 형태와 기공에 따른 여과 성능 8
2.4 금속 유기 골격체(Metal-organic frameworks, MOFs) 10
2.5 다공성 물질을 이용한 가스 흡착 13

제 2 장 실 험 15
제 1 절 시료 및 시약 15
제 2 절 ZIF-8 도입 섬유웹 제작 16
2.1 산소 플라즈마 전처리 16
2.2 초음파 처리(sonication) 16
2.3 전기 스프레이(electro-spray) 16
2.4 Layer-by-layer deposition 17
2.5 Sol-gel imprengation 17
2.6 In situ growing method 19
제 3 절 표면 기공 조절 PLA 섬유웹 제작 20
제 4 절 섬유웹 특성 분석 21
4.1 형태적 특성 21
4.2 물리적 특성 및 무게 분석 21
4.3 표면 화학 특성 및 젖음성 22
4.4 정전하 부여 및 표면 포텐셜 측정 22
제 5 절 여과 성능 및 흡착 성능 평가 24
5.1 입자 여과 성능 평가 24
5.2 정적 유량 가스 흡착 성능 24
5.3 동적 유량 가스 흡착 성능 25
제 6 절 3D 모델링 27

제 3 장 결과 및 고찰..... 28
제 1 절 MOF-섬유 결합 방법에 따른 흡착 성능 29
1.1 도입 방법에 따른 ZIF-8 적재 효율.....29
1.2 ZIF-8이 적용된 PP 웹의 SO_2 흡착 성능 33
1.3 Sol-gel 방법으로 제작한 ZIF-8 도입 PP 섬유에서 적재량이 SO_2 가스 흡착에 미치는 영향 35
제 2 절 ZIF-8의 in situ 성장법을 통한 PLA 섬유로의 적용 및 입자/가스에 대한 이중 기능성 응용.....43
2.1 환경습도에 따른 PLA 전기방사웹의 형태적 변화.....43
2.2 In situ 성장 방법을 통한 ZIF@PLA 섬유웹 제작 47
2.3 NaCl 입자에 대한 여과 성능.....50
2.4 SO_2 가스 흡착 성능 54
제 4 장 결 론..... 59
참고문헌 61
Abstract 73

List of tables

Table 1. Adsorption properties of various porous materials 8
Table 2. Formulations for the varied treatment conditions . 14
Table 3. Characteristics of polypropylene carded web 27
Table 4. EDS analysis for sol-gel treated ZIF-8 web..... 35
Table 5. Characteristics of polypropylene spunbond web ... 40

List of figures

Figure 1. Surface pore formation mechanism through Vapor induced phase separation method 5
Figure 2. Illustration of the particle capture mechanism 7
Figure 3. Filtration performance of filter web with and without charges 7
Figure 4. SEM images of filter web with microfibers and nanofibers after 10 mg NaCl challenged mass 9
Figure 5. Representative synthesis and crystal structure of ZIF-8 12
Figure 6. Comparison of CO_2 gas adsorption property of MOFs materials and zeolite 13X 14
Figure 7. Mixed gas adsorption of isoreticular MOFs 14
Figure 8. Photograph and schematic illustration of a charging system used in this study 23
Figure 9. Experimental setup for evaluation of SO_2 static adsorption performance 26
Figure 10. Experimental setup for SO_2 dynamic adsorption test 26
Figure 11. Workflow to ananlytical characterizations from 2D images to 3D constructions 27
Figure 12. Schematic illustration of the study workflow 28
Figure 13. FTIR spectroscopy of polypropylene web before and after O_2 plasma treatment and loading efficiency of ZIF-8 to the fibers 31
Figure 14. SEM image of ZIF-8 loaded webs for different fabrication methods 32
Figure 15. SO_2 adsorption characteristics of ZIF-8

loaded webs 34
Figure 16. SEM−EDS with quantitative analysis results of ZIF−8 web maufactured by the sol−gel impregnation method 38
Figure 17. SO_2 adsorption capabilities with varied ZIF−8 loadings 40
Figure 18. Xμ−CT images of ZIF−8 loaded webs 41
Figure 19. FTIR spectroscopy of ZIF−8 loaded web before and after SO_2 adsorption 42
Figure 20. SEM images of electrospun PLA fibers 45
Figure 21. Structural properties of PLA electrospun web .. 46
Figure 22. Photographs of PLA webs and ZIF−8 grown webs 48
Figure 23. SEM images of ZIF−8 grown PLA webs 49
Figure 24. XRD pattern and TGA curve for PLA webs and ZIF−8 grown PLA webs 49
Figure 25. Pressure drop, filtration efficiency and quality factor of PLA webs with and without ZIF−8 52
Figure 26. Average surface potential of each charged PLA web 53
Figure 27. SEM images of PLA webs after NaCl loading of 20 mg 53
Figure 28. SO_2 static adsorption performance of PLA webs and ZIF−8 grown PLA webs 57
Figure 29. SO_2 dynamic adsorption characteristics of charged ZIF@PLA−P 58

제 1 장 서 론

제 1 절 연구의 필요성 및 목표

대기 중 미세먼지(particulate matter, PM), SO_x, NO_x, CO, NH_3, 할로겐 등 유독 가스는 환경 안전, 공중 보건 및 개인위생에 큰 위협이 되고 있다[1]. 대기 오염으로 인한 호흡기 질환, 심혈관계 질환 등 심각한 건강상의 위협에 대한 보고들이 이어짐에 따라, 먼지 입자와 유해가스를 포함하는 공기 중 오염 물질을 완화하기 위한 효과적인 대책이 요구되고 있다[2-5]. 공기 중 가스의 흡착·제거를 위한 물질로 다공성 무기물인 활성탄(activated carbon)이 폭넓은 분야에서 실용적으로 활용되고 있다[4, 5]. 활성탄은 0.4 nm 내지 5 nm의 기공 크기를 가지며 주로 기공 내부 물리적 흡착에 의해 가스가 제거되는데, 이때, 물리적 흡착은 결합의 세기가 약한 편이어서 흡착 완료 후 유해 물질이 탈착되어 다시 방출될 수 있고, 이에 따른 이차적인 오염 유발에 대한 우려가 있다[2, 6]. 최근 새로운 가스 흡착재로 금속 유기 골격체(metal organic frameworks, MOFs)에 대한 연구가 활발하다[7-11]. 금속 이온과 유기 링커의 클러스터로 구성된 MOFs는 일반적으로 비표면적이 2000 ~ 3000 m^2/g으로 활성탄에 비하여 약 2 ~ 5배 크고, 화학적 개질이 용이하며, 물리적 흡착과 화학적 흡착이 동시에 일어날 수 있다는 장점이 있다[10-13]. 이러한 MOFs를 합성, 제조하는 공정에 관한 연구는 성숙단계에 이르렀지만, MOFs를 섬유 재료에 적용하여 가스 여과재로의 활용성을 조사한 연구는 제한적이다[14, 15].

MOFs를 분말 상태로 활용할 수도 있지만 다양한 응용을 위해 고분자/섬유 복합체로 제조하기도 하며 다양한 공정방법이 연구되었다[16-18]. 간단하게는 MOFs 결정을 고분자 용액에 분산시켜 전기방사하는 방법이 있으나 이 경우, MOFs의 기공과 작용기가 섬유 표면에 완전히 노출되어 있지 않아 가스 정화 능력이 떨어진다는 단점이 있다[13, 19-21]. 이 밖에도 electro-spray 방법에 의한 MOFs 입자의 표면부착, in-situ 결정성장법, 수열합성법 등으로 MOFs가 도입된 고분자 복합체가 제조되고 있다[22-24]. 이렇게 제작된 MOFs

결합 섬유를 통해 가스 흡착, 분리, 촉매, 센싱 등과 같은 MOFs의 여러 가지 기능성을 섬유 소재에 구현할 수 있다[25-27]. MOFs의 기능 중 가스 흡착 성능을 섬유에 구현하는데 앞서 기존 MOFs의 가스상 물질 흡착에 관한 연구 대부분은 특정 가스에 대해 최대 흡착 성능을 나타내는 MOF 자체의 합성 및 입자 특성에 초점을 맞추고 있다[10, 28-30]. 하지만, 섬유에 결합한 상태의 MOFs는 분말 상태일 때와 비교하여 충전 밀도(packing density)와 같은 구조적 특성 차이가 있으며[31-33], 최적의 가스 흡착 효율을 달성하면서도 섬유의 높은 기공도와 같은 특성을 유지하기 위해서는 MOFs 결합 섬유의 흡착 과정 및 특성에 대한 새로운 접근 방법과 이에 대한 이해가 필요하다.

대부분의 필터 소재는 미세먼지에 대한 여과를 목적으로 개발되었고, 추가적으로 활성탄이 분산된 부직포가 개발되어 'nuisance level of odor'를 제거하는 정도의 가스/증기 정화 효과를 보이고 있다[34-36]. 보다 고농도의 유해가스를 제거하기 위한 현재 상용화된 기술로는 콤비네이션 타입(combination-type) 필터가 있는데, 이는 두꺼운 활성탄이 적층된 정화통과 멜트블로운(meltblown, MB) 여과재를 결합한 형태이다[37]. 활성탄과 부직포의 결합이나 적층을 통한 구조 설계는 고농도의 가스를 짧은 시간에 효과적으로 제거한다는 장점이 있지만 차압이 매우 높아지는 단점이 있다. 따라서, 일상적인 보호용으로 대기 중 미세먼지와 낮은 농도의 유해가스를 동시에 제거하기 위한 낮은 차압의 입자/가스 복합필터의 개발이 필요하다.

고효율 미세먼지 여과용 필터들은 대부분 정전하가 부여된 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 멜트블로운 섬유로 제작된다[38, 39]. PP는 정전하 부여가 수월하고 멜트블로운 공정에 유리하여 일렉트릿 필터(electret filter)로 주로 사용된다. 일반적으로 일렉트릿 필터는 정전기적 여과의 도입에 의해 입자를 보다 효과적으로 포집할 수 있으며, 결과적으로 물리적 필터(mechanical filter)에 비하여 차압 대비 효율이 높다[15, 40, 41]. 이러한 PP 멜트블로운의 장점에도 불구하고, PP는 낮은 생분해성으로 인해 폐기 시에 환경적 부담으로써 작용할 수 있다[42-44]. 최근 poly(lactic acid) (PLA)이 멜트블로운 공정성으로 인해 PP 필터의 대체 재료로써 연구되고 있다[43, 44]. PLA는 PP에

비하여 화학적 반응성이 우수하여 작용기나 화학적 반응물이 부착되거나 성장하기 좋은 특징이 있어, MOFs의 결합을 유도하기 용이할 수 있다[45, 46].

본 연구는 산성 가스에 대해 흡착 성능이 있는 MOFs 중 하나인 ZIF-8(zeolite imidazole framework-8)을 다양한 공정으로 PP 웹과 PLA 웹에 도입하고, SO_2(sulfur dioxide, 아황산가스) 가스를 효율적으로 흡착하는 가스 필터 제작을 위한 공정조건을 파악하고, 흡착 성능을 조사하고자 한다. 또한, ZIF-8 결합 섬유웹에 정전하가 부여되었을 때 ZIF-8 섬유의 전하 보유 능력 및 염화나트륨 나노 에어로졸과 SO_2 가스 여과 성능에 미치는 영향을 확인하고자 한다. 이를 위하여, 흡착 효율에 영향을 주는 ZIF-8 결합 필터 섬유의 설계 조건을 탐색하고, ZIF-8 결합 섬유웹의 정전하 부여 여부에 따른 이중 기능(bifunctional) 필터로써의 활용성을 살펴보았다. 결론적으로, MOFs 결합 섬유 필터 소재의 제작 방법, 구조적 특성 및 기능성 구현 범위 간 상관관계를 고찰하여 다기능성 필터로의 적용성을 살펴보았다.

제 2 절 이론적 배경

2.1 전기방사 공정을 통한 섬유 표면 기공 형성

전기방사는 고분자 용액에 전압을 인가하여 용액 표면에서의 전기적 반발력에 의해 섬유가 제작되는 방법으로, 직경이 수 나노미터에서 크게는 수십 마이크로미터가 되는 섬유를 제작할 수 있다[47]. 전기방사 공정은 사용되는 고분자와 용매의 종류, 농도, 전압, 용액 방출량, 노즐과 컬렉터 간 거리, 컬렉터 회전 속도 등 여러 요소에 의하여 섬유의 직경과 형태를 변화시킬 수 있다[17, 20].

전기방사를 통한 고분자 섬유 제작 방법 중 전기방사 챔버 내의 대기 중 습도 조절을 통해 높은 기공도의 섬유를 얻을 수 있는 기상유도 상분리(vapor induced phase separation, VIPS) 법이 폭넓게 연구되고 있다(Figure 1)[48, 49]. VIPS 법을 통한 섬유 제작은 특정한 농도의 수분을 함유한 대기에서 방사된 고분자의 수분 흡수에 의한 상분리 개시를 통해 가능하며, polystyrene, polyvinylidene fluoride, poly (lactic acid) 등과 같은 여러 고분자에 적용되었다. 이러한 VIPS 법은 높은 기공도 형성에 매우 유리하며 간단한 공정으로 알려져 있다. 제작 원리는 방사된 고분자가 일정 습도, 온도의 수분에 노출되었을 때 수분 흡수에 의해 섬유 표면에서 비용매(nonsolvent) 농도가 증가하게 되는데, 이 과정에서 고분자와 비용매가 접촉하는 부분에서 용매와 비용매의 급속한 교환이 발생하며, 교환속도에 따라 표면에 형성되는 기공의 크기를 조절할 수 있다[49, 50]. VIPS 법은 대표적으로 사용되는 고분자, 용매의 휘발성 정도, 환경습도와 같은 요소에 크게 영향을 받으며, 이들의 변화를 통해 섬유 표면에 형성되는 기공을 조절할 수 있다.

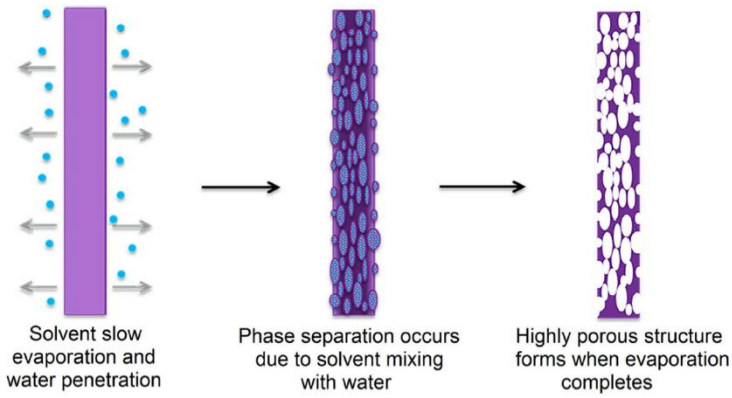

Figure 1. Surface pore formation mechanism through vapor induced phase separation method[51].

2.2 입자 여과 메커니즘

공기 중 입자와 에어로졸은 Figure 2의 물리적 여과 메커니즘에 의해 섬유에 포집된다[15, 38]. 물리적 여과 메커니즘은 입자 크기와 질량, 유속에 영향을 받는다. 이중 차단(interception)은 입자가 공기 흐름(air streamline)을 따르다가 섬유와의 접촉에 의해 포집되는 메커니즘이다. 관성 충돌(inertial impaction)은 입자의 질량이 큰 경우, 섬유 근처에서 공기 흐름에서 벗어나서 관성에 의해 섬유에 충돌하여 포집되는 메커니즘이다. 차단과 관성 충돌은 입자가 크고 유속이 클수록 작용이 유리하다. 직경 0.1 μm 이하의 작은 크기의 입자의 경우에는 공기의 무작위적 움직임 중 섬유와 부딪혀 포집되는 분산(diffusion) 메커니즘이 유리하며, 직경 10 μm 이상의 큰 입자는 중력에 의해 가라앉는 현상인 중력 침강(gravitational settling)에 의해 포집될 수 있다.

전체적으로 물리적 여과 효율은 앞서 말한 네 가지의 물리적 여과 메커니즘의 복합적 작용으로 결정된다. 작은 입자가 주로 확산 메커니즘에 의해 포집되고 큰 입자들이 차단과 관성 충돌 메커니즘에 의해 잘 포집되므로, 0.1 ~ 0.4 μm 크기의 입자들에 대해서는 비교적 포집 효율이 떨어지게 되는데 이 범위의 크기를 갖는 입자들은 most penetrating particles size(MPPS) 라고 부른다[15].

이 MPPS 범위의 입자들은 섬유가 정전기적 차징이 될 경우 포집 효율이 큰 폭으로 증가할 수 있는데, 차징된 섬유의 경우 정전기적 인력(electrostatic attraction)과 유도분극(induced polarization)에 의하여 입자 포집 효율을 높인다(Figure 3)[39, 52]. 일반적으로 상용되는 필터 소재의 경우 정전하가 부여된 일렉트릿 필터로 구성되는데, 일렉트릿 필터는 차압 대비 입자 포집 효율을 높일 수 있는 장점이 있다.

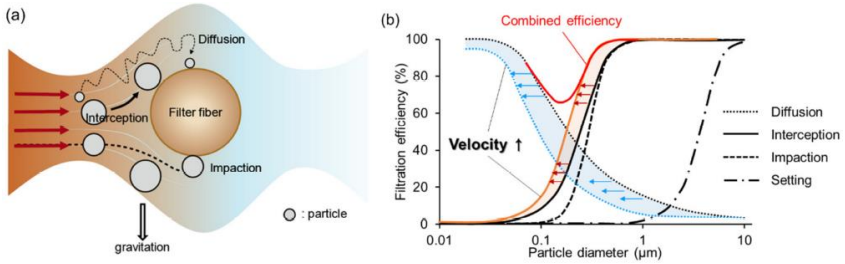

Figure 2. Illustration of the particle capture mechanism. (a) The main filter mechanism of particles by a fiber material. (b) Filtration efficiency for individual single-fiber mechanisms and total efficiency [15].

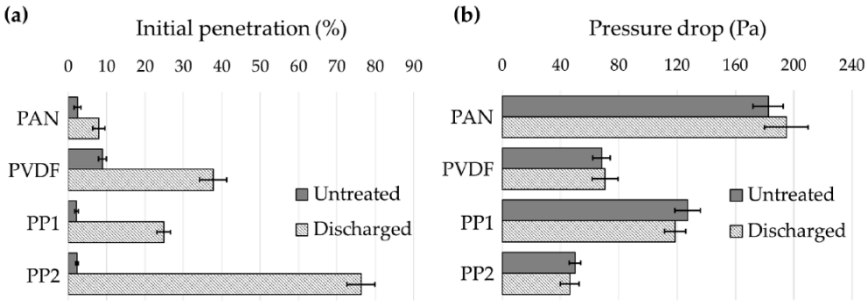

Figure 3. (a) Penetration of NaCl particles and (b) pressure drop of filter web with and without charges [52].

2.3 섬유 형태와 기공에 따른 여과 성능

섬유 필터를 구성하는 섬유의 형태와 크기는 차압과 투과율에 영향을 미친다[39, 53]. 일반적으로 나노 섬유는 작은 섬유 직경으로 인하여 일정 중량에서 섬유 간 간격이 좁아지는 경향이 있다. 따라서 섬유웹 내부에서 섬유가 차지하는 비율이 높고 작은 크기의 기공을 형성하기 쉬워 HEPA(high efficiency particulate air) filter에 적합하지만, 공기의 유입과 흐름에 제한이 생겨 높은 차압이 발생하게 되므로 호흡 저항으로 이어질 수 있다. 마이크로 섬유는 같은 중량의 나노 섬유와 비교하였을 때 섬유 간 비교적 큰 기공을 형성할 수 있으며, 이는 필터 내에 형성된 공기 흐름을 원활하게 하여 차압을 감소시키는 효과가 있으나, 투과율 또한 높아질 수 있다.

여과 성능에 영향을 미치는 섬유 형태로써 기공도 중요한 의미를 갖는데, 섬유웹 내에 구성된 기공의 경우 세 가지의 기공으로 범주화 할 수 있다. 열린 기공(open pore)은 공기 흐름이 한 쪽에서 반대 쪽으로 완전하게 흐를 수 있는 기공으로 섬유웹 내에 유량 경로가 형성되는 곳이다. 막힌 기공(blind pore)는 표면 외부에서 접근은 가능하지만, 반대쪽까지 이어지지 않으며, 닫힌 기공(closed pore)는 외부 표면에서도 접근이 불가하여 섬유 내에 고립된 기공을 뜻한다. 따라서, 실제 응용적 측면에서 차압 완화를 위해 열린 기공이 보다 의미 있는 기공이라 할 수 있다.

