



등록특허 10-2687284



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월23일

(11) 등록번호 10-2687284

(24) 등록일자 2024년07월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 67/00 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)

B01D 71/40 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 67/0093 (2022.08)

B01D 53/228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0012243

(22) 출원일자 2022년01월27일

심사청구일자 2022년01월27일

(65) 공개번호 10-2023-0115596

(43) 공개일자 2023년08월03일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020200128770 A

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김종학

서울특별시 양천구 목동로 212, 718동 304호(목동, 목동신시가자아파트7단지)

강미소

서울특별시 서대문구 연희로10길 43-55, 201호(연희동)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 10 항

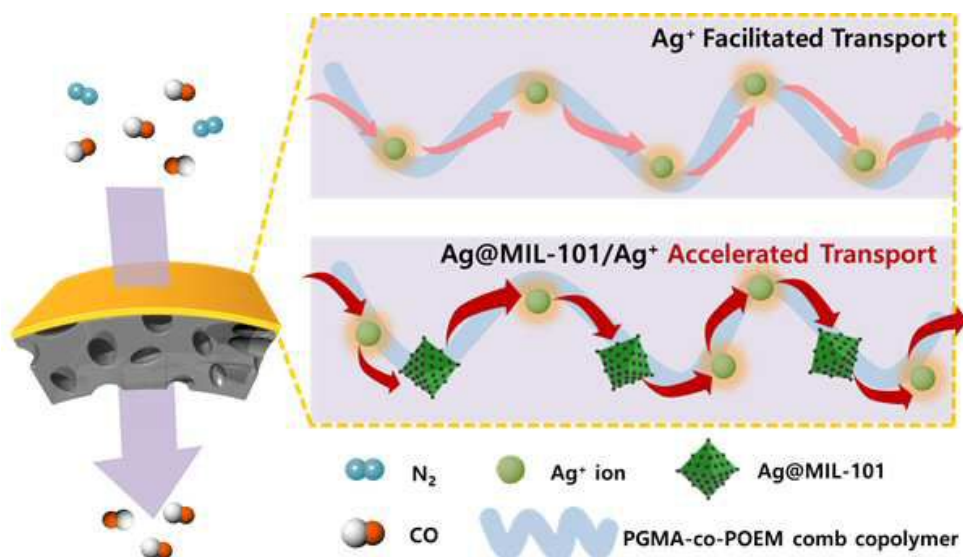
심사관 : 오정아

(54) 발명의 명칭 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 표면 점착성이 우수한 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 가지형 공중합체를 고분자 매트릭스로 하고, 상기 고분자 매트릭스에 일산화탄소를 촉진 수송할 수 있는 은 염과 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체, 막의 장기 안정성을 향상시키는 안정제를 혼합한 코팅 용액으로 고분자 다공성 지지체 상에 복합막을 형성시켜 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막을 제조함으로써 막 안정성과 고분자 및 무기물 사이의 계면 안정성을 현저히 향상시킬 수 있으며, 일산화탄소만을 선택적으로 분리할 수 있다.

대표도 - 도10



(52) CPC특허분류

B01D 67/0095 (2013.01)

B01D 69/10 (2022.08)

B01D 69/12 (2022.08)

B01D 71/40 (2022.08)

B01D 2257/502 (2013.01)

B01D 2325/04 (2013.01)

B01D 2325/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116666
과제번호	2017M1A2A2043448
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	거대과학연구개발사업
연구과제명	CO 촉진수송 고체 전해질 분리막 소재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.12.15 ~ 2021.12.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

고분자 다공성 지지체; 및 상기 고분자 다공성 지지체 상에 형성된 복합막;을 포함하고,

상기 복합막은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 가지형 공중합체를 포함하는 고분자 매트릭스; 및