이때, 기공의 크기는 유입되는 입자의 포집 거동에 영향을 주며 막힘(clogging)에 의한 차압 증가를 결정 짓는 중요한 요소로 작용한다(Figure 4)[54]. 섬유웹의 기공이 작을 경우, 입자는 섬유웹 표면에 포집되는 surface filtration 형태를 보이며, 입자가 표면에 쌓여 clogging이 발생해 공기의 유입을 막아 차압 상승이 가파르게 나타난다. 차압을 낮게 유지하면서 효율을 갖게 하기 위해서는 입자가 섬유웹의 내부 공간까지 사용하며 포집되는 depth filtration이 이루어지는 것이 유리하며, 이 경우 표면의 clogging이 비교적 지연되어 차압 상승이 느리게 발생한다.

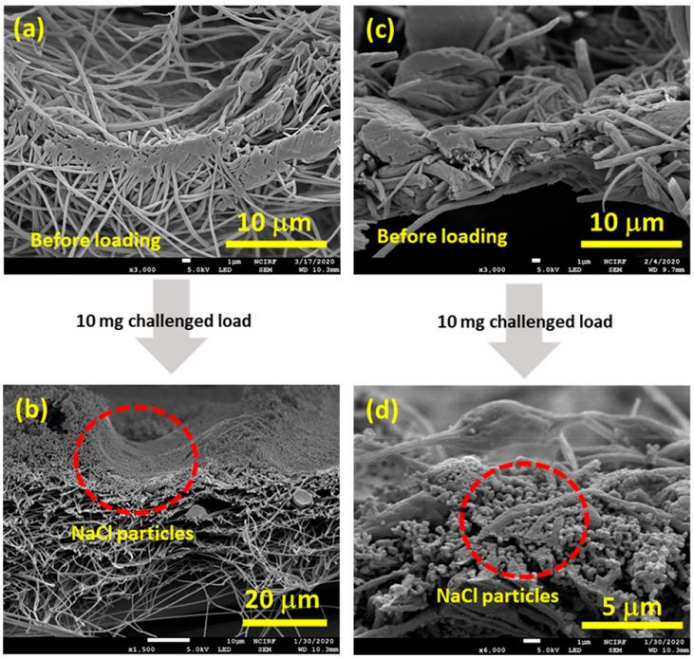

Figure 4. Particle loading after 10 mg NaCl challenged mass. (a) nanofibers before loading and (b) after 10 mg loading. (c) microfibers before loading and (d) after 10 mg loading[55].

2.4 금속 유기 골격체(Metal-organic frameworks, MOFs)

금속 유기 골격체(metal organic frameworks, MOFs)는 3차원 기공의 골격구조를 갖는 하이브리드 나노 물질로 높은 비표면적, 다공성 기공 구조, 이온교환 특성, 촉매 활성 등의 특성으로 다방면의 활용이 연구되고 있다(Table 1)[56]. MOFs는 금속 이온 혹은 금속 cluster와 이를 연결하는 유기 링커의 연속적인 결합으로 3차원 형태의 일정한 골격을 가지는 결정성 화합물인데, 유기 링커의 배위 결합을 통하여 금속 cluster들이 연결되어 있기 때문에 배위 고분자(coordintation polymer) 또는 유기-무기 혼성(hybrid) 결정이라고도 하며, 형성된 구조가 대부분 제올라이트(zeolite)의 구조를 모사하고 비슷한 성질이 나타나므로 inorganic solid state material에 가깝게 분류되고 있다[57-59].

제올라이트의 경우 무기 산화물로써 원소 간의 연결로 결정 구조를 형성하면서 기공을 형성한다[60]. 이에 대비하여 MOFs의 경우 기공의 크기와 모양, 그리고 표면의 화학적 특성들을 적절한 유기 링커와 금속 이온의 조합으로 설계할 수 있다는 점이 가장 큰 장점이며, 이를 바탕으로 가스 분자들을 선택적으로 흡착·분리를 하거나 촉매 반응을 유도해 낼 수 있다[26, 47, 61]. 현재까지 약 3000 여종 이상의 각기 다른 3차원 골격을 갖는 MOFs가 보고되고 있으며, 각 MOFs의 골격 및 기공에 의한 특성에 따라 가스 저장체, 분자 감지, 반응 용기, 센서, 촉매 등의 다양한 용도로 사용·연구되고, 앞으로도 MOFs는 각 분야에서 더욱 그 활용도가 기대되는 물질이다[13, 53, 62].

Zeolite imidazole frameworks(ZIFs)는 네 개의 연결 구조를 갖는 단위에 구축된 제올라이트와 유사한 구조를 가진 다공성 하이브리드 재료이며, Zn^{2+} 또는 Co^{2+}와 같은 금속 이온들이 이미다졸(imidazole) 음이온의 질소 원자를 통해 연결된 구조를 갖는다(Figure 5). ZIFs는 구조적 유연성 및 열적 안정성으로 인해 H_2 저장, 가스 흡착, alkane/alkene 분리 및 불균일 촉매 작용을 위한 잠재적인 재료로 활용되고 있다[63, 64]. ZIFs 중 ZIF-8($Zn(mIm)_2$, mIm=2-methylimidazole)은 6개의 면이 연결된 케이지로 구성된 형태구조를 나타내며, 현재 촉매, 가스 흡착/분리 등과 같이 다양한 응용 분야에서

가장 널리 연구된 ZIFs 재료이다[65]. ZIF-8은 여러 합성 경로를 통해 고순도로 제조할 수 있다. 수열합성(solvothermal synthesis), 초음파 처리(sonication), 젤 건조(dry-gel) 등이 가장 많이 쓰이는 합성 방법이며, 사용되는 용매로는 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 증류수(distilled water)가 대표적이다[66, 67].

Table 1. Adsorption properties of various porous materials[67].

Adsorbent	BET surface area (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	N_2 adsorption amount (mmol/g)
Activated carbon	633	0.23	0.25
Silica gel	584	0.21	0.04
5A zeolite	652	0.2	0.26
$Cu_3(BTC)_2$	1409	0.7	0.81
Mg-MOF-74	1631	0.62	1.05
UiO-66(Zr)	1333	0.56	0.31
ZIF-8(Zn)	1812	1.38	0.51

Note. N_2 adsorption amount was measured at 1 bar, 298 K.

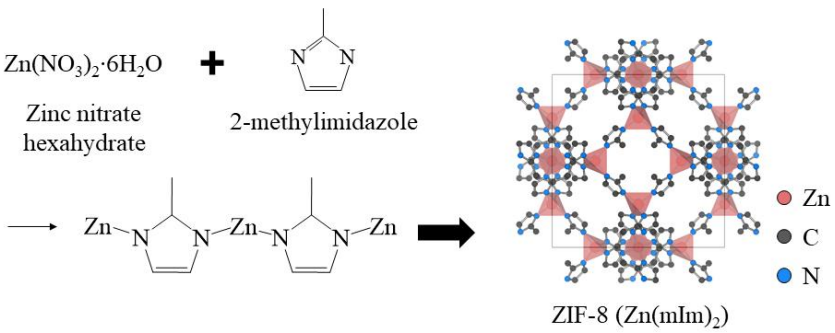

Figure 5. Representative synthesis and crystal structure of ZIF-8.

2.5 다공성 물질을 이용한 가스 흡착

나노 기공 물질(nanoporous material)은 물질 내 기공의 크기가 100 nm 미만인 물질을 일컬으며, IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)이 정의하고 있는 microporous(2 nm 미만), mesoporous(2 ~ 50 nm)의 영역을 모두 포함하고 있다[68-70]. 최근에는 다양한 종류의 나노 기공 물질이 여러 분야에서 활용되고 있다(Table 1).

활성탄(activated carbon)은 다공성의 비결정 탄소 기반 물질로써, 표면적이 약 500 ~ 700 m^2/g 정도이며, 활성화 방법이나 조건에 따라 특성의 변화가 다양하게 나타난다[71, 72]. 제조 방법에 따라 특정 기공을 갖는 활성탄 제작이 가능하지만, 제작 가능한 기공 범위가 제한적이며, 흡착 반응이 물리적 흡착에 의존할 경우 흡착된 가스의 탈착 가능성이 있어, 용도에 제한이 있는 편이다.

다른 다공성 재료로는 제올라이트(zeolite)가 있는데, 이는 AlO_4, SiO_4 tetrahedra로 구성된 결정성 알루미늄 규산염(alumina silicates)으로, 구조 내에 microporous 또는 mesoporous한 기공이 형성되어 있는 다공성 물질이다[67]. 3차원의 기공 구조로 가스 흡착/분리에 매우 효과적이지만, 강한 결합으로 형성된 결정성 구조로 인해 유연성이 비교적 떨어져 가스 흡착 후의 내구성 저하가 있을 수 있다.

흡착 성능 증진을 위한 다공성 물질의 개발에 관한 연구가 꾸준히 진행되고 있는데, 지난 수년간 MOFs가 특히 주목을 받고 있다[66, 73]. MOFs는 사용되는 금속과 유기 링커의 조합에 따라 기공의 크기를 microporous, mesoporous 등으로 다양하게 조절할 수 있으며, 용매나 손님 분자(guest molecule)를 제거하여도 MOFs의 골격이 무너지지 않기 때문에 가스 입자 흡착에 유리하기 때문이다(Figure 6)[4, 10]. 또한, 반응성 작용기의 개질이 비교적 용이하기 때문에 특정 가스에 대한 흡착재로써 활용하는 데 유리할 수 있다(Figure 7)[8, 9, 74].

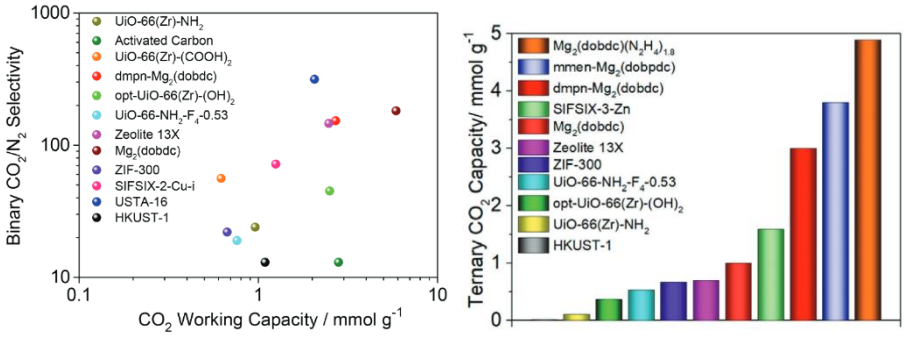

Figure 6. Comparison of CO_2 gas adsorption property of MOFs materials and zeolite 13X[75].

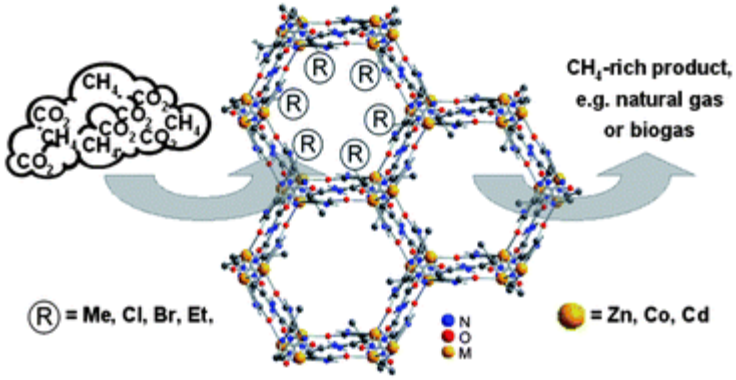

Figure 7. Mixed gas adsorption of isoreticular MOFs[76].

제 2 장 실 험

제 1 절 시료 및 시약

전기방사 용액 제조를 위해 poly(lactic acid) (PLA) 고분자(Natureworks LLC, U.S.A)를 사용하였다. 고분자를 용해하기 위한 유기 용매는 chloroform(CHL, Daejung, Korea)을 사용하였다. ZIF-8 결정을 합성하기 위하여 zinc nitrate hexahydrate($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Daejung, Korea), 2-methylimidazole(2-mIm, Sigma-Aldrich, U.S.A), N,N-dimethylformamide (DMF, Fisher Scientific, U.S.A), triethylamine(TEA, Daejung, Korea)를 사용하였다. Ethanol(Daejung, Korea)은 ZIF-8 분산 용액 및 섬유상 ZIF-8 합성을 위한 전구체 용매로 사용하였다.

ZIF-8의 섬유상 도입 방법에 따른 적재 효율을 확인하기 위해 정전필터로써 효용성이 높은 폴리프로필렌(polypropylene, PP) carded web을 사용하였으며, 섬유 표면 기공이 나노 에어로졸 여과 성능에 미치는 영향을 확인하기 위해 전기방사로 제작한 PLA 웹과 유사한 물성을 갖는 폴리프로필렌(AJ Co., Ltd., Korea) 스펀본드(spunbond) 웹을 사용하였다.

가스 흡착 성능 평가를 위하여 질소 가스(99.99% N_2, Union gas, Korea)와 아황산가스(1.00% SO_2, Union gas, Korea)를 사용하였다.

제 2 절 ZIF-8 도입 섬유웹 제작

2.1 산소 플라즈마 전처리

다양한 방법에 따른 ZIF-8 도입 섬유웹 제작 전에 PP 섬유웹은 ZIF-8 부착에 대한 반응성 향상을 위하여 산소 플라즈마로 전처리를 하였다. 먼저, PP 섬유웹을 에탄올로 세척하고 건조한 후 Covance plasma system(Femto Science, Korea)을 사용하여 O_2 plasma를 20분간 160 W, 100 sccm의 조건에서 처리하였다.

2.2 초음파 처리(sonication)

ZIF-8을 에탄올에 다양한 농도로 분산시켜 ZIF-8/에탄올 분산액을 만들었다. 이때 농도(w/v)는 ZIF-8의 무게와 에탄올의 부피에 대한 비율로, 1/100, 2/100, 3/100이 되게 하였다. 섬유웹을 50 mL의 ZIF-8/에탄올 분산액에 침지한 후 ZIF-8 입자가 섬유웹에 고르게 부착될 수 있도록 2시간 동안 초음파 처리하고, 60 ℃ 오븐에서 12시간 동안 건조하였다.

2.3 전기 스프레이(electro-spray)

0.5 g의 ZIF-8과 5 mL의 에탄올을 혼합한 후 용액을 30분간 초음파 처리해 10%(w/v)의 ZIF-8 에탄올 분산액을 제조하였다. 그 후 이 용액을 23 게이지(내부 직경 0.34 mm) 금속 노즐 시린지에 주입한 후 전기방사 장비(ESR200D, NanoNC, Korea)에 장착하였다. 노즐과 컬렉터 간 간격과 용액 방출량은 각각 18 cm, 5 mL/h로 설정하였고, 20 kV의 전압을 인가하여 전기 스프레이를 수행하였다. PP 섬유웹을 30 cm × 20 cm로 잘라 원통형 모양의 컬렉터에 감싼 후 50 rpm으로 회전하였다. 이와 같은 과정을 섬유웹에 도입된 ZIF-8 적재량을 조절하기 위하여 1회에서 3회 반복하였다.

2.4 Layer-by-layer deposition

ZIF-8을 결합하기 위하여 두 가지의 전구체 용액을 준비하였다. 첫 번째로 0.5 g의 zinc nitrate hexahydrate를 에탄올과 증류수의 부피 비율이 1 : 1인 30 mL 수용액에 용해하여 금속 용액을 준비하였다. 두 번째로, 0.26 g의 2-mIm을 30 mL 에탄올 수용액에 용해하여 링커 용액을 준비하였다. 이후 섬유웹을 금속 용액과 링커 용액에 1시간씩 차례로 침지하였다. 처리 용액이 바뀔 때, 미반응 잔여물을 제거하기 위하여 섬유웹을 증류수로 씻어 주었다. ZIF-8 적재량을 조절하기 위하여 위와 같은 과정을 1회에서 3회 반복하였고, 처리가 완료된 섬유웹은 60 ℃의 오븐에서 12시간 동안 건조하였다.

2.5 Sol-gel impregnation

0.1 g의 zinc nitrate hexahydrate($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ZNH)와 0.05 g의 2-mIm을 20 mL의 에탄올에 용해하였다. 완전한 분산을 위하여, 용액을 1시간 동안 초음파 처리하였다. 섬유웹을 20 mL의 용액에 담근 후, 60 ℃의 진공 오븐에서 2시간 동안 건조하여 용매를 증발시켰다. 그 후 섬유웹을 증류수로 헹구어 준 후 자연 건조해 주었다. zinc nitrate hexahydrate(Zn)와 2-mIm의 무게는 다음과 같이 조절하였다. ZNH 0.1 g, 2-mIm 0.05 g; ZNH 0.25 g, 2-mIm 0.13 g; ZNH 0.97 g, 2-mIm 0.5 g; ZNH 1.45 g, 2-mIm 0.75 g; ZNH 1.92 g, 2-mIm 1 g. ZIF-8 결합 섬유웹 제작 방법에 대한 방법 및 샘플 코드는 Table 2에 요약하였다. 샘플 코드는 도입 방법과 ZIF-8 적재량으로써 나타냈다.

Table 2. Formulations for the varied treatment conditions

Methods	Formulations	Treatment
Sonication	ZIF−8, 0.5 g	$SON_{0.041}$
	ZIF−8, 1.0 g	$SON_{0.044}$
	ZIF−8, 1.5 g	$SON_{0.068}$
Electro−spray	ZIF−8, 0.5 g	$ESP_{0.073}$
	ZIF−8, 1.0 g	$ESP_{0.092}$
	ZIF−8, 1.5 g	$ESP_{0.156}$
Layer−by−layer deposition	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.5 g 2−mIm, 0.26 g	$LBL_{0.096}$
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 1.0 g 2−mIm, 0.52 g	$LBL_{0.155}$
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 1.5 g 2−mIm, 0.78 g	$LBL_{0.229}$
Sol−gel impregnation	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.1 g 2−mIm, 0.05 g	$SG_{0.065}$
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.25 g 2−mIm, 0.13 g	$SG_{0.155}$
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.5 g 2−mIm, 0.25 g	$SG_{0.342}$
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.97 g 2−mIm, 0.5 g	$SG_{0.837}$
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 1.45 g 2−mIm, 0.75 g	$SG_{1.364}$
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 1.92 g 2−mIm, 1.0 g	$SG_{1.853}$

Note. Formulations of the varied treatment for applying ZIF−8 to the fibrous web as follows; sonication: SON, electro−spray: ESP; layer−by−layer deposition: LBL; sol−gel impregnation: SG.

2.6 In situ growing method

PLA 섬유에 ZIF-8을 결합하기 위하여 in situ 성장 방법을 활용하였다. 5.95 g의 zinc nitrate hexahydrate와 2.97 g의 2-mIm을 각각 100 mL의 증류수에 용해하였다. 첫 번째로 PLA 섬유에 금속 이온을 seeding 하기 위하여 PLA 전기방사 웹을 10 cm × 10 cm로 자른 후 60 ℃의 zinc nitrate hexahydrate 수용액에 침지하여 3.5 시간 동안 반응시켰다. 이후 섬유웹을 증류수로 충분히 헹구어 미반응 잔여물을 제거하였다. 두 번째로 세척이 완료된 섬유웹을 60 ℃의 2-mIm 수용액에 담근 후 3.5 시간 동안 반응시켜, PLA 표면에 ZIF-8 결정을 성장시켰다. 약하게 결합된 ZIF-8 및 미반응 잔여물을 제거하기 위하여 섬유웹을 증류수로 충분히 씻어준 후 40 ℃의 오븐에서 12시간 동안 건조하였다. PLA 섬유웹에 ZIF-8을 성장시킨 것을 ZIF@PLA라고 하였고, 이때 사용된 PLA 섬유웹이 표면 기공이 있는 경우 ZIF@PLA-P, 표면 기공이 거의 없는 경우를 ZIF@PLA-NP라고 하였다.

제 3 절 표면 기공 조절 PLA 섬유웹 제작

PLA 펠렛(Mw ~ 1.5 × 10^5 g/mol) 1.98 g을 12 mL의 chloroform(CHL)에 용해하여 고분자 용액을 준비하였다. PLA 용액을 21 게이지 금속 노즐 시린지에 주입하여 전기방사 장비(ESR200D, NanoNC, Korea)에 장착하였다. 전기방사 조건은 다음과 같다. 17 ~ 19 kV의 전압을 인가하였고, 용액 방출량은 6 mL/h로 설정하였다. 컬렉터는 250 rpm으로 회전하였고, 노즐과 컬렉터 간 거리는 10 cm로 설정하였다. 섬유 표면에 기공을 형성시키기 위하여 전기방사 장비 내의 습도를 상대습도 35 ± 5%와 상대습도 85 ± 5%로 조절하였다. 용매를 완벽히 증발시켜 건조하기 위하여 방사가 완료된 웹을 24시간 동안 40 ℃의 오븐에서 건조하였다.