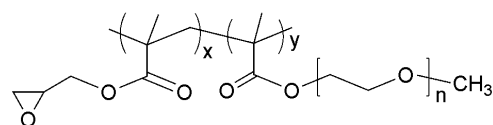
상기 고분자 매트릭스의 표면 및 내부에 함침된 은염, 안정제, 및 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체;를 포함하는 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막으로서,

상기 은염은 상기 촉진 수송 분리막 내에서 은 이온으로 존재하고,

상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체는 금속유기골격체의 표면 및 내부가 싸이올 작용기로 표면 개질된 후 상기 싸이올 작용기에 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 것이고,

상기 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막은 상기 은 이온과 상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 일산화탄소 분자와 각각 결합하여 이중 복합체를 형성하여 상기 일산화탄소 분자를 선택적으로 분리하는 것인 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 1 내지 300이고, y는 20 내지 500이며, x:y는 1:1 내지 1:20이고, n은 1 내지 50의 정수이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 은염은 AgNO_3 , AgBF_4 , AgPF_6 , AgSO_3CF_3 , AgClO_4 및 AgSbF_6 으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상이고,

상기 안정제는 HBF_4 , $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 및 H_2O_2 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체는 기공 크기가 0.1 내지 10 nm인 것인 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 복합막은 상기 가지형 공중합체, 은염, 안정제, 및 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체

가 1: 4: 0.5: 0.01 내지 1 중량비로 혼합된 것인 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 복합막은 막 두께가 500 nm 내지 7 μm 인 것인 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막.

청구항 6

하기 화학식 1로 표시되는 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 가지형 공중합체를 중합하는 단계;

금속유기골격체에 싸이올기를 포함하는 아민계 화합물을 혼합하여 싸이올기로 표면 개질된 금속유기골격체를 제조하는 단계;

제1 은염 용액에 상기 싸이올기로 표면 개질된 금속유기골격체를 분산시킨 후 열처리하여 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체를 제조하는 단계;

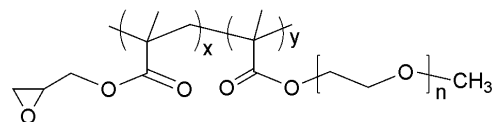
제2 은염 및 안정제를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계;

상기 가지형 공중합체, 제2 은염, 안정제, 및 상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체를 포함하는 코팅 용액을 제조하는 단계; 및

고분자 다공성 지지체 상에 상기 코팅 용액을 코팅한 후 건조시켜 복합막을 형성하는 단계;

를 포함하는 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 1 내지 300이고, y는 20 내지 500이며, x:y는 1:1 내지 1:20이고, n은 1 내지 50의 정수이다.)

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체를 제조하는 단계에서 열처리는 200 내지 260 $^{\circ}\text{C}$ 에서 9 내지 15 시간 동안 수행하는 것인 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 싸이올기로 표면 개질된 금속유기골격체를 제조하는 단계는 상기 금속유기골격체 및 아민계 화합물을 1: 1 내지 4 중량비로 혼합하는 것인 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 코팅 용액을 제조하는 단계는,

상기 가지형 공중합체를 용매에 용해시켜 가지형 공중합체 용액을 제조하는 단계;

상기 제2 은염 및 안정제를 용매에 용해시켜 혼합 용액을 제조하는 단계;

상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체를 용매에 분산시켜 금속유기골격체 분산 용액을 제조하는 단계; 및

상기 가지형 공중합체 용액, 혼합 용액 및 금속유기골격체 분산 용액을 혼합하여 코팅 용액을 제조하는 단계;

를 더 포함하는 것인 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 가지형 공중합체는 8.6:1.4 내지 8:2 중량비로 자유 라디칼 공중합된 것이고,

상기 은염은 AgBF_4 이고,

상기 안정제는 HBF_4 이고,

상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체를 제조하는 단계는 제1 은염 용액에 상기 싸이올기로 표면 개질된 금속유기골격체를 분산시킨 후 220 내지 240 °C에서 11 내지 13 시간 동안 열처리하고,