제 4 절 섬유웹 특성 분석

4.1 형태적 특성

섬유의 형태 및 구성 원소를 분석하기 위하여 전자주사현미경(FE-SEM, JSM-7800F, JEOL Ltd., Japan)을 활용하여 SEM 이미지를 획득하고 energy dispersive spectroscopy(EDS) 분석을 수행하였다. SEM 분석 전에 백금 코팅기(108auto, Cressington Scientific Inc., U.K)를 이용하여 20 mA에서 120초 동안 웹 표면을 백금 코팅하였다. 촬영한 SEM 이미지에서 임의의 섬유 100개를 선별하여 섬유 직경을 계산하였다.

제작된 섬유웹의 두께는 다이얼 인디케이터(2046F, Mitutoyo, Japan)으로 측정하였다. 섬유웹의 porosity는 식(1)을 통해 계산하였다.

$$\text{Porosity (\%)} = \left(1 - \frac{m}{ATd}\right) \times 100\ \% \qquad (1)$$

m (g): 건조된 섬유웹의 무게
A (cm^2): 섬유웹의 면적
T (mm): 섬유웹의 두께
d (g/cm^3): 고분자 밀도 (PP ~ 0.91 g/cm^3, PLA ~ 1.25 g/cm^3)

4.2 물리적 특성 및 무게 분석

ZIF-8 입자의 적재 효율(loading efficiency, LE)는 ZIF-8 도입 전의 섬유 무게 대비 ZIF-8 도입 후의 섬유 무게 증가율로써 식 (2)을 통해 계산되었다.

$$\text{Loading efficiency (\%)} = \frac{W_a - W_b}{I} \times 100\ \% \qquad (2)$$

I (g): 투입된 ZIF-8의 질량 또는 투입된 ZIF-8 전구체의 질량
W_a (g): ZIF-8 결합 후의 건조된 섬유웹 무게
W_b (g): ZIF-8 결합 전의 건조된 섬유웹 무게

ZIF-8 결합 PLA 섬유웹에 적재된 ZIF-8의 중량 분석을 위하여 열중량분석 장비(Discovery TGA, TA Instruments, U.S.A)를 활용하였다. 승온 속도를 10 ℃/min로 설정하였고, 최고 온도는 800 ℃로 설정하였다.

ZIF-8 결합에 따른 섬유웹의 결정성 변화를 확인하기 위하여 X-ray diffractometer(SmartLab, Rigaku Corp., Japan)을 활용하여 얻은 X-ray 회절 패턴을 분석하였다.

섬유웹의 전체적인 기공 크기 분포를 분석하기 위하여 capillary flow porometer(CFP-1500-AEL, PMI Inc, U.S.A)를 활용하였다.

4.3 표면 화학 특성 및 젖음성

Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflection Spectroscopy(FTIR-ATR) (Tensor27, Bruker, Germany)를 활용하여 ZIF-8 결합 섬유의 표면 화학 및 결합 조성을 분석하였으며, 실험 조건은 400 cm^{-1}에서 4000 cm^{-1}의 범위에서 0.4 cm^{-1}의 해상도로 설정하였다.

젖음성을 분석하기 위하여 정적 접촉각(static contact angle)을 접촉각 분석기(SmartDrop Lab, Femtobiomed Inc., Korea)를 통해 측정하였다. 3.0 ± 0.3 μL의 증류수를 섬유웹의 표면에 떨어뜨린 후 물방울의 안정을 위한 1초의 시간 후에 물방울과 표면이 형성하는 접촉각을 측정하였다. 정확도를 위하여 최소 서로 다른 다섯 개의 위치에서 측정하여 평균을 계산하였다.

4.4 정전하 부여 및 표면 포텐셜 측정

섬유웹에 정전하를 부여하기 위하여 Figure 8과 같이 실험실에 구축된 정전하 부여 시스템을 활용하였다. 정전하 부여 시스템은 고전압 발생기(Chargemaster CM20-N, SIMCO-Ion, U.S.A)와 니들로 구성된 차징바(SIMCO-Ion, U.S.A), 접지를 위한 동판, 그리고 컨베이어 벨트로 구성되어 있다. PLA 섬유웹을 접지 동판 위에 올려놓고,

차징바는 섬유 표면에서 3 cm 위에 고정하였다. 차징 바에 −20 kV의 전압이 인가되었고, 섬유웹은 컨베이어 벨트를 통해 1 cm/s의 속도로 차징바 밑쪽을 이동하였다. 정전하 부여는 위와 같은 공정을 총 3분 동안 3회 반복하였고, 차징이 끝난 웹은 개별적으로 비닐 백에 넣어 보관하였다.

PLA 섬유웹의 정전하 부여 전후의 표면 포텐셜 측정을 위하여 정전기장 측정기(FMX−004, SIMCO−Ion, U.S.A)를 활용하여 섬유웹 표면에서 25 mm 떨어진 위치에서 25 개의 다른 지점에서의 표면 포텐셜을 측정하여 평균값을 계산하였다.

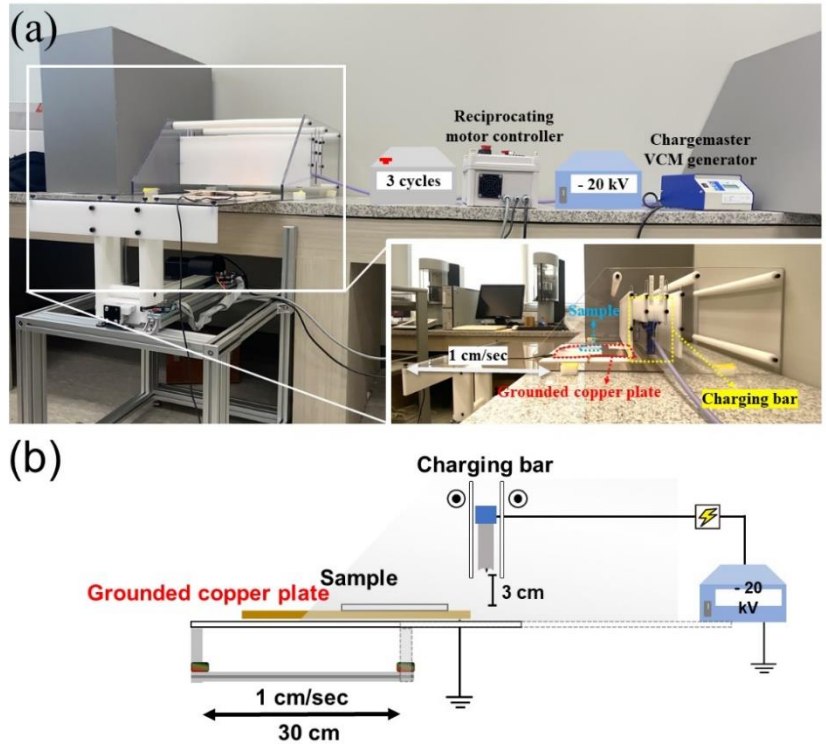

Figure 8. (a) Photograph and (b) schematic illustration of a charging system used in this study.

제 5 절 여과 성능 및 흡착 성능 평가

5.1 입자 여과 성능 평가

PLA 전기방사 웹의 여과 성능을 평가하기 위하여 필터 테스터(TSI 8130, TSI Inc., U.S.A)를 이용하여 NaCl 입자(입자 직경은 count median diameter(CMD) ~ 0.075 μm)에 대한 입자 투과율(%)과 차압(Pa)을 측정하였다. 단위 부피당 입자 질량 농도(mass concentration)은 15 ~ 20 mg/m^{3}로 설정하였고, aerosol neutralizer를 거쳐 평균적인 전하값을 0으로 만들어 분사되었다. 전기방사 웹은 40 cm^{2}의 표면적으로 고정하여 NaCl 입자의 면속도(face velocity)가 5.9 cm/s가 되도록 통과시켰다. 이는 US National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH) 42 CFR Part 84의 테스트 방법(240 cm^{2}의 면적에서 85 L/min의 유량)을 참고하여 면적당 유량을 수정하여 적용한 값이다. 초기 투과율과 차압을 기록하여, 각 필터의 차압 대비 투과율을 나타내는 품질 인자(quality factor)는 식 (3)를 통해 계산하였다.

$$\text{Quality factor } (\text{Pa}^{-1}) = \frac{-\ln(\%\ penetration\ /\ 100\%)}{pressure\ \ drop\ \ (Pa)} \qquad (3)$$

5.2 정적 유량 가스 흡착 성능

정적 SO_2 흡착 성능 평가를 위하여 Figure 9와 같은 실험 장비를 구축하였다. 5 cm × 5 cm로 자른 섬유웹을 10 L의 테들러백(Supelco, U.S.A)에 넣고 밀봉한 후 안의 공기를 다 제거하였다. 이후 mass flow controller(VIC-D210, MKP Co., Korea)를 이용하여 터들러백에 1 L의 N_2 가스(99.99%)와 50 mL의 SO_2 가스(1.00%)를 넣어 테들러백 내의 SO_2 농도를 434 ppm으로 설정하였다. 흡착 반응이 평형에 도달할 때까지 24시간 동안 섬유웹을 테들러백 내에 충분히 두었고, 이후 photoacoustic multi-gas system(INNOVA 1412i, LumaSense Technologies, Denmark)을 통해 테들러백 내의 SO_2 농도를

측정하였다. 최소 4번의 농도를 측정하여 평균값을 계산하였다.

5.3 동적 유량 가스 흡착 성능

동적 SO_2 흡착 성능 평가를 위하여 섬유웹을 내부 직경 7.13 cm, 표면적 40 cm^2인 원통형의 홀더에 고정한 후 25 ℃, 상대습도 50%의 환경에서 특정농도의 SO_2 가스에 노출하였다(Figure 10). 다양한 ZIF-8 결합 방법을 통한 섬유웹 평가에서는 SO_2 농도를 50 ppm으로, 이중 기능 섬유웹 평가에서는 SO_2 농도를 5 ppm으로 설정하였다. SO_2 가스는 5 L/min의 유량으로 섬유웹을 통과하였으며, photoacoustic multi-gas monitoring system을 통해 방출되는 SO_2 농도를 측정하였다.

방출되는 SO_2 농도가 초기 농도 대비 20%에 도달하는 때를 파과 시간(breakthrough time)으로 정의하였고, 방출되는 SO_2 농도가 초기 농도에 도달하는 때를 포화 시간(saturation time)으로 정의하였다. 포화 시간까지의 SO_2 흡착량을 동적 SO_2 흡착량(Q_d)으로 정의하여 식 (4)를 통해 계산하였다.

$$Q_d = \frac{r}{Vp}\left(C_0T - \int_0^T C dt\right) \quad (4)$$

Q_d (mmol): SO_2 총 흡착량
r (mL/min): 유량
V (=22.4 mL/mmol): 부피-몰 환산 계수
p (=106 ppm-1): 농도 환산 계수
C_0 (ppm): 초기에 공급되는 SO_2 농도
C (ppm): 측정되는 SO_2 농도

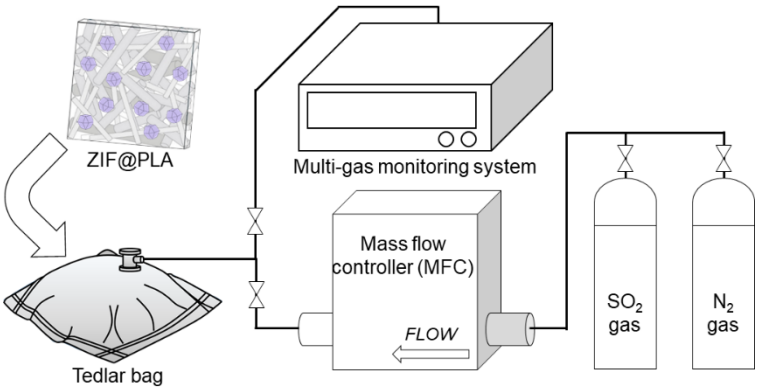

Figure 9. Experimental setup for evaluation of SO_2 static adsorption performance.

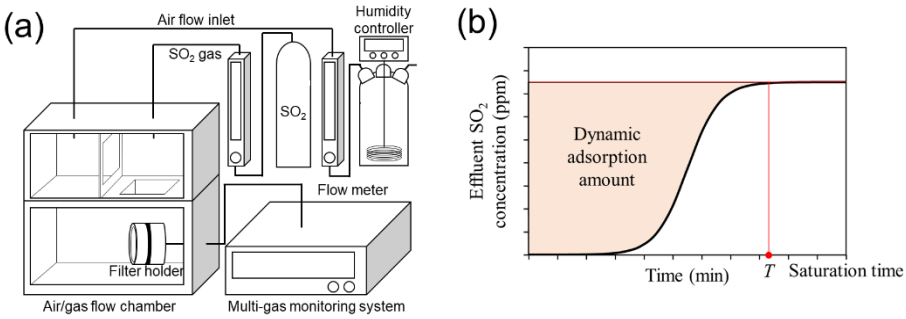

Figure 10. (a) Experimental setup for SO_2 dynamic adsorption test. (b) Effluent SO_2 concentration versus time in dynamic adsorption test with performance indicators, including saturation time (T), dynamic adsorption amount (Q_d), Q_d is calculated by integrating the shaded area using eq 3.

제 6 절 3D 모델링

ZIF-8 결합 섬유웹의 3D 미세구조를 Xμ-CT(X-Radia 510 Versa, Zeiss, Germany)를 활용하여 물질의 초기 내부 구조를 비파괴 3D 시각화한 X-ray computed tomography를 얻어 분석하였다. X-ray는 50 kV의 전압에서 1500 μm의 범위에 조사되었다. 2D 이미지 1000개 가량을 재구성하여 복셀 사이즈가 1.5 μm × 1.5 μm × 1.5 μm가 되는 3D 이미지를 획득하였다. Dragonfly Pro software(Object Research Systems, Canada)를 활용하여 이미지를 구조화하였다. 3D 이미지 구조화 방법을 Figure 11에 나타냈다.

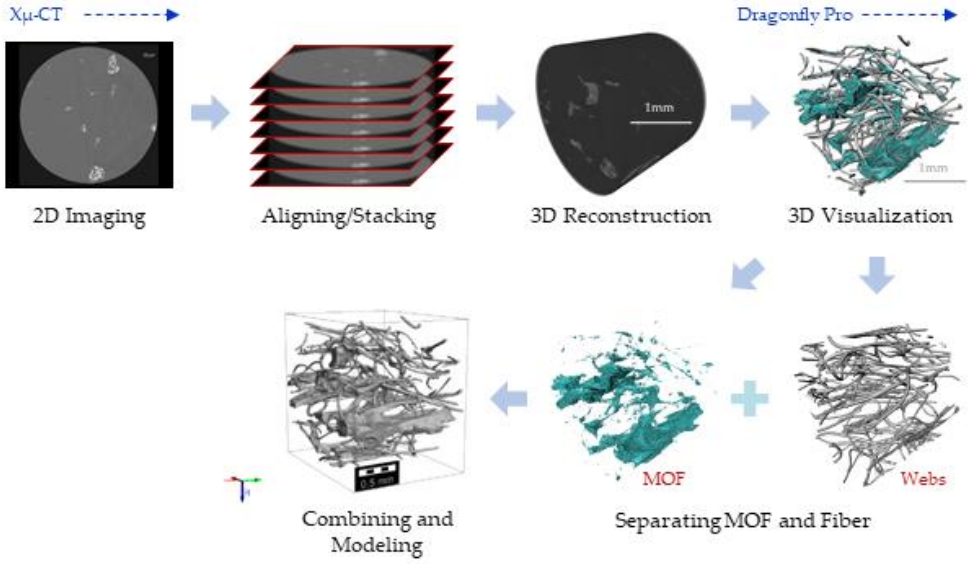

Figure 11. Workflow to analytical characterizations from 2D images to 3D constructions

제 3 장 결과 및 고찰

본 연구는 크게 두 범주로 진행되었다(Figure 12). 첫 번째 단계로 PP carded web에 다양한 공정방법으로 ZIF-8을 적용하여 효과적인 섬유결합 방법을 조사하고 SO_2 가스에 대한 흡착성능을 비교하였다. 이 결과를 바탕으로 가스 흡착에 영향을 주는 ZIF-8의 섬유상 적재 특성을 파악하여, 두 번째 단계로 생분해성이 있는 PLA 섬유웹을 직접 제작하여 그 표면에 ZIF-8을 성장시키고 나노입자와 산성가스에 대하여 동시에 여과성능이 있는 이중 기능성 복합필터를 개발하였다.

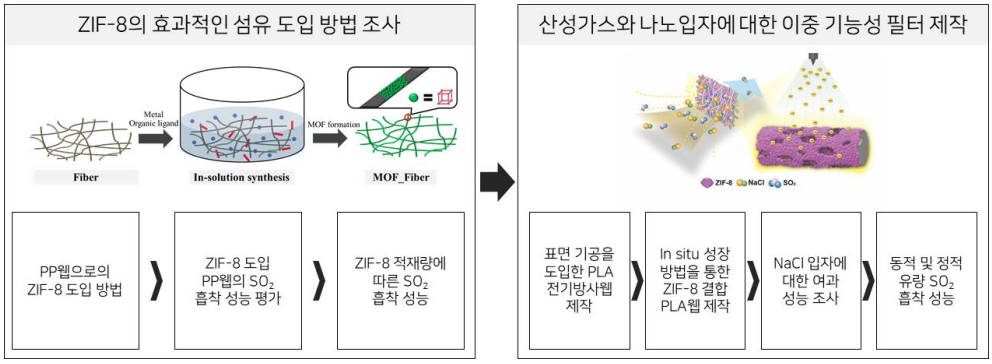

Figure 12. Schematic illustration of the study workflow including two stages of results.

제 1 절 MOF-섬유 결합 방법에 따른 흡착 성능

1.1 도입 방법에 따른 ZIF-8 적재 효율

산성 가스인 SO_2의 효율적인 제거를 위한 MOFs 도입 섬유상 필터를 제작하기 위하여 서로 다른 네 가지의 제작 공정이 수행되었다; (1) ZIF-8 분산 용액에서 초음파 처리(sonication, SON), (2) ZIF-8 분산 용액을 전기 스프레이(electro-spray, ESP), (3) ZIF-8 전구체를 활용한 layer-by-layer 방법(layer-by-layer deposition, LBL), (4) sol-gel 방법을 통한 도입 방법(sol-gel impregnation, SG). 모든 처리 방법에서 폴리프로필렌 섬유웹은 ZIF-8을 결합하기 전에 O_2 플라즈마 처리를 먼저 수행하였는데, 이는 섬유 표면에 ether group이나 carbonyl group과 같은 반응성이 높은 작용기를 부여하여 화학적인 반응성을 증가시키기 위함이다[8]. 연구에 사용된 폴리프로필렌 섬유웹의 물리적 특성은 Table 3에 나타냈다.

ZIF-8 결합을 위한 다양한 공정의 효율성을 비교하기 위하여, ZIF-8의 적재 효율을 계산하여 Figure 13에 나타내었다. 적재 효율은 각 도입 방법에서 사용된 ZIF-8 또는 전구체의 질량 대비 섬유웹에 최종적으로 도입된 ZIF-8의 질량에 대한 비율이다(식 1).

Sonication과 electro-spray과 같이 ZIF-8 입자가 섬유웹 표면에 물리적으로 부착되는 방법은 도입 공정에서 많은 양의 입자가 탈락하므로 적재 효율이 10% 미만으로 상당히 작게 나타났다. 이에 반해, sol-gel 방법(SG)에서는 ZIF-8 결정의 합성이 섬유 표면에서 직접 발생하므로 다른 방법에 비해 훨씬 높은 적재 효율을 나타냈다. Figure 13을 살펴보면, SG 방법에서의 적재 효율은 전구체의 양에 비례하여 증가하였다. 이러한 결과를 통해 전구체를 통한 ZIF-8 결정 합성법이 MOFs 결정을 섬유에 안정적으로 도입하기 위해 효율적인 방법임을 도출하였다.

한편, layer-by-layer 방법(LBL)도 전구체 용액을 활용하여 ZIF-8 입자의 결합이 이루어지는데, SG 방법에 비해 낮은 적재 효율을 나타냈다. LBL 방법은 세 단계의 연속적인 침지 과정이 수행되는데, 첫 번째 전구체 용액에 침지하고, 증류수로 헹군 후에 두 번째 전구체 용액에 침지하는 과정이 수행된다. 이때, 전구체가 붙어 있는 섬유웹을

헹구는 과정에서 결합력이 높지 않은 전구체의 상당량이 섬유로부터 탈락하며, 전체적으로 ZIF-8 합성 반응이 저하되었다. SG 방법을 제외한 모든 도입 방법에서 일관적으로 20% 미만의 적재 효율이 나타났으며, add-on ratio는 도입된 ZIF-8의 양에 직접적인 연관이 있음을 확인하였다.

ZIF-8 결합 섬유웹의 morphology는 전자 주사 현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 통해 확인하였으며, Figure 14에 나타내었다. SEM을 통해 섬유웹의 구조적인 특성을 확인하였을 때, 도입 방법을 달리 하는 것이 섬유웹의 구조에 영향을 미치는 정도가 크지 않으며, 모든 섬유웹에서 비슷한 구조를 발견할 수 있었다. 도입 공정이 대부분 용액 침지 또는 전기 스프레이 분사로 구성되어 있음에도, 도입 후에 눈에 띄는 구조적인 변화가 발견되지 않았다.

Table 3. Characteristics of polypropylene carded web.

	Carded web for ZIF-8 treatment
Material	Polypropylene(PP)
Basis weight (g/m^2)	58.1 (±2.7)
Thickness (mm)	0.63 (±0.05)
Porosity (%)	90.3
Mean fiber diameter (μm)	19.7 (±1.9)

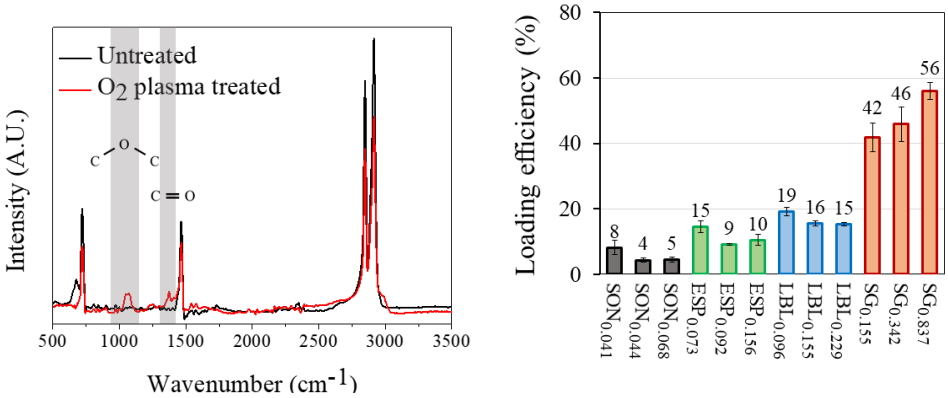

Figure 13. (a) FTIR spectroscopy of polypropylene web before (black line) and after (red line) O_2 plasma treatment. (b) Loading efficiency of ZIF-8 to the fibers.

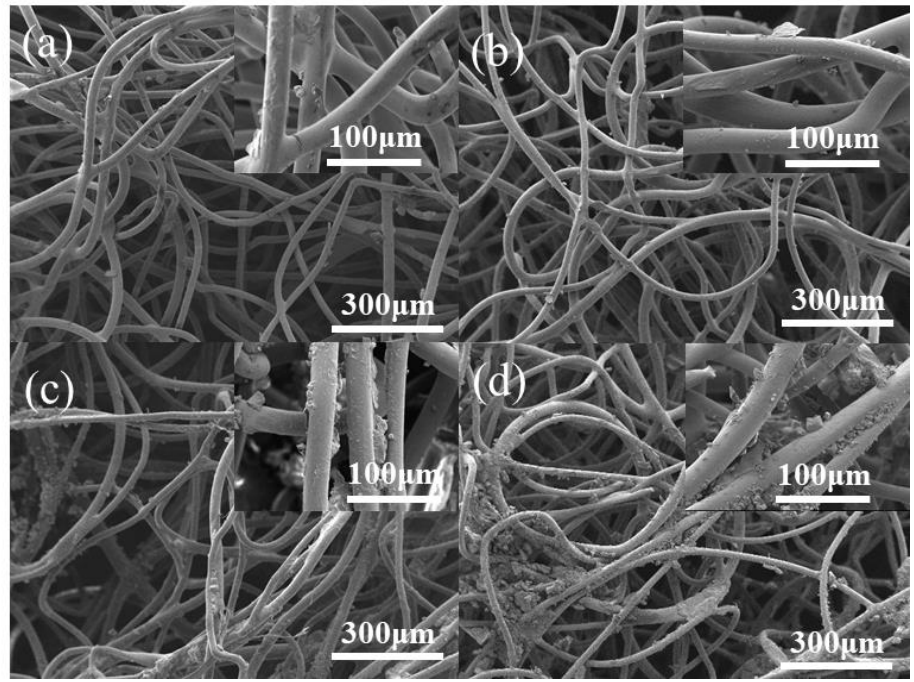

Figure 14. Scanning electron microscopy (SEM) image of ZIF-8 loaded webs for different fabrication methods; (a) sonication (SON), (b) electro-spray (ESP), (c) layer-by-layer deposition (LBL), (d) sol-gel impregnation (SG).

1.2 ZIF-8이 적용된 PP 웹의 SO_2 흡착 성능

다양한 방법으로 제작된 ZIF-8 적용 PP 웹의 SO_2 흡착 성능 및 효율성을 Figure 15에 나타냈다. 테스트를 하는 챔버의 SO_2 초기 농도는 50 ppm이며, 시간에 따른 SO_2 농도를 측정하였다. 파과 농도(breakthrough concentration)가 10 ppm에 도달하거나 초과할 때를 파과 시간(breakthrough time, t_b)이라 하였고, 방출 농도가 50 ppm에 도달할 때를 포화 시간(saturation point, t_s)으로 정하였다. 포화 시간까지의 총 가스 흡착량(Q_d)를 식 (3)을 통해 계산하였다. Figure 15에서 볼 수 있듯, 파과 시간과 포화 시간은 섬유웹에 로딩된 ZIF-8의 양에 절대적으로 비례하였다. 총 SO_2 흡착량인 Q_d 또한 마찬가지로 ZIF-8 적재량이 많을수록 이에 비례하여 크게 나타났다.

ZIF-8 g당 포화 시간까지의 총 SO_2 흡착량을 계산하여 g당 흡착 효율(adsorption capacity)을 계산하였다. 본 실험 조건에서 흡착 효율은 SG > LBL > ESP > SON의 순서로 높게 나타났으며, SG 방법을 활용한 ZIF-8 도입이 ZIF-8의 활성 자리와 기공을 활용하는 데에 있어 가장 효과적이라고 볼 수 있다. $SG_{0.155}$, $SG_{0.342}$, 그리고 $SG_{0.837}$의 총 SO_2 흡착량은 각각 0.085 mmol, 0.157 mmol, 그리고 0.341 mmol이며, 다른 방법에 비하여 높은 값을 나타냈다. 주목할 점은 ZIF-8 g당 흡착 효율이 섬유웹에 도입된 ZIF-8의 적재 질량이 증가함에 따라 근소하게 감소하는 경향을 나타낸다는 것이다. 이를 통해 일정 표면적의 섬유에 총 ZIF-8의 적재량이 증가할수록 SO_2 가스의 최대 흡착량은 증가할지라도, ZIF-8 g당 가스 흡착량은 제한이 있을 것으로 볼 수 있다. 이에 대하여는 다음 절에서 좀 더 구체적인 조사를 수행하였다.

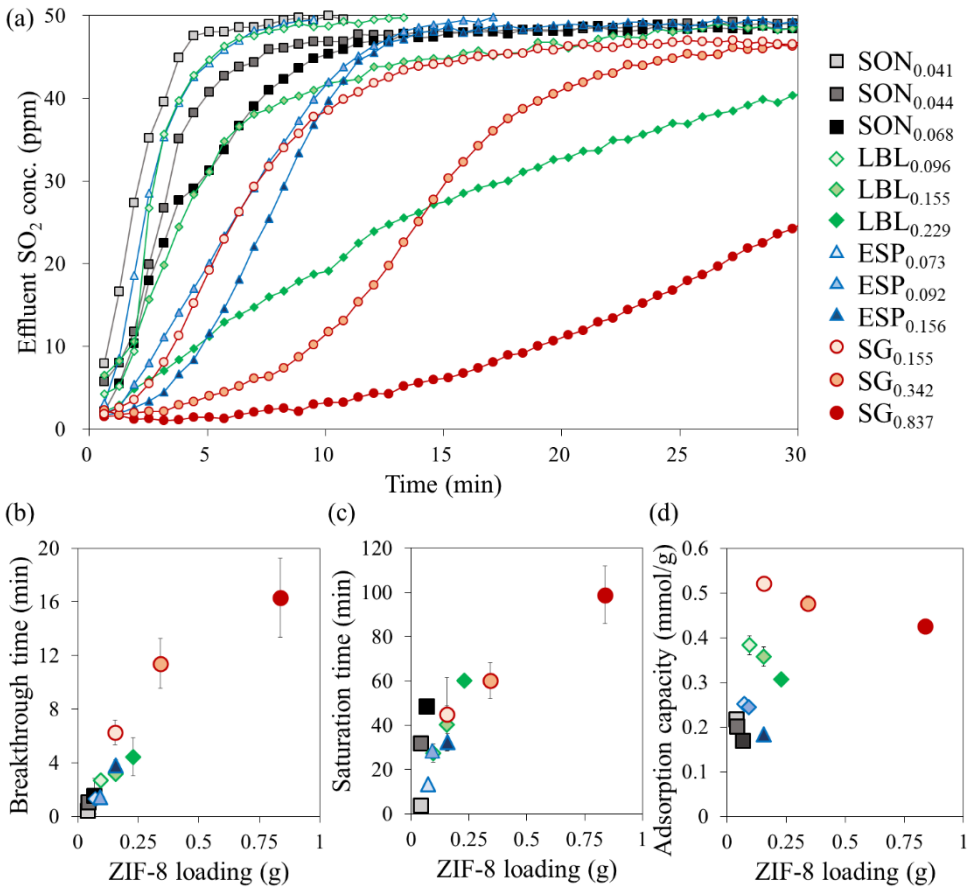

Figure 15. SO_2 adsorption characteristics of ZIF−8 loaded webs. (a) Effluent concentration of SO_2 with time. (b) Breakthrough time and (c) saturation time as a function of ZIF−8 loading for different fabrication methods. (d) Adsorption capacity as a function of ZIF−8 loading. All plots follow the same legend on the upper right side.

1.3 Sol-gel 방법으로 제작한 ZIF-8 도입 PP 섬유에서 적재량이 SO_2 가스 흡착에 미치는 영향

SG 방법을 사용하여 ZIF-8을 PP 섬유웹에 도입하였을 때, ZIF-8의 적재량에 따른 흡착 성능 추이를 추가적으로 조사하였다. Figure 16과 Table 4은 다양한 ZIF-8 적재량을 갖는 섬유웹의 SEM 이미지와 energy dispersive spectroscopy(EDS)를 통한 원소 분석에 관한 결과이다. Figure 17을 살펴보면, 최대의 SO_2 흡착 성능을 나타내는 최적의 ZIF-8 적재량이 존재함을 알 수 있다. 파과 시간(t_b)과 포화 시간(t_s)은 모두 적재량이 0.837g($SG_{0.837}$)일 때 16.3분과 98.8분으로 최댓값을 나타냈으며, 여기서 적재량이 더 증가할수록 흡착 성능은 저하되었다. 더욱이, ZIF-8 g당 흡착 효율은 ZIF-8 적재량이 증가할수록 점차 감소하는 경향을 나타냈다.

선행 연구에서 Zn와 서로 다른 두 개의 링커를 기반으로 한 MOF의 SO_2 흡착 성능은 약 5 mmol/g(12 mL/g)이었고[19], 활성탄의 흡착 성능은 대략 20 mg/g(7 mL/g)이었다[77]. 본 연구에서 제작된 ZIF-8 결합 섬유웹의 흡착 성능은 대략 6.7 mL/g이었다. 이와 같은 성능차가 발생한 이유는 대부분의 선행 연구들이 흡착 물질 입자 자체의 흡착 성능을 살펴보면서, 입자 자체일 때와 섬유에 결합해 있을 때의 충전 밀도(packing density) 차이가 발생하기 때문이다. 본 연구에서의 ZIF-8 결합 섬유웹은 가스 필터로의 적용을 고려하고 있기 때문에, 낮은 차압 형성을 중요한 목표 항목으로 설정하였으며, 이러한 점 때문에 ZIF-8 입자의 충전 밀도를 제한하게 되었다. 가스 흡착 효율은 MOF 표면의 활성 자리 또는 기공이 효율적으로 활용되는지 여부에 영향을 받는다. 따라서, ZIF-8 적재량이 많아짐에 따라 흡착 성능이 저하되는 것은 ZIF-8 입자 간 응집 현상으로 인해 내부 기공 또는 흡착 자리로의 접근성이 제한되었기 때문으로 생각된다.

Figure 16에서 ZIF-8 입자들은 적재량이 많은 $SG_{1.364}$와 $SG_{1.853}$에서 응집 현상이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 국지적인 응집 현상은 자유로운 공기 흐름에 방해가 되며, SO_2 입자가 ZIF-8 입자로 접근하는 것을 제한하게 된다[52, 78, 79]. ZIF-8 적재량이 많은 섬유웹에서 공기 흐름이 제한되는 것은 Figure 17에서 나타낸 것처럼 차압이 소폭 증가하는 것으로부터 확인할 수 있다. ZIF-8 결합

섬유웹을 Xμ-CT를 통해 관찰한 결과, ZIF-8 입자의 국지적인 응집 현상의 경향성을 관찰하였다(Figure 18). $SG_{1.853}$과 같이 ZIF-8 적재량이 많을 때는 ZIF-8 입자 군집이 형성되어 있는 모습을 관찰할 수 있었으며, 이는 ZIF-8의 표면과 기공의 충분한 사용을 제한하게 된다. ZIF-8 입자 간의 결합 세기가 입자와 섬유 간의 결합에 비하여 강하기 때문에, ZIF-8 결정이 합성되는 과정에서 응집 현상이 발생하였다. 이와 같은 결과는 오히려 ZIF-8 결합 섬유웹의 적재량이 낮을 때 공기 흐름을 더욱 효과적으로 분배하고, 결국 ZIF-8의 표면과 기공을 SO_2 흡착에 효율적으로 활용할 수 있음을 시사한다. 이와 반대로, 적재량이 많을 때는 공기 흐름이 응집된 부분 근처에서 제한되며, 이는 ZIF-8의 표면과 군집 내부의 ZIF-8을 충분하게 사용할 수 없게 만들어 흡착 성능이 저하된다.

ZIF-8에서 SO_2 가스의 화학적 흡착을 확인하기 위하여 ZIF-8 결합 섬유웹의 SO_2 가스 흡착 전후의 표면 화학 결합 변화를 fourier transform infrared(FTIR) spectroscopy로 비교하여 Figure 19에 나타냈다. FTIR 결과에서 확인할 수 있듯 $SG_{0.837}$의 SO_2 흡착 전의 스펙트럼은 다른 선행 연구에서의 ZIF-8과 폴리프로필렌의 피크와 유사하게 나타났다[30, 65]. ZIF-8이 SO_2 가스를 습도가 높은 환경에서 흡착할 때, SO_2의 산화 반응이 발생하여 H_2SO_3나 H_2SO_4와 같은 화합물이 발생한다. 이와 같은 산성 화학종은 Zn-N 결합을 분해하며, 2-mIm을 양성자화(protonation)시켜 bisulfate나 bisulfite와 같은 화합물을 생산한다. ZIF-8의 SO_2 가스 흡착은 이와 같은 일련의 과정에 따라서 결합의 특성에 변화가 생기고, 이를 FTIR을 통해 확인할 수 있었다. SO_2 흡착 후에 FTIR에서 다음과 같은 피크를 확인할 수 있다. 700 ~ 990 cm^{-1}은 zinc sulfide의 산화 반응에 의한 것이며[80], 1134 cm^{-1}은 zinc sulfate heptahydrate crystals의 (bi)sulfate 그룹의 진동에 의한 것이고[32], 865, 916, 1041 cm^{-1}은 zinc sulfite dehydrate의 (bi)sulfite 그룹 때문이다[30]. 2200 cm^{-1}과 3600 cm^{-1}의 넓은 피크는 각각 수소 결합에서 N-H stretch, O-H stretch에 의한 것이다[30].

결론적으로, FTIR 분석을 통해 SO_2 가스가 ZIF-8의 다양한 흡착 자리에 흡착될 때 화학적 반응이 일어난다는 것을 알 수 있다. 다만, ZIF-8의 섬유로의 결합 방법에 따라 ZIF-8 적재 효율에 차이가

있으며, ZIF-8 적재량이 많을수록 흡착 성능이 향상됨을 파과 시간, 포화 시간, 그리고 흡착 효율을 통해 확인할 수 있었다. 적재 효율이 가장 높은 sol-gel 방법(SG)을 통해 다양한 적재량을 가진 ZIF-8 결합 섬유웹을 제작한 결과 최대의 SO_2 흡착 성능을 갖게 하는 ZIF-8 적재량이 존재하였으며, 이보다 많은 ZIF-8 적재량에서는 ZIF-8 입자 간 응집 현상으로 인해 ZIF-8의 흡착 자리 및 기공의 충분한 사용이 저하되어 흡착 성능이 저하됨을 확인하였다. 따라서 ZIF-8 입자 간 응집을 최소화하며 흡착 성능을 극대화할 수 있는 방안의 모색이 필요하다.

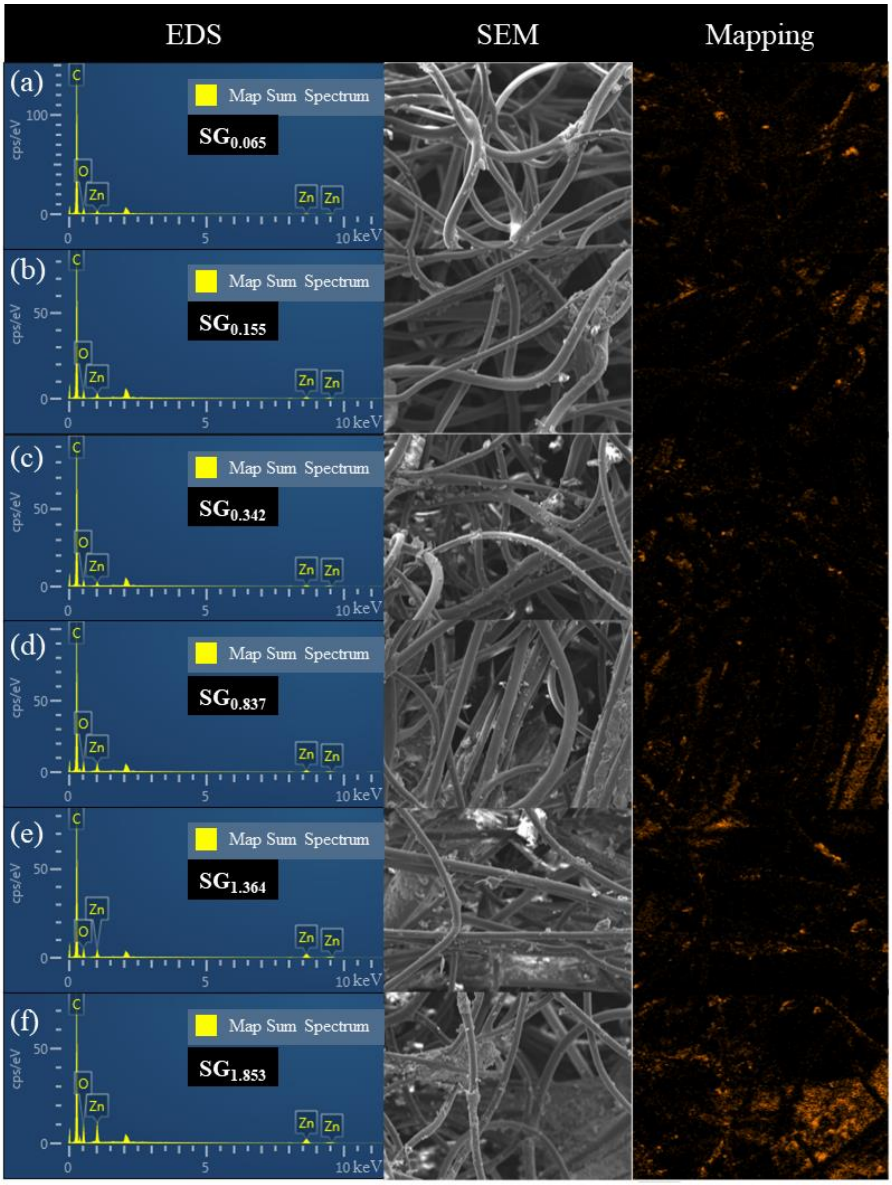

Figure 16. SEM-EDS with quantitative analysis results of ZIF-8 web manufactured by the sol-gel impregnation method. The EDS spectra are shown on the left, the SEM images in the middle, and the EDS mappings on the right. (a) $SG_{0.065}$, (b) $SG_{0.155}$, (c) $SG_{0.342}$, (d) $SG_{0.837}$, (e) $SG_{1.364}$, (f) $SG_{1.853}$.