상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체는 기공 크기가 0.5 내지 2 nm이고,

상기 고분자 다공성 지지체는 폴리설펜(poly sulfone)이고,

상기 복합막은 상기 가지형 공중합체, 은염, 안정제, 및 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체가 1: 4: 0.5: 0.08 내지 0.15 중량비로 혼합된 것이고,

상기 복합막은 막 두께가 800 nm 내지 1.2 μm 인 것인 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일산화탄소(CO)는 알코올, 알데히드, 산과 같은 화학 물질을 제조하기 위한 원료로서 주로 사용된다. 특히 철강 부생가스 중 BFG(blast furnace gas)나 LDG(Linz-Donawitz converter gas)는 질소와 함께 다량의 일산화탄소를 포함하는데, 이러한 배출 가스로부터 일산화탄소를 회수할 수 있다면 환경적으로나 경제적으로 큰 이익이 된다.

[0003] 기존의 일산화탄소 분리 기술에는 주로 증류법 및 흡착법 위주로 연구 개발되어 왔으며, 구체적으로 극저온 증류법, 흡수법, 흡착법 등이 있는데, 이러한 전통적인 분리 공정에 비해 막 분리법은 제조의 용이성, 친환경성, 저렴한 비용 등의 많은 장점을 가진다. 그러나 현재까지 상용화된 일산화탄소 분리막은 없으며, 연구 또한 함침막 위주로 진행되어 왔다.

[0004] 특히 이온성 액체를 이용한 함침막(supported ionic liquid membranes, SILM)의 경우 폴리설펜 등의 기계적 강도가 우수한 지지체 내에 이온성 액체를 함침하여 제조한 액체 분리막(liquid membrane)이다. 이러한 멤브레인 형태는 압력이 지속적으로 가해지면 함침된 액체가 누출이 될 수 있는 단점이 있다.

[0005] 한편, 고체 상태의 멤브레인은 함침막보다 더 취급하기 쉽고 액체의 누출 가능성이 없기 때문에 가공성이나 안정성의 관점에서 더 매력적이다. 고체상의 일산화탄소 촉진수송 분리막은 보고된 것이 적은데 선행연구로서 금

속산화물인 마그네슘 옥사이드(MgO) 나노 시트를 은염과 함께 분산하여 제조한 일산화탄소 분리용 혼합 매질 분리막과 이온성 액체와 은염을 활용하여 제조한 분리막이 있다. 그러나 전자의 경우 고분자와 무기물 사이의 상호성이 떨어져 계면 결합이 발생할 가능성이 높다. 또한 후자의 경우는 선택 투과도가 비교적 낮아 실제 산업에 적용되기 어렵다. 따라서 이러한 단점을 극복할 수 있는 고체 상태의 고분자 멤브레인의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2180607호

발명의 내용

해결하려는 과제

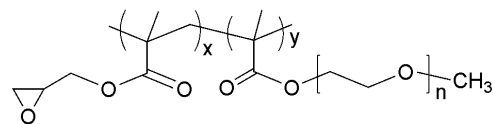
[0007] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 막 안정성과 고분자 및 무기물 사이의 계면 안정성이 우수하며, 일산화탄소의 선택적 분리 성능이 향상된 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0008] 또한 본 발명은 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 고분자 다공성 지지체; 및 상기 고분자 다공성 지지체 상에 형성된 복합막;을 포함하고, 상기 복합막은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 가지형 공중합체를 포함하는 고분자 매트릭스; 및 상기 고분자 매트릭스의 표면 및 내부에 함침된 은염, 안정제, 및 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체;를 포함하는 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막을 제공한다.

[0010] [화학식 1]

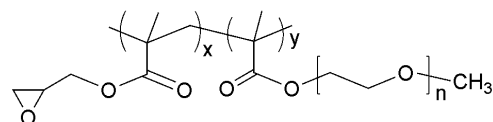


[0011]

[0012] (상기 화학식 1에서, x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 1 내지 300이고, y는 20 내지 500이며, x:y는 1:1 내지 1:20이고, n은 1 내지 50의 정수이다.)

[0013] 또한 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 가지형 공중합체를 중합하는 단계; 금속유기골격체에 싸이올기를 포함하는 아민계 화합물을 혼합하여 싸이올기로 표면 개질된 금속유기골격체를 제조하는 단계; 제1 은염 용액에 상기 싸이올기로 표면 개질된 금속유기골격체를 분산시킨 후 열처리하여 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체를 제조하는 단계; 제2 은염 및 안정제를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 가지형 공중합체, 제2 은염, 안정제, 및 상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체를 포함하는 코팅 용액을 제조하는 단계; 및 고분자 다공성 지지체 상에 상기 코팅 용액을 코팅한 후 건조시켜 복합막을 형성하는 단계;를 포함하는 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] (상기 화학식 1에서, x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 1 내지 300이고, y는 20 내지 500이며, x:y는 1:1 내지 1:20이고, n은 1 내지 50의 정수이다.)

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따른 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막은 표면 점착성이 우수한 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 가지형 공중합체를 고분자 매트릭스로 하고, 상기 고분자 매트릭스에 일산화탄소를 촉진 수송할 수 있는 은 염과 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체, 막의 장기 안정성을 향상시키는 안정제를 혼합한 코팅 용액으로 고분자 다공성 지지체 상에 복합막을 형성시켜 막을 제조함으로써 막 안정성과 고분자 및 무기물 사이의 계면 안정성을 현저히 향상시킬 수 있으며, 일산화탄소만을 선택적으로 분리할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 (a) 본 발명에 따른 Ag@MIL-101의 합성 과정과 (b) 양전하로 하전된 상기 Ag@MIL-101 내 은 나노입자와 Ag 이온의 CO 분자와의 이중 복합체 형성 메커니즘을 보여준다.
- 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 MIL-101, MIL-101-SH 및 Ag@MIL-101의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 시뮬레이션된(simulated) MIL-101, MIL-101, MIL-101-SH 및 Ag@MIL-101의 XRD 패턴 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 MIL-101 및 Ag@MIL-101의 N₂ 흡착-탈착 등온선 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 MIL-101 및 Ag@MIL-101의 기공 크기 분포도 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 Ag@MIL-101의 (a, b) TEM 사진, (c) EDS 사진과 (d) 본 발명에 따른 비교예 2, 실시예 1 및 3에서 제조된 분리막의 Ag 3D XPS 프로파일 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 (a) 본 발명에 따른 비교예 1의 PGO 분리막, (b) 비교예 2의 PGO/A 분리막, (c) 실시예 1의 PGO/A/H-0 분리막, (d) 실시예 2의 PGO/A/H-5 분리막 및 (e) 실시예 3의 PGO/A/H-10 분리막의 SEM 단면 이미지이다.
- 도 8은 본 발명에 따른 비교예 1(PGO), 비교예 2(PGO/A), 실시예 1(PGO/A/H-0), 실시예 3(PGO/A/H-10)에서 제조된 각 분리막에 대하여 (a) CO 투과 전과 (b)CO 투과 후의 FT-IR 스펙트럼, (c) XRD 패턴 분석, (d) SAXS 패턴 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에서 제조된 분리막들과 기존 CO 분리용 분리막들의 CO/N₂ 분리 성능을 비교한 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 일 구현예에 따른 Ag⁺ 이온과 Ag@MIL-101을 포함하는 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막의 가속화된 CO 촉진 수송 메커니즘을 도식화한 도면이다.