Table 4. EDS analysis for sol-gel treated ZIF-8 web.

	Weight %			Atomic %		
	C	O	Zn	C	O	Zn
$SG_{0.065}$	88.33	10.12	1.54	91.81	7.90	0.29
$SG_{0.155}$	87.62	10.33	2.05	91.51	8.10	0.39
$SG_{0.342}$	85.37	12.20	2.43	89.88	9.65	0.47
$SG_{0.837}$	82.45	13.83	3.73	88.17	11.10	0.73
$SG_{1.364}$	79.89	14.48	5.63	86.22	12.87	0.91
$SG_{1.853}$	75.51	17.45	7.04	83.99	14.58	1.44

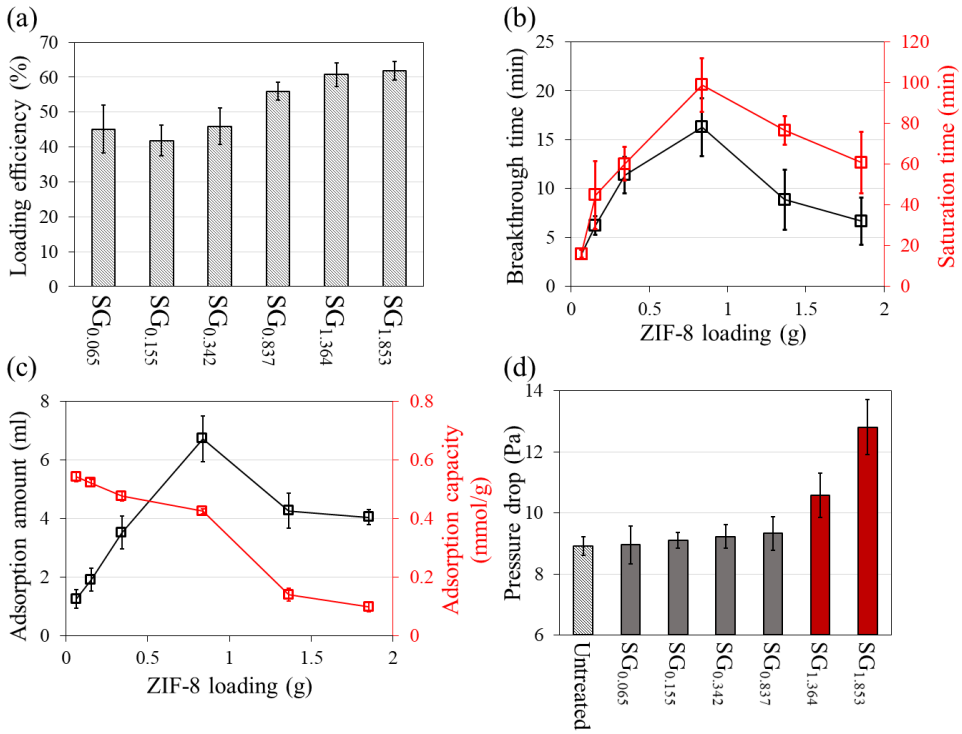

Figure 17. SO_2 adsorption capabilities with varied ZIF−8 loadings. (a) Loading efficiency for varied treatments. (b) breakthrough time and saturation point. (c) Total adsorption amount and adsorption capacity per unit mass loading. (d) Pressure drop at 2.09 cm/s.

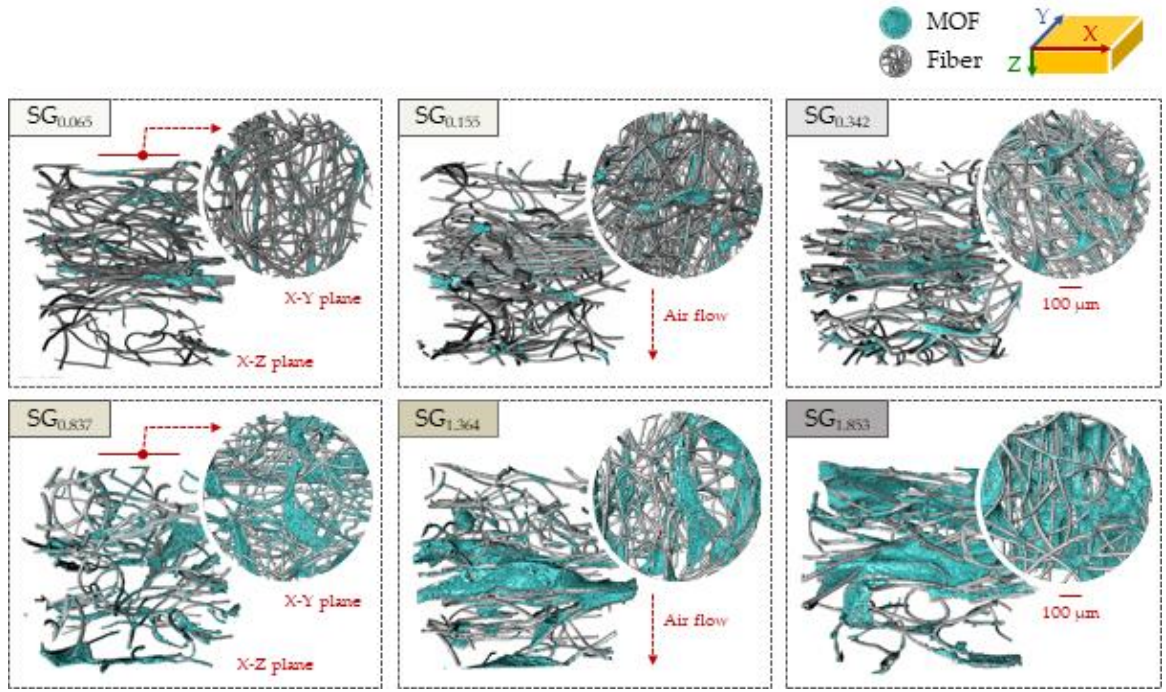

Figure 18. Xμ-CT images of ZIF-8 loaded webs, showing the aggregation of ZIF-8 at the higher mass loadings.

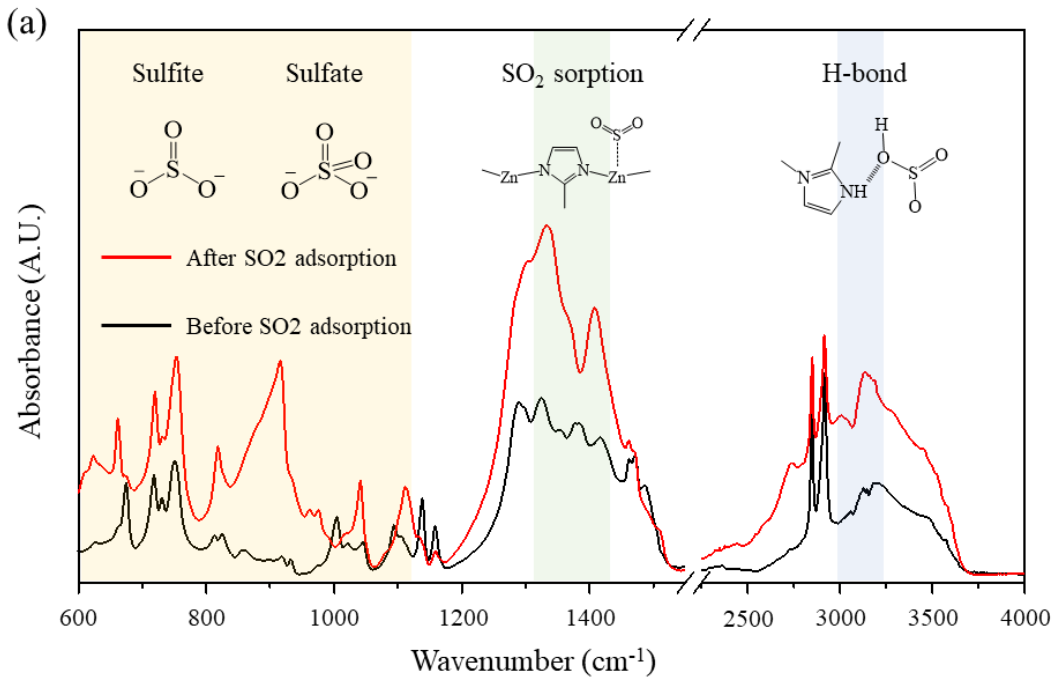

Figure 19. Chemical reactions between ZIF−8 and SO_2 gases. FTIR spectra in 600−1550 cm^{-1} and 2400−4000 cm^{-1} for $SG_{0.837}$ before SO_2 exposure (black) and after SO_2 adsorption (red).

제 2 절 ZIF-8의 in situ 성장법을 통한 PLA 섬유로의 적용 및 입자/가스에 대한 이중 기능성 응용

2.1 환경습도에 따른 PLA 전기방사웹의 형태적 변화

낮은 기공도를 갖는 고밀도의 필터는 차압이 증가하는 대신 높은 물리적 여과 효율을 얻을 수 있다. 나노 섬유는 미세먼지를 포집할 수 있는 넓은 표면적을 제공해 주지만, 일반적으로 작은 기공 크기를 갖는 촘촘한 섬유웹을 형성하게 되어 상대적으로 차압이 높을 수 있다. 반면 직경이 수 내지 수십 마이크로미터 정도의 섬유로 웹을 제작하면 기공의 크기를 비교적 크게 할 수 있어 차압을 낮출 수 있다[47, 60, 81]. 따라서 차압을 낮추기 위한 필터 설계를 위해 섬유 한 가닥의 평균 직경이 약 14.3μm로 마이크로 스케일의 섬유웹을 제작하였다. 제작된 전기방사 섬유웹은 직경이 1μm 미만인 초미세 섬유(평균 직경 약 608nm) 또한 섬유웹에 소량 존재하였다.

직경이 큰 섬유의 상대적으로 낮은 표면적을 보완하기 위하여, PLA 섬유를 전기 방사할 때 주변 환경의 습도를 조절하면서 vapor induced phase separation(VIPS) 메커니즘을 통해 PLA 섬유 표면에 기공을 형성하였다[48, 49]. 소수성의 고분자가 상대습도 85 ± 5%의 고습도 환경에서 전기 방사될 때, 수증기는 비용매(nonsolvent)로써 작용하여 고체화가 덜 진행된 고분자에 갇히게 된다. 이러한 현상은 굳어진 고분자에서 용매가 풍부한 곳과 고분자가 많은 곳 사이에 수증기에 의한 유도 상분리를 발생시킨다. 갇혀있는 비용매인 수증기는 굳은 섬유에서 증발 정도에 차이를 일으켜, 이를 통해 섬유 표면에 기공이 형성된다. 상대습도 35±5%의 저습도 환경에서는 적은 양의 수증기만이 방사 중인 고분자 내에 갇히게 되며 결국, 섬유 표면에 적은 수의 기공이 형성된다(Figure 20)[49, 50].

Figure 21과 같이 적은 양의 표면 기공을 갖는 PLA 섬유웹(PLA-NP)과 많은 양의 표면 기공을 갖는 PLA 섬유웹(PLA-P)의 섬유 직경은 유사하게 나타났으며, PLA-P의 크기 분포가 아주 약간 더 넓은 범위에서 나타났다. PLA-NP와 PLA-P의 중량은 21.7 g/m^{2}가 되도록 유사한 값으로 조절하였다. 기공도(%)는 PLA-P가 91.8%로 PLA-NP의 85.5%보다 높게 나타났으며, 이는 표면에 형성된 기공이

섬유웹의 전체 기공도에 영향을 미쳤다고 볼 수 있다. PLA-NP와 PLA-P의 기공 크기에 대한 분포는 Figure 21에 나타냈다. 본 연구에서 제작한 PLA 섬유웹의 나노 에어로졸에 대한 물리적 여과 효율을 비교하기 위하여 물리적 특성이 유사한 상용화된 폴리프로필렌 스펀본드(PP SB) 웹을 구비하였으며, 물리적 특성은 Table 5에 정리하였다.

Table 5. Characteristics of polypropylene spunbond web.

	Spunbond web for evaluation of filtration performance
Material	Polypropylene(PP)
Basis weight (g/m^2)	24.0 (±1.8)
Thickness (mm)	0.14 (±0.02)
Porosity (%)	89.7
Mean fiber diameter (μm)	20 (±1.6)

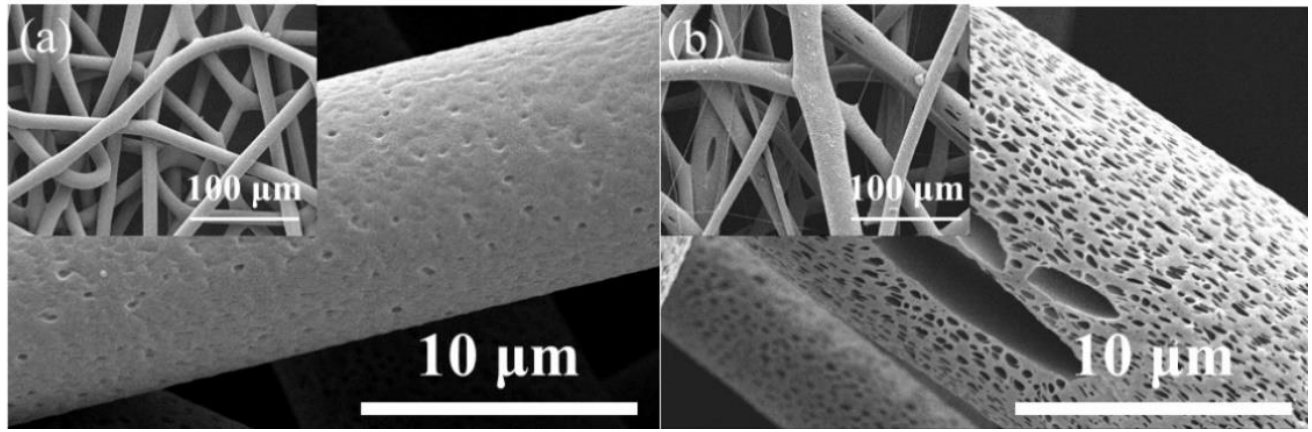

Figure 20. SEM images of electrospun fibers for (a) PLA-NP and (b) PLA-P fibers.

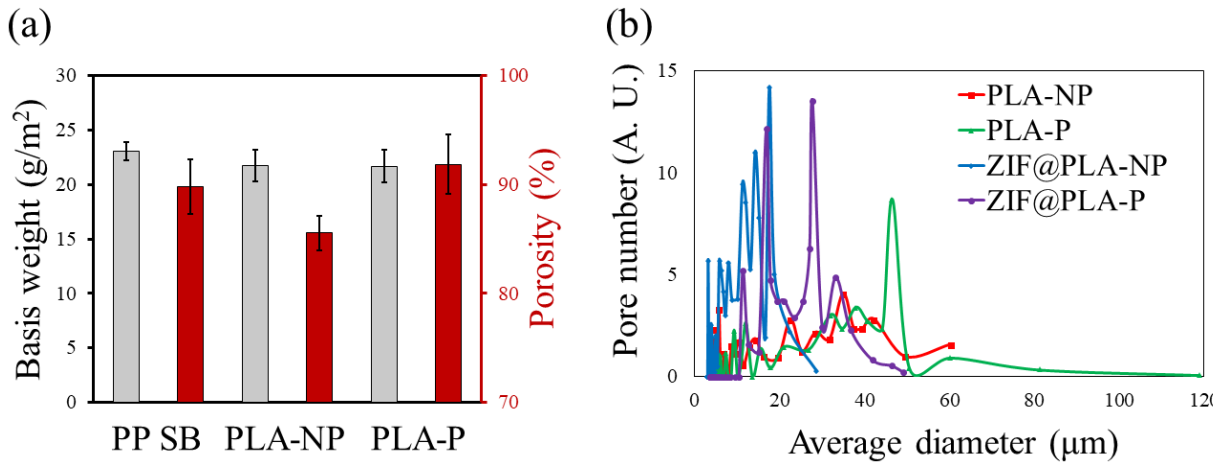

Figure 21. (a) Basis weight and porosity of PP SB, PLA-NP, and PLA-P. (b) Overall pore size distribution of PLA webs and ZIF@PLA webs.

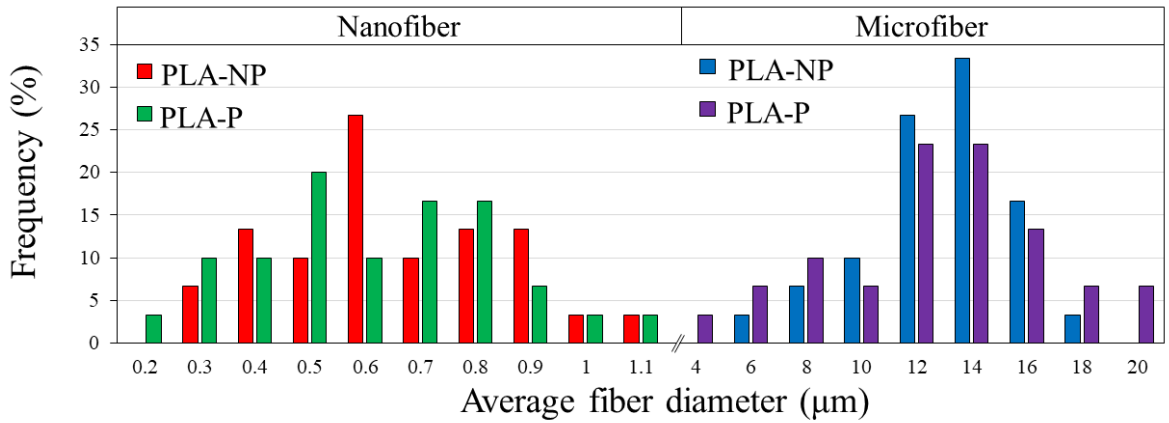

Figure 22. Fiber diameter distribution of PLA-NP and PLA-P with submicron (red and green) and microscale (blue and purple) fibers.

2.2 In situ 성장 방법을 통한 ZIF@PLA 섬유웹 제작

Figure 23에서 보듯, in situ 성장 방법을 통해 ZIF-8 결정층이 PLA 섬유 표면에 밀도 있고 균일하게 형성되었음을 확인할 수 있다. PLA-NP와는 다르게, PLA-P는 ZIF-8 결정 형성 후에도 섬유 표면 기공이 유지되고 있다. PLA 섬유웹의 ZIF-8 결정 성장 전후에 따른 X-ray 회절 분석 결과를 FIgure 24에 나타냈다. PLA 섬유의 회절 패턴은 18° 와 28° 에서 강한 피크를 나타내는데, 이는 각각 PLA 결정의 (200/110) 결정면과 (213) 결정면에 대응되는 값이다[82, 83]. ZIF-8을 성장시킨 PLA 섬유웹(ZIF@PLA)의 5.2° 와 9.8° 에서의 강한 피크는 ZIF-8 결정의 (011) 결정면과 (002) 결정면에 대응되는 값이며[63], 이를 통해 PLA 섬유에 ZIF-8 결정이 존재함을 알 수 있다. ZIF-8 결정을 성장시킨 PLA 섬유웹의 표면 기공을 확대해서 본 결과 ZIF-8이 큰 크기의 표면 기공 내에도 성장했으며, 이로 인해 ZIF@PLA-P에서의 섬유 표면 기공의 크기가 ZIF-8을 성장시키기 전인 PLA-P에 비하여 감소했다. 이러한 결과는 PLA 섬유에 존재하는 표면 기공이 섬유의 전체적인 표면적을 증가시킬 뿐 아니라 가스 흡착 성능과 연관된 ZIF-8의 적재량에도 영향을 미쳤다고 볼 수 있다.