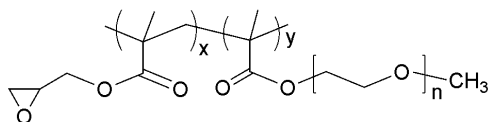
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.
- [0021] 본 발명은 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0022] 앞서 설명한 바와 같이, 기존의 금속산화물과 은염을 분산시켜 제조한 일산화탄소 분리용 혼합 매질 분리막과 이온성 액체와 은염을 활용한 분리막과 같은 고체 상태의 멤브레인은 함침막 보다 취급이 용이하고 액체의 누출이 없어 안정성이 우수한 이점이 있으나, 고분자와 무기물 사이의 상호성이 떨어져 계면 결합이 발생하거나 선택 투과도가 낮아 실제 산업에 적용되기 어려운 문제가 있었다.
- [0023] 이에 본 발명에서는 표면 점착성이 우수한 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 가지형 공중합체를 고분자 매트릭스로 하고, 상기 고분자 매트릭스에 일산화탄소를 촉진 수송할 수 있는 은 염과 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체, 막의 장기 안정성을 향상시키는 안정제를 혼합한 코팅 용액

으로 고분자 다공성 지지체 상에 복합막을 형성시켜 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막을 제조함으로써 막 안정성과 고분자 및 무기물 사이의 계면 안정성을 현저히 향상시킬 수 있으며, 일산화탄소만을 선택적으로 분리할 수 있다.

[0024] 구체적으로 본 발명은 고분자 다공성 지지체; 및 상기 고분자 다공성 지지체 상에 형성된 복합막;을 포함하고, 상기 복합막은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 가지형 공중합체를 포함하는 고분자 매트릭스; 및 상기 고분자 매트릭스의 표면 및 내부에 함침된 은염, 안정제, 및 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체;를 포함하는 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막을 제공한다.

[0025] [화학식 1]



[0026]

[0027] (상기 화학식 1에서, x 및 y 는 각 반복단위의 반복수로서, x 는 1 내지 300이고, y 는 20 내지 500이며, $x:y$ 는 1:1 내지 1:20이고, n 은 1 내지 50의 정수이다.)

[0028] 바람직하게는 상기 화학식 1에서, x 및 y 는 각 반복단위의 반복수로서, x 는 50 내지 200 이고, y 는 100 내지 300 이며, $x:y$ 는 1:1 내지 1:9이고, n 은 3 내지 15의 정수이다.

[0029] 상기 고분자 다공성 지지체는 폴리설폰(poly sulfone), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 셀룰로스 아세테이트(cellulose acetate) 및 폴리에테르설폰(polyether sulfone)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 고분자 다공성 지지체는 폴리설폰, 폴리에테르설폰 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 폴리설폰일 수 있다.

[0030] 상기 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 가지형 공중합체는 일산화탄소 운반체들을 잘 분산시킬 수 있는 고체상의 고분자 매질로서, 운반체로 사용된 은 이온과 상호 작용할 수 있는 C=O 및 C-O-C 작용기를 가진 단량체인 폴리옥시에틸렌메타크릴레이트와 에폭시기를 가져 고분자의 점착성을 향상시키는 단량체인 글리시딜 메타크릴레이트를 자유 라디칼 중합하여 합성될 수 있다.

[0031] 상기 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 가지형 공중합체는 표면 점착성이 우수하여 고분자와 무기물 사이의 계면 결합을 방지할 수 있으며, 상기 은 이온과 상호작용할 수 있는 작용기가 많은 이점이 있다. 또한 비용이 저렴한 자유 라디칼 중합법을 통해 합성할 수 있고, 에탄올 등의 독성이 적은 용매에 쉽게 용해될 수 있다.

[0032] 상기 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 가지형 공중합체는 폴리(옥시에틸렌 메타크릴레이트)(poly(oxethylene methacrylate); POEM): 글리시딜 메타크릴레이트(Glycidyl methacrylate; GMA)의 비율이 9:1 내지 6:4 중량비, 바람직하게는 8.8:1.2 내지 7:3 중량비, 가장 바람직하게는 8.6:1.4 내지 8:2 중량비로 공중합된 것일 수 있다.