PLA 섬유웹에서 표면 기공의 유무에 따라 ZIF-8의 섬유 무게 대비 적재량(%) 변화를 열 중량 분석(thermal gravimetric analysis, TGA)을 통해 계산하였다. 표면 기공의 유무와는 관계없이, ZIF@PLA에서는 크게 두 단계의 중량 손실이 나타났다. 300 ~ 400 ℃의 중량 손실은 PLA의 열분해에 기인한 것이며, 500 ~ 600 ℃의 중량 손실은 ZIF-8의 분해에 의한 것이다[84, 85]. ZIF-8을 성장시키지 않은 PLA 섬유웹의 경우는 300 ~ 400 ℃에서만 분해가 나타났으며, 잔여 중량은 0.8% 정도였다. 이를 통해 PLA 분해가 300 ~ 400℃에서 발생한 후, ZIF@PLA-P와 ZIF@PLA-NP의 ZIF-8에 대한 중량 비율은 각각 11.5%, 9.9% 정도임을 알 수 있다. 즉, TGA 분석 결과를 통해 ZIF@PLA-P가 ZIF@PLA-NP에 비하여 ZIF-8 적재량이 더 많다는 것을 확인할 수 있다.

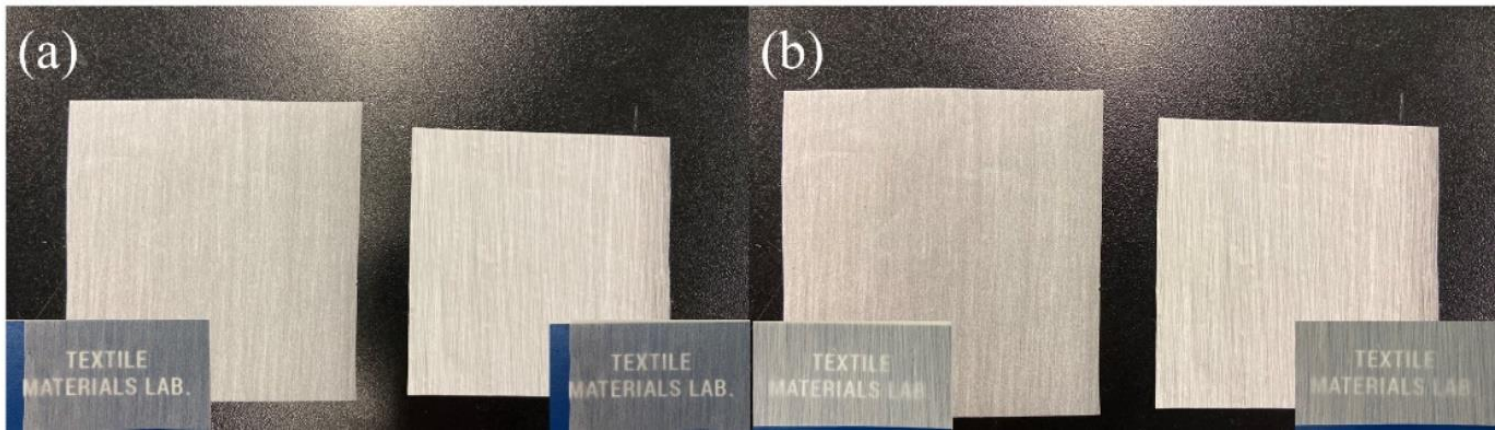

Figure 22. Photographs of PLA webs and ZIF-8 grown PLA webs. (a) PLA-NP (left) and ZIF@PLA-NP (right), (b) PLA-P (left) and ZIF@PLA-P (right), respectively. Inserted photos show the webs laid on a text-printed blue paper to demonstrate the extent of transparency of the webs.

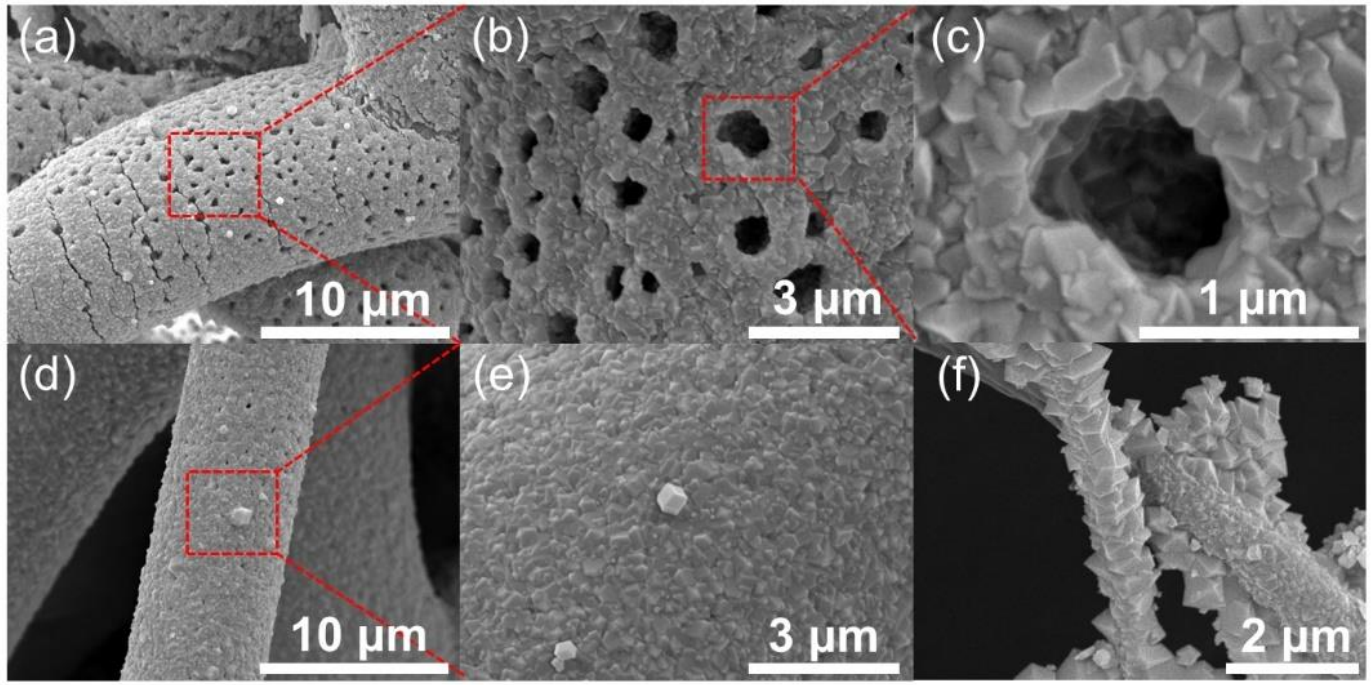

Figure 23. SEM images of (a−c) ZIF@PLA−P, (d−e) ZIF@PLA−NP, and (f) submicron−sized fiber with ZIF−8.

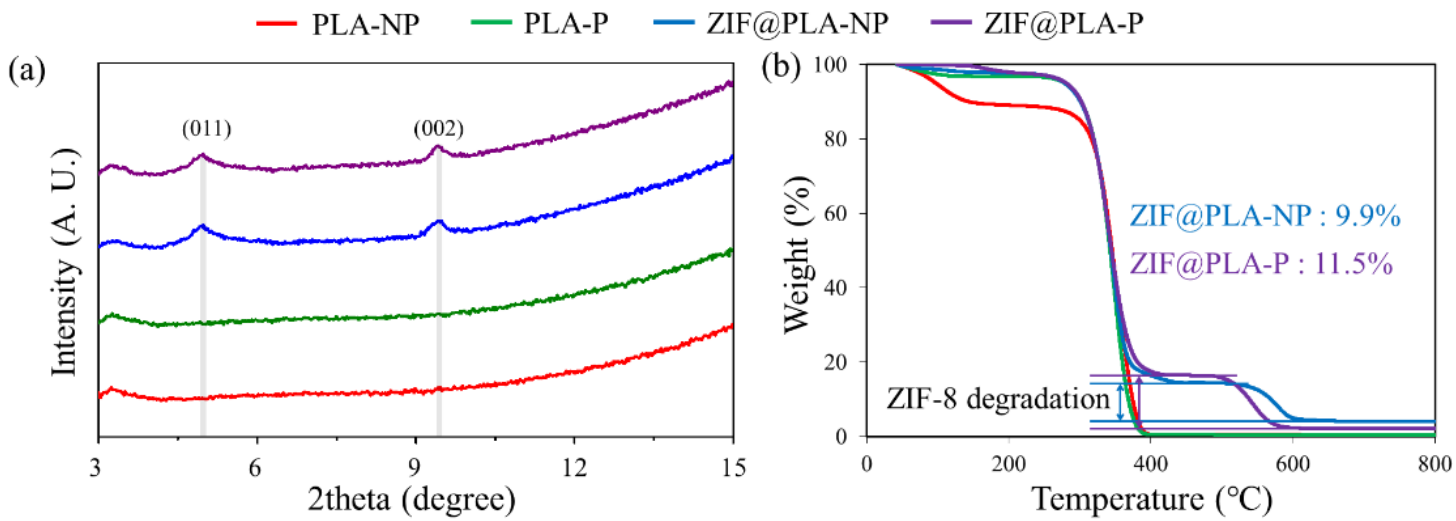

Figure 24. (a) X-ray diffraction (XRD) pattern, (b) thermogravimetric analysis (TGA) curve for PLA webs with and without ZIF-8.

2.3 NaCl 입자에 대한 여과 성능

PP spunbond(PP SB)와 PLA 전기방사웹, ZIF@PLA 전기방사웹의 염화나트륨 입자(count median diameter, 75 nm)에 대한 초기 여과 효율을 비교하였다. 전기방사로 제작된 섬유웹의 경우 일반적으로 전기방사 과정에서 정전하가 자체적으로 부여된다. 다만, ZIF-8 결합 섬유웹의 경우 전기방사 웹의 전하가 ZIF-8 성장을 위한 용액 처리 과정에서 대부분 소실된다. 따라서, 실험에 활용되는 모든 섬유웹의 정전기적 상태를 동일하게 설정하기 위하여 모든 섬유웹을 99.9%의 isopropanol에 침지하여 전하를 제거하였다. 이렇게 정전하를 제거한 섬유웹의 여과 효율을 물리적 여과효율(mechanical filtration efficiency, MFE)라고 보았다. 차징 공정으로 전하가 부여된 웹의 입자 여과 성능은 MFE와 정전기적 여과 효율(electrostatic filtration efficiency, EFE)이 동시에 작용하므로, 정전기력에 의한 여과효율(EFE)는 정전하 부여 웹의 총 여과 효율에서 MFE를 뺀 값으로 계산하였다.

여과 성능 분석 결과를 Figure 25에 나타냈다. 모든 전하 제거 웹의 경우 MFE가 10% 미만으로 작은 값을 나타냈다. 비교를 위하여 구성된 PP SB의 MFE는 대략 5.7% 정도로 가장 낮았다. 표면 기공이 있는 PLA-P의 MFE는 표면 기공이 거의 없는 PLA-NP보다 크게 나타났다. 섬유상 ZIF-8 결정 성장은 MFE를 증진시키는 데에는 영향이 없었다. 다만, ZIF-8 성장 PLA 섬유웹의 경우 ZIF-8 성장으로 인해 섬유웹의 전체적인 기공도가 감소하여 차압이 소폭 증가하였다. 따라서, 전하가 제거된 ZIF-8 성장 PLA 섬유웹의 품질 인자(quality factor)가 전하가 제거된 PLA 섬유웹에 비하여 낮게 나타났다.

여과 효율은 섬유웹에 정전하가 부여되었을 때 대폭 상승하였다. 모든 섬유웹의 여과 효율이 차징 공정 후에 상당히 증가하였는데, ZIF@PLA 섬유웹의 EFE 비율(ZIF@PLA-NP: 33%, ZIF@PLA-P: 35%)이 PLA 섬유웹의 EFE비율(PLA-NP: 26%, PLA-P: 25%)에 비하여 크게 나타났다. ZIF@PLA 섬유웹의 높은 EFE는 섬유웹의 소수성이 증진되어 정전하의 유지력이 향상되었고, ZIF-8의 전도성 극성 작용기들이 정전하 부여 공정에 따른 정전하 보유량을 증가시키기 때문이다. ZIF-8을 PM 필터에 적용한 선행 연구에서 ZIF-8의 극성 작용기와 높은 제타 포텐셜이 PM의 정전기적 인력에 의한 포집을

촉진한다고 설명한다[27, 86, 87]. 본 연구에서 ZIF-8에 내재된 전하는 ZIF-8을 PLA 섬유에 성장시키기 위한 용액 처리 과정 중 대부분 제거된다. 하지만, 정전하 부여 공정 중 ZIF-8의 극성 작용기들이 전하를 더 잘 끌어당기는 역할을 하여 섬유웹에 고전하의 정전기를 형성하였다[54, 88].

ZIF-8의 전하 보유 능력을 평가하기 위하여 섬유웹의 정전하 부여 전후 표면 포텐셜(surface potential)을 측정하였다(Figure 26). 섬유웹의 특성상 표면 전하는 상당히 큰 편차를 나타내며 무작위로 존재하기 때문에, 25개의 서로 다른 지점을 측정하여 평균값으로 비교하였다. 표면 포텐셜 값의 큰 범위와는 무관하게, 전하 제거 섬유웹에 비하여 전하 부여 섬유웹에서 큰 표면 포텐셜 값을 측정할 수 있었다. 따라서, 섬유상 ZIF-8 성장이 전하 부여 공정 중 전하 보유를 촉진시키고, 결과적으로 EFE 향상으로 이어졌을 것이다. ZIF-8 적재량이 더 큰 ZIF@PLA-P가 ZIF@PLA-NP에 비하여 EFE가 소폭 크게 나타났다. 전하 부여 공정이 차압 증가 없이 여과 효율만 증가시키므로, 전하 부여 섬유웹의 품질 인자가 큰 폭으로 증가하였다. 결과적으로 PLA 섬유웹에 표면 기공 도입 및 ZIF-8 결정 성장과 같은 처리가 particulate matter(PM) 여과 필터로의 적용에 유리하게 작용했다.

Figure 27에서 나타낸 것처럼, 몇몇 표면 기공은 크기가 3 ~ 5 μm 정도로 염화나트륨 나노 입자를 기공 내부에 포집하는 것이 가능하였다. 20 mg의 염화나트륨 입자를 전하 부여 PLA-P 섬유웹에 로딩시켰을 때, 미세 염화나트륨 입자들이 표면 기공 내부에 포집되어 있음을 확인할 수 있으며, 이를 통해 섬유 표면 기공이 미세 입자의 포집 장소로 작용하였음을 알 수 있다. 이때, 초미세 섬유도 염화나트륨 나노 입자를 포집하는 데 유효한 역할을 하였으며, 고체 입자가 나노섬유에 포집되면서 dendrite 형태를 형성하였다.

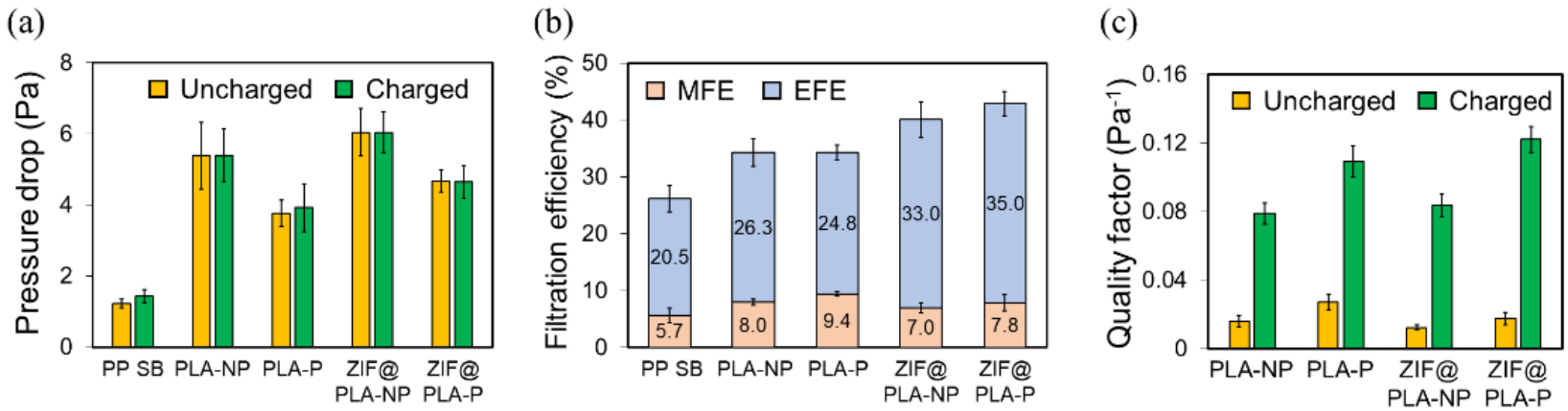

Figure 25. (a) Pressure drop and (b) filtration efficiency of PP SB, PLA webs, and ZIF−8 grown PLA webs. (c) Calculated quality factor of PLA webs and ZIF−8 grown webs.

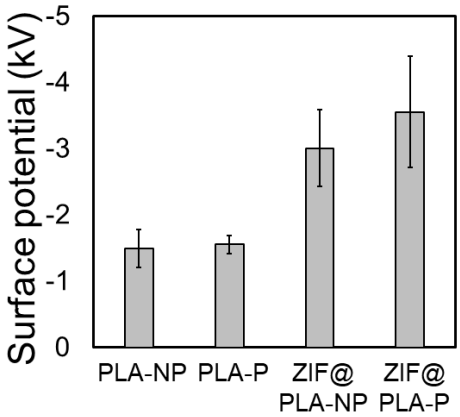

Figure 26. Average surface potential of each charged PLA web.

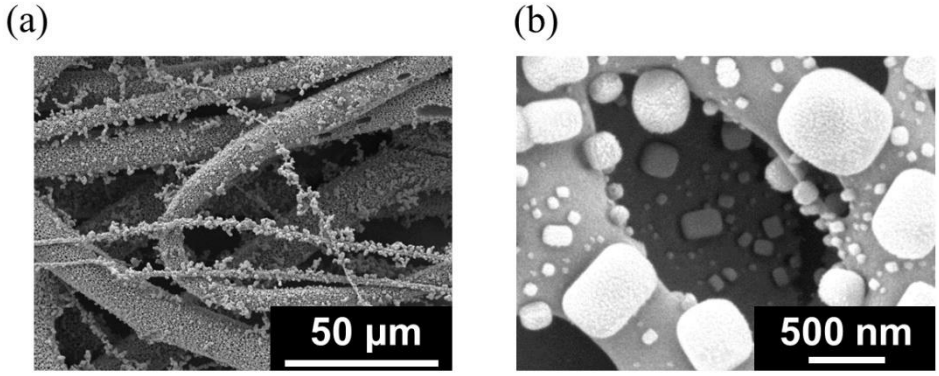

Figure 27. SEM images of PLA−P after NaCl loading of 20 mg.

2.4 SO_2 가스 흡착 성능

PP SB와 PLA-NP, PLA-P의 잔류 SO_2 농도는 각각 429 ppm(SO_2 흡착량: 0.2 × 10^{-3} mmol), 429 ppm(SO_2 흡착량: 0.2 × 10^{-3} mmol), 그리고 430 ppm(SO_2 흡착량은 0.2 × 10^{-3} mmol)으로, ZIF-8이 없는 섬유웹에는 SO_2가 거의 흡착되지 않았다. 이에 반해 ZIF-8 성장 웹의 SO_2 정적 흡착량(Q_s)은 PLA 섬유웹에 비하여 약 34배 높았으며, ZIF@PLA-NP와 ZIF@PLA-P의 정적 흡착량은 각각 6.5 × 10^{-3} mmol, 7.4 × 10^{-3} mmol이었다. ZIF@PLA-P의 ZIF-8 적재량이 ZIF@PLA-NP보다 많기 때문에 흡착량 또한 더 크게 나타났다. ZIF-8의 반응성이 높은 흡착 자리(adsorption sites)가 효과적으로 활용되었는지 평가하기 위하여 섬유웹의 ZIF-8 단위 질량 당 정적 흡착량으로 정의되는 정적 흡착 성능(C_s)을 조사하였다.

섬유 표면에서 ZIF-8의 고르지 못한 응집 현상은 ZIF-8의 반응성 높은 흡착 자리 및 기공의 충분한 사용을 방해하게 되어 흡착 성능이 저하로 이어질 수 있다. Figure 28에서 정적 흡착 성능은 ZIF@PLA-NP와 ZIF@PLA-P에서 유사하게 나타났으며, 이를 통해 표면 기공의 유무와는 상관없이 ZIF-8이 고르게 분포해 있다고 볼 수 있다. 또한, 표면 기공이 있는 섬유웹에서 더 높은 정적 흡착량이 나타난 것은 더 많은 ZIF-8 적재량에 기인한 결과로 보인다. ZIF@PLA-NP와 ZIF@PLA-P의 정적 흡착량과 정적 흡착 성능은 필터 웹에 정전하 부여 공정이 수행되었을 때 증진되었는데, 섬유웹에 부여된 정전하가 ZIF-8 섬유웹의 음전하와 상대적으로 양전하를 나타내는 황 원자 사이의 정전기적 인력 또는 SO_2 분자의 유도 분극화 현상에 의한 SO_2-섬유웹 간 인력을 촉진하기 때문으로 보인다[79, 89].

동적 유량 형성 조건에서 SO_2 가스 흡착 성능은 질소 혼합 가스를 포함한 5 ppm의 SO_2 가스를 5 L/min의 유량으로 전하가 부여된 ZIF@PLA-P를 통과한 후 방출되는 흡착 후의 농도를 측정함으로써 평가하였다. 서울과 같은 도시 지역의 일반적인 SO_2 농도는 약 0.3 ppb이고 본 실험에서 설계한 5 ppm의 SO_2 농도는 정상적인 환경에 비하여는 훨씬 높게 설정되었다. 동적 유량 흡착 평가에서 얻은 SO_2 흡착량에 대한 실험 설정 및 계산 방법은 Figure 10에 나타냈다. 시간에 따른 배출 가스 농도에 대한 곡선은 일반적인 흡착 곡선 모양을

나타냈으며, ZIF@PLA-P를 여러 겹으로 구성하였을 때 더 높은 흡착량을 나타냈다(Figure 29).

한 겹의 ZIF@PLA-P에 대한 동적 SO_2 흡착량(Q_d)과 동적 SO_2 흡착 성능(C_d)은 각각 4.2 × 10^{-3} mmol과 169 × 10^{-3} mmol/g이며, 이는 정적 흡착 성능의 47% 수준이었다. 동적 유량 형성 조건에서는 기체 분자가 ZIF-8의 반응성이 높은 흡착 자리 또는 기공과 완전히 상호작용할 수 있는 시간이 제한적이며 섬유웹 사이의 비교적 큰 open pore를 통해 흘러갈 수 있기 때문에 정적 상태에 비해 흡착 성능이 상대적으로 낮은 값을 나타냈다. 이때 ZIF@PLA-P 겹 수를 증가시키면 기체 분자가 ZIF-8 반응성 부위에 여러 번에 걸쳐 접근할 수 있어 동적 흡착량 및 동적 흡착 성능 모두 향상되었다. 4겹 구조의 경우, 동적 흡착량이 정적 흡착량의 약 61.2%로 상당한 증가 폭을 나타냈다. 4겹 구조의 경우 한 겹 구조에 비하여 약 4배 더 높은 차압을 가지므로 기체 분자가 ZIF-8의 여러 층을 통과해야 할 뿐만 아니라 SO_2 분자의 필터 내 체류 시간이 길어지게 된다. 결과적으로 동적 유량 상태에서 더 높은 가스 흡착 효율을 달성하려면 다층으로 겹 수를 구성하는 것이 바람직하다.

ZIF-8이나 다른 MOF를 가스 흡착재로 적용하는 연구는 기존에 되어 왔지만, 입자와 가스에 대한 효과적인 여과재로 적용하는 선행 연구는 실제 동적 유량 상태에서의 활용성을 고려하지 않거나, 가스 흡착과 입자 여과 메커니즘을 고려하지 않고 단순한 평가 위주의 조사로 미흡한 점이 많았다. 본 연구에서는 입자와 가스 여과 성능을 동시에 갖는 이중 기능성 여과재 개발에 있어 ZIF-8의 효과적인 적재방법과 공정을 고려하였고, 필터로써의 활용성을 고려한 분석방법을 고안하여 성능 평가를 수행함으로써 실질적으로 의미 있는 결과를 도출하였다는 점에서 의의가 있다. 도출된 결과로부터, ZIF-8이 나노 에어로졸 및 SO_2 가스 모두에 대해 효과적인 포집·흡착 물질로써 활용될 수 있고 차징 후처리 공정을 통해 여과 성능이 향상되었음을 알 수 있다. 본 연구를 통해 ZIF-8 처리 섬유 구조체의 미세 입자 및 유해 가스상 물질이 있는 환경에서 이중 기능 보호구로의 응용을 위한 기초적이며 실용적인 정보를 제시하였다.

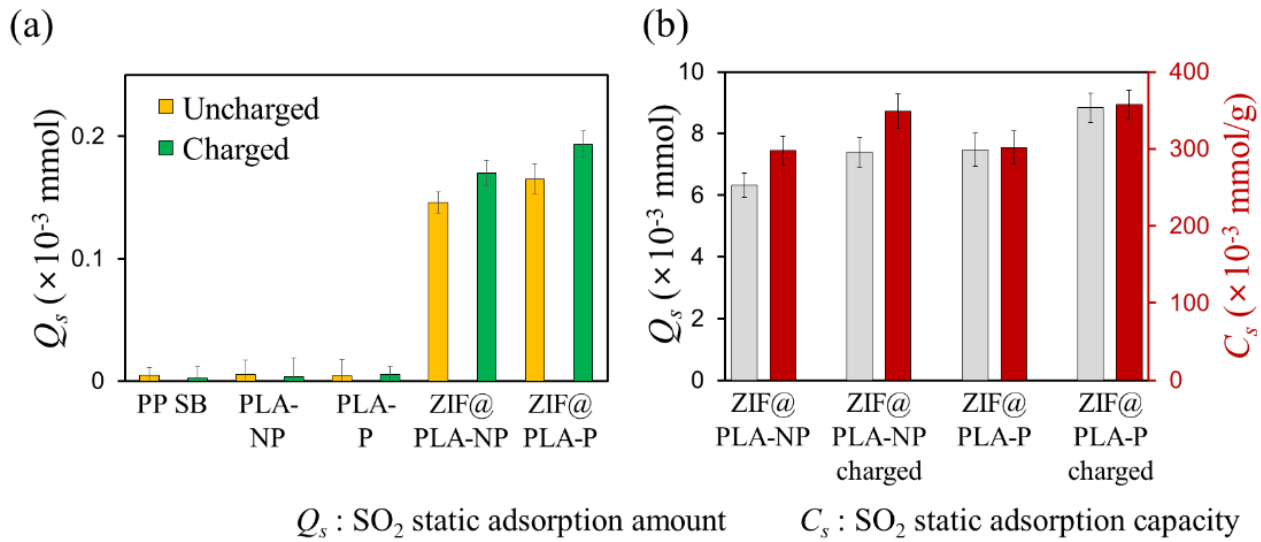

Figure 28. SO_2 static adsorption performance of PLA webs and ZIF−8 grown PLA webs. (a) SO_2 static adsorption amount of all samples. (b) SO_2 static adsorption amount and SO_2 static adsorption capacity of ZIF@PLA webs.

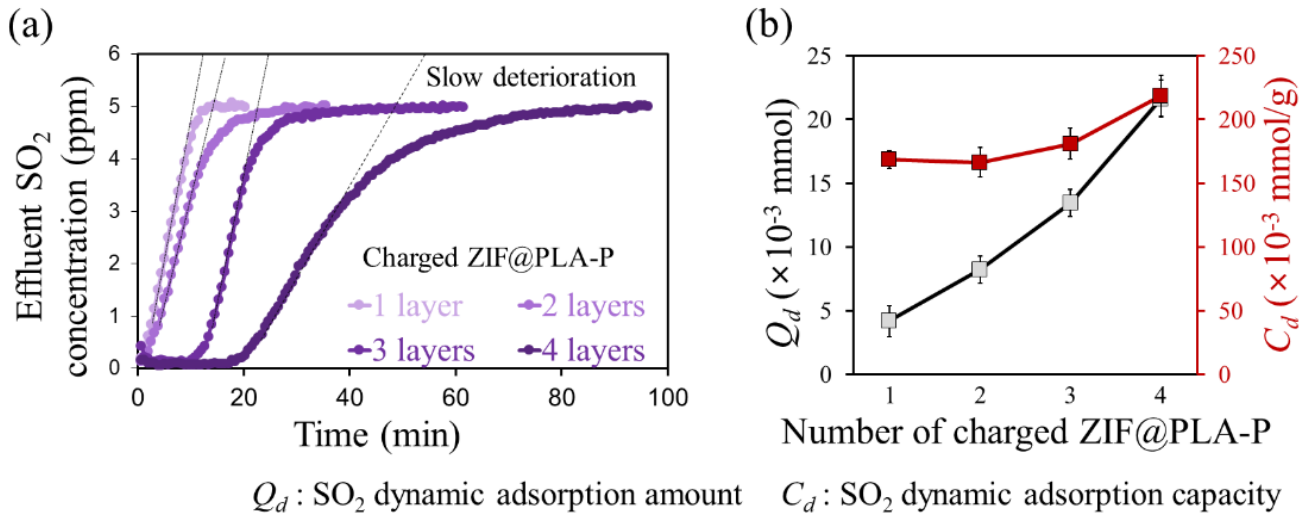

Figure 29. SO_2 dynamic adsorption characteristics of charged ZIF@PLA−P. (a) Effluent concentration of SO_2 with time. (b) SO_2 dynamic adsorption performance of multilayer construction of ZIF@PLA−P.

제 4 장 결 론

본 연구는 ZIF-8을 다양한 공정으로 섬유웹에 도입하여 SO_2 가스에 대한 흡착 성능 조사를 통해 가스 필터 제작의 최적 조건을 파악하고자 하였다. 또한, 정전하 부여에 따른 ZIF-8 섬유의 전하 보유 능력 및 나노 에어로졸 및 SO_2 가스의 여과 능력 변화를 살펴보았으며, 최종적으로 차압을 완화시킨 이중 기능성 여과재를 개발하였다.

첫 번째 단계로 PP carded web에 다양한 공정방법으로 ZIF-8을 적용하고 효과적인 섬유 도입 방법을 SO_2 가스 흡착 성능 비교를 통해 확인하였다. 초음파 처리, 전기 스프레이, layer-by-layer deposition, 그리고 sol-gel impregnation의 공정으로 ZIF-8을 섬유에 도입하였다. 이 중, sol-gel impregnation 방법이 가장 높은 ZIF-8 적재 효율을 나타냈으며, SO_2 가스에 대해 최대 흡착 효율을 나타내는 최적의 ZIF-8 적재량이 존재함을 확인하였다. ZIF-8 적재량이 증가함에 따라 ZIF-8 입자 간 응집 현상이 발생함을 μX-CT 이미지 분석을 통해 확인하였고, 이는 공기 흐름을 제한하여 결과적으로 기체 입자의 ZIF-8 내부 기공 및 흡착 자리로의 접근성을 저하시켰다. 따라서, 섬유상 ZIF-8 입자의 균일한 분포가 흡착 성능에 유리할 것이라는 결론을 도출하였다.

두 번째 단계로 PLA 전기방사웹에 ZIF-8을 성장시키고 염화나트륨 나노 에어로졸과 산성 가스에 대해 동시에 보호 성능이 있는 이중 기능성 복합 필터를 제작하였다. 특히, PLA 섬유 표면에 기공을 만들어 섬유웹의 비표면적을 증가시켜 여과재로써의 효율성을 높이고자 하였다. 균일한 ZIF-8 결정층을 PLA 섬유 표면에 in situ 성장 방법을 통해 형성하였고, 표면 기공이 있는 PLA 섬유에서 표면적이 증가함에 따라 ZIF-8 적재량 또한 증가하였다.

정전하 부여 공정 중 ZIF-8 결정은 전하 보유 능력을 향상시켜, 정전기적 여과 효율이 증가하였다. ZIF-8 결합 PLA 섬유웹은 정적 유량 및 동적 유량 상태에서 의미 있는 SO_2 가스 흡착 성능을 보였다. 정적 유량 상태에서는 흡착량이 절대적인 ZIF-8 적재량에 영향을 받았다. 동적 유량 상태에서는 SO_2 가스의 효율적인 흡착을 위하여 기체 입자의 필터 내 체류 시간 및 ZIF-8의 흡착 자리와 기공으로의 접근성이 중요하게 작용하였다. 전하 부여 공정은 나노 에어로졸과 SO_2

가스에 대해 여과·흡착 성능을 향상시켰다.

본 연구는 섬유에 ZIF-8을 도입하기 위한 다양한 공정을 조사하여, 각 공정에 따른 적재 효율, 흡착 성능의 차이를 분석하고 가스 흡착재로의 활용에 적합한 가공조건을 파악했다는 점에서 선행 연구와 차별성이 있다. 또한 가스 흡착재로의 활용을 고려한 성능 평가를 수행함으로써 실용적으로도 의미 있는 결과를 도출하였다. 본 연구는 MOFs를 적용한 섬유 복합체를 필터로 응용할 때 보호 성능의 극대화를 위한 설계 조건에 대한 기초적이며 실용적인 정보를 제공하였다는 점에서 학문적 의의가 있다.

참고 문헌

[1] Li, Y.; Guo, Y.; Zhu, T.; Ding, S., Adsorption and desorption of SO_2, NO and chlorobenzene on activated carbon. Journal of Environmental Sciences 2016, 43, 128-135.

[2] Zhang, Y.; Zhang, Y.; Wang, X.; Yu, J.; Ding, B., Ultrahigh Metal-Organic Framework Loading and Flexible Nanofibrous Membranes for Efficient CO2 Capture with Long-Term, Ultrastable Recyclability. ACS Applied Materials & Interfaces 2018, 10, 34802-34810.

[3] An, J.; Rosi, N. L., Tuning MOF CO2 adsorption properties via cation exchange. Journal of the American Chemical Society 2010, 132, 5578-5579.

[4] Yu, J.; Mu, C.; Yan, B.; Qin, X.; Shen, C.; Xue, H.; Pang, H., Nanoparticle/MOF composites: preparations and applications. Materials Horizons 2017, 4, 557-569.

[5] Marchesini, S.; McGilvery, C. M.; Bailey, J.; Petit, C., Template-free synthesis of highly porous boron nitride: insights into pore network design and impact on gas sorption. ACS nano 2017, 11, 10003-10011.

[6] Song, G.; Zhu, X.; Chen, R.; Liao, Q.; Ding, Y.-D.; Chen, L., An investigation of CO2 adsorption kinetics on porous magnesium oxide. Chemical Engineering Journal 2016, 283, 175-183.

[7] Zhang, K.; Ren, S.; Yang, X.; Hou, Y.; Wu, W.; Bao, Y., Efficient absorption of low-concentration SO2 in simulated flue gas by functional deep eutectic solvents based on imidazole and its derivatives. Chemical Engineering Journal 2017, 327, 128-134.

[8] Barton, H. F.; Davis, A. K.; Parsons, G. N., The effect of surface hydroxylation on MOF formation on ALD metal oxides: MOF-525 on TiO2/polypropylene for catalytic hydrolysis of chemical warfare agent simulants. ACS applied materials & interfaces 2020, 12, 14690-14701.

[9] Su, X.; Bromberg, L.; Martis, V.; Simeon, F.; Huq, A.; Hatton,

T. A., Postsynthetic functionalization of Mg-MOF-74 with tetraethylenepentamine: structural characterization and enhanced CO2 adsorption. ACS applied materials & interfaces 2017, 9, 11299-11306.

[10] Chen, Y.; Zhang, S.; Chen, F.; Cao, S.; Cai, Y.; Li, S.; Ma, H.; Ma, X.; Li, P.; Huang, X., Defect engineering of highly stable lanthanide metal–organic frameworks by particle modulation for coating catalysis. Journal of Materials Chemistry A 2018, 6, 342-348.

[11] Li, Y.-Z.; Wang, G.-D.; Shi, W.-J.; Hou, L.; Wang, Y.-Y.; Zhu, Z., Efficient C2H n Hydrocarbons and VOC Adsorption and Separation in an MOF with Lewis Basic and Acidic Decorated Active Sites. ACS Applied Materials & Interfaces 2020, 12, 41785-41793.

[12] Tian, D.; Song, N.; Zhong, M.; Lu, X.; Wang, C., Bimetallic MOF nanosheets decorated on electrospun nanofibers for high-performance asymmetric supercapacitors. ACS applied materials & interfaces 2019, 12, 1280-1291.

[13] Zhu, Q.; Li, Y.; Wang, W.; Sun, G.; Yan, K.; Wang, D., High Performance HKUST-1@PVA-co-PE/PVA Hybrid Hydrogel with Enhanced Selective Adsorption. Compos. Commun. 2018, 10, 36-40.

[14] Zhang, K.; Huo, Q.; Zhou, Y.-Y.; Wang, H.-H.; Li, G.-P.; Wang, Y.-W.; Wang, Y.-Y., Textiles/Metal–Organic Frameworks Composites as Flexible Air Filters for Efficient Particulate Matter Removal. ACS Applied Materials & Interfaces 2019, 11, 17368-17374.

[15] Jung, S.; Kim, J., Advanced Design of Fiber-Based Particulate Filters: Materials, Morphology, and Construction of Fibrous Assembly. Polymers 2020, 12, 1714.

[16] Dai, Z.; Lee, D. T.; Shi, K.; Wang, S.; Barton, H. F.; Zhu, J.; Yan, J.; Ke, Q.; Parsons, G. N., Fabrication of a Freestanding Metal Organic Framework Predominant Hollow Fiber Mat and Its

Potential Applications in Gas Separation and Catalysis. J. Mater. Chem. A 2020, 8, 3803-3813.

[17] Liu, M.; Cai, N.; Chan, V.; Yu, F., Development and Applications of MOFs Derivative One-Dimensional Nanofibers via Electrospinning: A Mini-Review. Nanomaterials 2019, 9, 1306.

[18] Chen, Y.; Li, S.; Pei, X.; Zhou, J.; Feng, X.; Zhang, S.; Cheng, Y.; Li, H.; Han, R.; Wang, B., A Solvent-Free Hot-Pressing Method for Preparing Metal–Organic-Framework Coatings. Angewandte Chemie International Edition 2016, 55, 3419-3423.

[19] Hungerford, J.; Bhattacharyya, S.; Tumuluri, U.; Nair, S.; Wu, Z.; Walton, K. S., DMOF-1 as a Representative MOF for SO2 Adsorption in Both Humid and Dry Conditions. The Journal of Physical Chemistry C 2018, 122, 23493-23500.

[20] Zhao, R.; Tian, Y.; Li, S.; Ma, T.; Lei, H.; Zhu, G., An electrospun fiber based metal–organic framework composite membrane for fast, continuous, and simultaneous removal of insoluble and soluble contaminants from water. Journal of Materials Chemistry A 2019, 7, 22559-22570.

[21] Lee, D. T.; Zhao, J.; Peterson, G. W.; Parsons, G. N., Catalytic "MOF-Cloth" formed via directed supramolecular assembly of UiO-66-NH2 crystals on atomic layer deposition-coated textiles for rapid degradation of chemical warfare agent simulants. Chemistry of Materials 2017, 29, 4894-4903.

[22] da Silva Pinto, M.; Sierra-Avila, C. A.; Hinestroza, J. P., In Situ Synthesis of a Cu-BTC Metal–Organic Framework (MOF 199) onto Cellulosic Fibrous Substrates: Cotton. Cellulose 2012, 19, 1771-1779.

[23] Stavila, V.; Bhakta, R. K.; Alam, T. M.; Majzoub, E. H.; Allendorf, M. D., Reversible hydrogen storage by NaAlH4 confined within a titanium-functionalized MOF-74 (Mg) nanoreactor. ACS nano 2012, 6, 9807-9817.

[24] Oh, H.; Savchenko, I.; Mavrandonakis, A.; Heine, T.; Hirscher, M., Highly effective hydrogen isotope separation in

nanoporous metal-organic frameworks with open metal sites: direct measurement and theoretical analysis. ACS nano 2014, 8, 761-770.

[25] Wahiduzzaman; K.M.R.; Harp, S.; Neumann, J.; Sultana, Q. N., Processing and Performance of MOF (Metal Organic Framework)-Loaded PAN Nanofibrous Membrane for CO2 Adsorption. Journal of Materials Engineering and Performance 2016, 25, 1276-1283.

[26] Liu, N.; Yao, Y.; Cha, J. J.; McDowell, M. T.; Han, Y.; Cui, Y., Functionalization of Silicon Nanowire Surfaces with Metal-Organic Frameworks. Nano Res. 2012, 5, 109-116.

[27] Zhang, Y.; Yuan, S.; Feng, X.; Li, H.; Zhou, J.; Wang, B., Preparation of Nanofibrous Metal-Organic Framework Filters for Efficient Air Pollution Control. J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 5785-5788.

[28] Wahiduzzaman; K., A.; Stone, J.; Harp, S.; Mujibur, K., Synthesis and Electrospraying of Nanoscale MOF (Metal Organic Framework) for High-Performance CO2 Adsorption Membrane. Nanoscale Research Letters 2017, 12, 6.

[29] Mohammadi, M.; Ameri, M. J.; Sedighi, M., Comparative study of linearized and non-linearized modified Langmuir isotherm models on adsorption of asphaltene onto mineral surfaces. Surface Engineering and Applied Electrochemistry 2012, 48, 234-243.