[0033] 상기 은염은 상기 촉진 수송 분리막 내에서 은 이온으로 존재하며, 상기 은 이온은 일산화탄소와 π -복합체를 형성함으로써 상기 분리막 내에서 일산화탄소의 이동을 촉진할 수 있다. 이러한 상기 은염의 구체적인 예로는 AgNO_3 , AgBF_4 , AgPF_6 , AgSO_3CF_3 , AgClO_4 및 AgSbF_6 으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 AgNO_3 , AgBF_4 또는 이들의 혼합물로 이루어진 것일 수 있고, 가장 바람직하게는 AgBF_4 일 수 있다.

[0034] 상기 안정제는 상기 촉진 수송 분리막 내에서 은 이온을 고르게 분산시키고, 상기 촉진 수송 분리막의 장기 안정성을 부여하기 위해 혼합될 수 있다. 상기 안정제의 구체적인 예로는 HBF_4 , $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 및 H_2O_2 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 HBF_4 일 수 있다.

[0035] 상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체는 먼저 금속유기골격체를 합성한 후 상기 금속유기골격체 표면과 내부를 싸이올 작용기로 개질하여 기능화하고, 상기 싸이올 작용기에 은 나노입자를 결합시켜 형성된 것일 수 있다. 특히 상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체는 금속유기골격체의 표면 및 내부에 상기 은 나노입자가 함침된 형태로 결합될 수 있다.

- [0036] 상기 금속유기골격체는 MIL(Materials Institute Lavoisier)계 금속 유기 골격체일 수 있다. 구체적으로 상기 금속유기골격체는 MIL-47, MIL-53, MIL-100, MIL-101, MIL-102, MIL-110, MIL-125 및 MIL-127로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0037] 상기 금속유기골격체의 금속 이온은 V^{3+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Re^{3+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Co^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} , As^{5+} , As^{3+} , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Bi^{5+} 및 Bi^{3+} 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 Cr^{3+} , Fe^{3+} 및 Al^{3+} 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 Cr^{3+} 일 수 있다.
- [0038] 상기 금속유기골격체의 유기 리간드는 테레프탈릭산, 1,4-벤젠디카르복실레이트, 1,3,5-벤젠트리카르복실레이트 및 나프탈렌 테트라카르복실레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 테레프탈릭산일 수 있다.
- [0039] 상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체는 은 나노입자의 표면이 양전하로 하전되어 있어 상기 은 이온과 유사하게 일산화탄소의 이동을 촉진할 수 있다. 이때, 상기 은 나노입자는 입자 크기가 2 nm 내지 10 nm 일 수 있다.
- [0040] 상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체는 기공 크기가 0.1 내지 10 nm, 바람직하게는 0.2 내지 8 nm, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 5 nm, 가장 바람직하게는 0.5 내지 2 nm일 수 있다. 이때, 상기 기공 크기가 0.1 nm 미만이면 은 나노입자가 잘 성장하지 못할 수 있고, 반대로 10 nm 초과이면 은 나노입자가 균일하게 성장하지 못할 수 있다.
- [0041] 상기 복합막은 상기 가지형 공중합체, 은염, 안정제, 및 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체가 1: 4: 0.5: 0.01 내지 1 중량비, 바람직하게는 1: 4: 0.5: 0.03 내지 0.5 중량비, 더욱 바람직하게는 1: 4: 0.5: 0.05 내지 0.2 중량비, 가장 바람직하게는 1: 4: 0.5: 0.08 내지 0.15 중량비로 혼합된 것일 수 있다. 특히 상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체의 함량이 0.01 중량비 미만이면 일산화탄소의 촉진 수송 능력이 저하되어 일산화탄소 분리 성능이 현저하게 낮을 수 있고, 반대로 1 중량비 초과이면 부피가 큰 금속유기골격체가 서로 뭉쳐 분리 성능이 낮아질 수 있다.
- [0042] 상기 복합막은 막 두께가 500 nm 내지 7 μm , 바람직하게는 600 nm 내지 5 μm , 더욱 바람직하게는 700 nm 내지 3 μm , 가장 바람직하게는 800 nm 내지 1.2 μm 일 수 있다. 이때, 상기 복합막의 두께가 500 nm 미만이면 일산화탄소 분리 성능이 기대 수준에 미치지 못할 만큼 저조할 수 있고, 반대로 7 μm 초과이면 기체 투과도가 너무 낮아 분리능력이 저조할 수 있다.
- [0043] 상기 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막은 일산화탄소에 대하여 선택적 분리 성능이 우수한 고체상(solid-state)의 막으로써 바람직하게는 CO/N_2 선택도가 7.2 이상이고, CO 투과도가 25.6 GPU 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 CO/N_2 선택도가 11.8 이상이고, CO 투과도가 30.7 GPU 이상일 수 있다.
- [0044] 한편, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 가지형 공중합체를 중합하는 단계; 금속유기골격체에 싸이올기를 포함하는 아민계 화합물을 혼합하여 싸이올기로 표면 개질된 금속유기골격체를 제조하는 단계; 제1 은염 용액에 상기 싸이올기로 표면 개질된 금속유기골격체를 분산시킨 후 열처리하여 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체를 제조하는 단계; 제2 은염 및 안정제를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 가지형 공중합체, 제2 은염, 안정제, 및 상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체를 포함하는 코팅 용액을 제조하는 단계; 및 고분자 다공성 지지체 상에 상기 코팅 용액을 코팅한 후 건조시켜 복합막을 형성하는 단계;를 포함하는 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0045] [화학식 1]
-
- [0046]
- [0047] (상기 화학식 1에서, x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 1 내지 300이고, y는 20 내지 500이며, x:y는