[30] Elder, A. C.; Bhattacharyya, S.; Nair, S.; Orlando, T. M., Reactive Adsorption of Humid SO2 on Metal-Organic Framework Nanosheets. The Journal of Physical Chemistry C 2018, 122, 10413-10422.

[31] Aceituno Melgar, V. M.; Kwon, H. T.; Kim, J., Direct spraying approach for synthesis of ZIF-7 membranes by electrospray deposition. Journal of Membrane Science 2014, 459, 190-196.

[32] Bhattacharyya, S.; Pang, S. H.; Dutzer, M. R.; Lively, R. P.; Walton, K. S.; Sholl, D. S.; Nair, S., Interactions of SO2-

Containing Acid Gases with ZIF-8: Structural Changes and Mechanistic Investigations. The Journal of Physical Chemistry C 2016, 120, 27221-27229.

[33] Qiu, L.; Wang, L.; Zhang, M.; Zhang, M.; Wang, M.; Yang, C.; Li, R.; Wu, G., A facile strategy for fabrication of HKUST-1 on a flexible polyethylene nonwoven fabric with a high MOF loading. Microporous and Mesoporous Materials 2020, 292, 109723.

[34] Liu, K.; Liu, C.; Hsu, P.-C.; Xu, J.; Kong, B.; Wu, T.; Zhang, R.; Zhou, G.; Huang, W.; Sun, J.; Cui, Y., Core–Shell Nanofibrous Materials with High Particulate Matter Removal Efficiencies and Thermally Triggered Flame Retardant Properties. ACS Cent. Sci. 2018, 4, 894-898.

[35] Zangmeister, C. D.; Radney, J. G.; Vicenzi, E. P.; Weaver, J. L., Filtration Efficiencies of Nanoscale Aerosol by Cloth Mask Materials Used to Slow the Spread of SARS-CoV-2. ACS Nano 2020, 14, 9188-9200.

[36] Manisalidis, I.; Stavropoulou, E.; Stavropoulos, A.; Bezirtzoglou, E., Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. Public Health Front. 2020, 8, 14.

[37] Zhao, X.; E, J.; Liao, G.; Zhang, F.; Chen, J.; Deng, Y., Numerical Simulation Study on Soot Continuous Regeneration Combustion Model of Diesel Particulate Filter under Exhaust Gas Heavy Load. Fuel 2021, 290, 119795.

[38] Lee, Y.; Wadsworth, L. C., Structure and Filtration Properties of Melt Blown Polypropylene Webs. Polym Eng Sci 1990, 30, 1413-1419.

[39] Hassan, M. A.; Yeom, B. Y.; Wilkie, A.; Pourdeyhimi, B.; Khan, S. A., Fabrication of Nanofiber Meltblown Membranes and Their Filtration Properties. J. Membr. Sci. 2013, 427, 336-344.

[40] Lee, K.-S.; Hasolli, N.; Lee, J.-R.; Kim, K.-D.; Kim, S.-D.; Park, Y.-O.; Hwang, J., Dust Loading Performance of a Non-Electret HVAC Filter Module in the Presence of an External Electric Field. Sep. Purif. Technol. 2020, 250, 117204.

[41] Liao, L.; Xiao, W.; Zhao, M.; Yu, X.; Wang, H.; Wang, Q.; Chu, S.; Cui, Y., Can N95 Respirators Be Reused after Disinfection? How Many Times? ACS Nano 2020, 14, 6348-6356.

[42] Jafari, M.; Shim, E.; Joijode, A., Fabrication of Poly(lactic acid) Filter Media via the Meltblowing Process and Their Filtration Performances: A Comparative Study with Polypropylene Meltblown. Sep. Purif. Technol. 2021, 260, 118185.

[43] Drumright, R. E.; Gruber, P. R.; Henton, D. E., Polylactic Acid Technology. Adv. Mater. 2000, 12, 1841-1846.

[44] Reyes, N.; Casado, F.; Tapia, V.; Jarufe, C.; Finger, R.; Bronfman, L., Complex Dielectric Permittivity of Engineering and 3D-Printing Polymers at Q-Band. J Infrared Milli Terahz Waves 2018, 39, 1140-1147.

[45] Garlotta, D., A Literature Review of Poly(lactic acid). J. Polym. Environ. 2001, 9, 63-84.

[46] Kersey, F. R.; Zhang, G.; Palmer, G. M.; Dewhirst, M. W.; Fraser, C. L., Stereocomplexed Poly(lactic acid)—Poly(ethylene glycol) Nanoparticles with Dual-Emissive Boron Dyes for Tumor Accumulation. ACS Nano 2010, 4, 4989-4996.

[47] Pomerantz, N. L.; Anderson, E. E.; Dugan, N. P.; Hoffman, N. F.; Barton, H. F.; Lee, D. T.; Oldham, C. J.; Peterson, G. W.; Parsons, G. N., Air, Water Vapor, and Aerosol Transport through Textiles with Surface Functional Coatings of Metal Oxides and Metal-Organic Frameworks. ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 24683-24690.

[48] Huang, C.; Thomas, N. L., Fabricating Porous Poly(lactic acid) Fibres via Electrospinning. Eur. Polym. J. 2018, 99, 464-476.

[49] Mailley, D.; Hébraud, A.; Schlatter, G., A Review on the Impact of Humidity during Electrospinning: From the Nanofiber Structure Engineering to the Applications. Macromol Mater Eng 2021, 306, 2100115.

[50] Szewczyk, P. K.; Stachewicz, U., The Impact of Relative

Humidity on Electrospun Polymer Fibers: From Structural Changes to Fiber Morphology. Adv. Colloid Interface Sci. 2020, 286, 102315.

[51] Natarajan, L.; New, J.; Dasari, A.; Yu, S.; Manan, M. A., Surface morphology of electrospun PLA fibers: mechanisms of pore formation. RSC Advances 2014, 4, 44082-44088.

[52] Lee, J.; Kim, J., Material Properties Influencing the Charge Decay of Electret Filters and their Impact on Filtration Performance. Polymers 2020, 12, 721.

[53] Li, T.-T.; Fan, Y.; Cen, X.; Wang, Y.; Shiu, B.-C.; Ren, H.-T.; Peng, H.-K.; Jiang, Q.; Lou, C.-W.; Lin, J.-H., Polypropylene/Polyvinyl Alcohol/Metal-Organic Framework-Based Melt-Blown Electrospun Composite Membranes for Highly Efficient Filtration of PM2.5. Nanomaterials 2020, 10, 2025.

[54] Tian, E.; Yu, Q.; Gao, Y.; Wang, H.; Wang, C.; Zhang, Y.; Li, B.; Zhu, M.; Mo, J.; Xu, G.; Li, J., Ultralow Resistance Two-Stage Electrostatically Assisted Air Filtration by Polydopamine Coated PET Coarse Filter. Small 2021, n/a, 2102051.

[55] Roh, S.; Song, M.; Lee, K.; Park, K.; Kim, J., Experimental and Computational Investigation of Intra- and Interlayer Space for Enhanced Depth Filtration and Reduced Pressure Drop. ACS Applied Materials & Interfaces 2020, 12, 46804-46815.

[56] Ahmed, D. S.; El-Hiti, G. A.; Yousif, E.; Ali, A. A.; Hameed, A. S., Design and Synthesis of Porous Polymeric Materials and Their Applications in Gas Capture and Storage: A Review. J. Polym. Res 2018, 25, 75.

[57] Lee, D. T.; Zhao, J.; Oldham, C. J.; Peterson, G. W.; Parsons, G. N., UiO-66-NH(2) Metal-Organic Framework (MOF) Nucleation on TiO(2), ZnO, and Al(2)O(3) Atomic Layer Deposition-Treated Polymer Fibers: Role of Metal Oxide on MOF Growth and Catalytic Hydrolysis of Chemical Warfare Agent Simulants. ACS Appl Mater Interfaces 2017, 9, 44847-

44855.

[58] DeCoste, J. B.; Peterson, G. W., Metal–Organic Frameworks for Air Purification of Toxic Chemicals. Chem. Rev. 2014, 114, 5695-5727.

[59] Zhao, J.; Losego, M. D.; Lemaire, P. C.; Williams, P. S.; Gong, B.; Atanasov, S. E.; Blevins, T. M.; Oldham, C. r. J.; Walls, H. J.; Shepherd, S. D.; Browe, M. A.; Peterson, G. W.; Parsons, G. N., Highly Adsorptive, MOF-Functionalized Nonwoven Fiber Mats for Hazardous Gas Capture Enabled by Atomic Layer Deposition. Adv. Mater. Interfaces 2014, 1, 1400040.

[60] Li, T.-T.; Cen, X.; Ren, H.-T.; Wu, L.; Peng, H.-K.; Wang, W.; Gao, B.; Lou, C.-W.; Lin, J.-H., Zeolitic Imidazolate Framework-8/Polypropylene–Polycarbonate Barklike Meltblown Fibrous Membranes by a Facile in Situ Growth Method for Efficient PM2.5 Capture. ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 8730-8739.

[61] Lee, J.; Lee, K.; Kim, J., Fiber-Based Gas Filter Assembled via In Situ Synthesis of ZIF-8 Metal Organic Frameworks for an Optimal Adsorption of SO2: Experimental and Theoretical Approaches. ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13, 1620-1631.

[62] Palomba, J. M.; Wirth, D. M.; Kim, J. Y.; Kalaj, M.; Clarke, E. M.; Peterson, G. W.; Pokorski, J. K.; Cohen, S. M., Strong, Ductile MOF–Poly(urethane urea) Composites. Chem. Mater. 2021, 33, 3164-3171.

[63] Cravillon, J.; Nayuk, R.; Springer, S.; Feldhoff, A.; Huber, K.; Wiebcke, M., Controlling Zeolitic Imidazolate Framework Nano- and Microcrystal Formation: Insight into Crystal Growth by Time-Resolved In Situ Static Light Scattering. Chem. Mater. 2011, 23, 2130-2141.

[64] Zhang, Y.; Jia, Y.; Hou, L., Synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 on polyester fiber for PM2.5 removal. RSC Advances 2018, 8, 31471-31477.

[65] Bhattacharyya, S.; Sholl, D. S.; Nair, S., Quantitative

Correlations for the Durability of Zeolitic Imidazolate Frameworks in Humid SO2. Industrial & Engineering Chemistry Research 2020, 59, 245-252.

[66] Li, Y.; Wang, K.; Zhou, W.; Li, Y.; Vila, R.; Huang, W.; Wang, H.; Chen, G.; Wu, G.-H.; Tsao, Y.; Wang, H.; Sinclair, R.; Chiu, W.; Cui, Y., Cryo-EM Structures of Atomic Surfaces and Host-Guest Chemistry in Metal-Organic Frameworks. Matter 2019, 1, 428-438.

[67] Qasem, A. A.; Ben-Mansour, R., Adsorption breakthrough and cycling stability of carbon dioxide separation from CO2/N2/H2O mixture under ambient conditions using 13X and Mg-MOF-74. Applied Energy 2018, 230, 1093-1107.

[68] Liu, L.; Ping, E.; Sun, J.; Zhang, L.; Zhou, Y.; Zhong, Y.; Zhou, Y.; Wang, Y., Multifunctional Ag@MOF-5@chitosan non-woven cloth composites for sulfur mustard decontamination and hemostasis. Dalton Transactions 2019, 48, 6951-6959.

[69] Tovar, T. M.; Zhao, J.; Nunn, W. T.; Barton, H. F.; Peterson, G. W.; Parsons, G. N.; LeVan, M. D., Diffusion of CO2 in Large Crystals of Cu-BTC MOF. Journal of the American Chemical Society 2016, 138, 11449-11452.

[70] Al-Janabi, N.; Vakili, R.; Kalumpasut, P.; Gorgojo, P.; Siperstein, F. R.; Fan, X.; McCloskey, P., Velocity variation effect in fixed bed columns: A case study of CO2 capture using porous solid adsorbents. AIChE Journal 2018, 64, 2189-2197.

[71] Al Mesfer, M. K.; Danish, M., Breakthrough adsorption study of activated carbons for CO2 separation from flue gas. Journal of Environmental Chemical Engineering 2018, 6, 4514-4524.

[72] Largitte, L.; Pasquier, R., A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. Chemical Engineering Research and Design 2016, 109, 495-504.

[73] Han, Y.; Sheng, S.; Yang, F.; Xie, Y.; Zhao, M.; Li, J.-R., Size-exclusive and coordination-induced selective dye adsorption in

a nanotubular metal–organic framework. Journal of Materials Chemistry A 2015, 3, 12804-12809.

[74] Landaverde-Alvarado, C.; Morris, A. J.; Martin, S. M., Gas sorption and kinetics of CO2 sorption and transport in a polymorphic microporous MOF with open Zn (II) coordination sites. Journal of CO2 Utilization 2017, 19, 40-48.

[75] Hu, Z.; Wang, Y.; Shah, B. B.; Zhao, D., CO2 Capture in Metal–Organic Framework Adsorbents: An Engineering Perspective. Advanced Sustainable Systems 2019, 3, 1800080.

[76] Debatin, F.; Möllmer, J.; Mondal, S. S.; Behrens, K.; Möller, A.; Staudt, R.; Thomas, A.; Holdt, H.-J., Mixed gas adsorption of carbon dioxide and methane on a series of isoreticular microporous metal–organic frameworks based on 2-substituted imidazolate-4-amide-5-imidates. Journal of Materials Chemistry 2012, 22, 10221-10227.

[77] Asadi, T.; Ehsani, M., An Experimental Study of Adsorption Breakthrough Curves for CO2/CH4 Separation in a Fixed Bed of Nanoporous Shaped Copper Trimesate Metal Organic Framework. Iranian Journal of Oil and Gas Science and Technology 2013, 2, 54-66.

[78] Wang, T.; Liu, Y.; Deng, Y.; Fu, H.; Zhang, L.; Chen, J., Adsorption of SO2 on mineral dust particles influenced by atmospheric moisture. Atmospheric Environment 2018, 191, 153-161.

[79] Luc, W.; Ko, B. H.; Kattel, S.; Li, S.; Su, D.; Chen, J. G.; Jiao, F., SO2-Induced Selectivity Change in CO2 Electroreduction. J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 9902-9909.

[80] Siriwardane, R. V.; Woodruff, S., FTIR Characterization of the Interaction of Oxygen with Zinc Sulfide. Industrial & Engineering Chemistry Research 1995, 34, 699-702.

[81] Lakshmanan, A.; Gavali, D. S.; Thapa, R.; Sarkar, D., Synthesis of CTAB-Functionalized Large-Scale Nanofibers Air Filter Media for Efficient PM2.5 Capture Capacity with Low Airflow

Resistance. ACS Appl. Polym. Mater. 2021, 3, 937-948.
[82] Bhasney, S. M.; Bhagabati, P.; Kumar, A.; Katiyar, V., Morphology and Crystalline Characteristics of Polylactic acid [PLA]/Linear Low Density Polyethylene [LLDPE]/Microcrystalline Cellulose [MCC] Fiber Composite. Compos Sci Technol 2019, 171, 54-61.
[83] Wang, L.; Gramlich, W. M.; Gardner, D. J., Improving the Impact Strength of Poly(Lactic Acid) (PLA) in Fused Layer Modeling (FLM). Polymer 2017, 114, 242-248.
[84] Lee, Y. R.; Do, X. H.; Cho, K. Y.; Jeong, K.; Baek, K.-Y., Amine-Functionalized Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Nanocrystals for Adsorption of Radioactive Iodine. ACS Appl. Nano Mater. 2020, 3, 9852-9861.
[85] Gu, J.; Xiao, P.; Chen, P.; Zhang, L.; Wang, H.; Dai, L.; Song, L.; Huang, Y.; Zhang, J.; Chen, T., Functionalization of Biodegradable PLA Nonwoven Fabric as Superoleophilic and Superhydrophobic Material for Efficient Oil Absorption and Oil/Water Separation. ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 5968-5973.
[86] Yoo, D. K.; Woo, H. C.; Jhung, S. H., Removal of Particulate Matter with Metal-Organic Framework-Incorporated Materials. Coord. Chem. Rev. 2020, 422, 213477.
[87] Yoo, D. K.; Woo, H. C.; Jhung, S. H., Removal of Particulate Matters by Using Zeolitic Imidazolate Framework-8s (ZIF-8s) Coated onto Cotton: Effect of the Pore Size of ZIF-8s on Removal. ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13, 35214-35222.
[88] Bi, S.; Banda, H.; Chen, M.; Niu, L.; Chen, M.; Wu, T.; Wang, J.; Wang, R.; Feng, J.; Chen, T.; Dincă, M.; Kornyshev, A. A.; Feng, G., Molecular Understanding of Charge Storage and Charging Dynamics in Supercapacitors with MOF Electrodes and Ionic Liquid Electrolytes. Nat. Mater. 2020, 19, 552-558.
[89] Ota, S. T.; Richmond, G. L., Uptake of SO2 to Aqueous Formaldehyde Surfaces. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 9967-

9977.

Abstract

Fiber-based bifunctional filter via in situ synthesis of ZIF-8 for an optimal filtration of PM and SO_2

Jinwook Lee
Department of Textiles, Merchandising and Fashion design
The Graduate School
Seoul National University

Metal organic frameworks (MOFs) are porous organic-inorganic crystals with a large surface area, which are advantageous for the separation/adsorption of gaseous matters. In order to introduce the gas adsorption performance of MOFs to textile materials effectively, minimizing aggregation between MOFs while maximizing the loading amounts is demanded for an efficient adsorption property. Therefore, it is necessary to investigate the useful fabrication strategies for implementation MOFs to fibrous material. The technology currently available for the simultaneous filtration of toxic gases and PMs (particulate matters) commonly employs a combination-type filter, composite of activated carbon particles embedded on or between the meltblown filter layers. However, in this case, a high pressure drop is inevitable; thus, manufacturing a multifunctional filter to promote human comfort in consideration of released pressure drop still remains an important objective.

In this study, MOFs-loaded fibrous gas filters were

manufactured, introducing MOFs to a polypropylene nonwoven web by each different fabrication method. The morphological characteristics and gas adsorption performance of MOFs-loaded fibers were investigated, and finally methods for optimizing adsorption properties/efficiency were examined. The MOF used in this study is ZIF-8 (zeolite imidazole framework-8), which is one of the MOFs with adsorption performance for sulfur dioxide (SO_2). MOF loading strategy consists of four methods; the method of directly attaching the ZIF-8 to the fiber (sonication, electro-spray), and the method of loading ZIF-8 by growing crystals on the fiber surface in the precursor state (layer-by-layer, sol-gel). Among the tested methods, the sol-gel impregnation method showed the highest ZIF-8 loading efficiency, and there existed an optimal loading of ZIF-8 for the maximum adsorption efficiency. As the loaded amount of ZIF-8 increased, the adsorbed amount of SO_2 also increased, but the adsorption efficiency, which is the total adsorbed SO_2 up to the saturation point per unit mass of ZIF-8, tended to slightly decreased. As a result of analyzing the structure of ZIF-8 loaded fibers through Xμ-CT, the treated amount of ZIF-8 increased, aggregation between ZIF-8 occurred, leading to limitation of the surface area for adsorption.

For formation a uniform layer of ZIF-8 crystals on fibers, poly (lactic acid) (PLA) electrospun web with surface pores was treated with ZIF-8 crystals, and applied as a bifunctional filter that simultaneously captures gaseous and particulate matters. PLA fibers with controlled surface pores were electrospun using water vapor induced phase separation, and the fiber surface was uniformly coated with ZIF-8 crystals via an in situ growing method. The performance optimization method was investigated by considering the filtration

properties according to the presence of surface pores, ZIF-8 growth, and application of static charges. As a result, the presence of fiber surface pores led to a slight enhancement of mechanical filtration efficiency with a reduced pressure drop, and offered higher reactive sites for ZIF-8 growth, allowing the increased ZIF-8 loaded amount and SO_2 adsorption performance. When the fiber was charged through the electrostatic charge post-treatment, the charged ZIF-8 web showed a significantly improved electrostatic filtration efficiency.

In this study, MOFs were introduced into the fibrous web through various methods, and the optimal fabrication method was derived in consideration of human protection by implementing the functionality for gas adsorption and particle filtration while reducing the pressure drop. The approach of this study is novel in that both particulate and gas capture capabilities were associated with the charge trapping ability of ZIF-8. The results are also expected to have a significant academic/industrial contribution that used as basic data for the development of a multifunctional filter composite that have simultaneous protection against both particulate and gaseous matters.

Keywords : Metal-organic frameworks, Gas adsorbent, Loading efficiency, Particle filtration, Electrostatic charge, Multifunctional filter
Student Number : 2020-22591