1:1 내지 1:20이고, n은 1 내지 50의 정수이다.)

- [0048] 상기 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 가지형 공중합체를 중합하는 단계는 개시제의 존재 하에 폴리(옥시에틸렌 메타크릴레이트)(poly(oxyethylene methacrylate); POEM) 및 글리시딜 메타크릴레이트(Glycidyl methacrylate; GMA)를 9:1 내지 6:4 중량비, 바람직하게는 8.8:1.2 내지 7:3 중량비, 가장 바람직하게는 8.6:1.4 내지 8:2 중량비로 혼합하여 자유 라디칼 중합하여 합성한 것일 수 있다.
- [0049] 상기 개시제는 아조비스이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile, AIBN)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 상기 금속유기골격체는 금속 전구체 및 유기 리간드를 9:1 내지 6:4 중량비, 바람직하게는 8:2 내지 7:3 중량비로 용매에 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합 용액을 열처리하여 금속유기골격체를 제조하는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0051] 상기 금속 전구체는 V^{3+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Re^{3+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Co^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} , As^{5+} , As^{3+} , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Bi^{5+} 및 Bi^{3+} 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 이온을 포함한 전구체일 수 있고, 바람직하게는 Cr^{3+} , Fe^{3+} 및 Al^{3+} 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 이온을 포함한 전구체일 수 있고, 가장 바람직하게는 Cr^{3+} 이온을 포함한 전구체일 수 있다.
- [0052] 상기 유기 리간드는 테레프탈릭산, 1,4-벤젠디카르복실레이트, 1,3,5-벤젠트리카르복실레이트 및 나프탈렌 테트라카르복실레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 테레프탈릭산일 수 있다.
- [0053] 상기 아민계 화합물은 시스테아민, (2-아미노에틸)-디티오키아르바미산((2-aminoethyl)-dithiocarbamic acid) 및 L-호모시스테인(L-homocysteine)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 시스테아민일 수 있다.
- [0054] 상기 싸이올기로 표면 개질된 금속유기골격체를 제조하는 단계는 상기 금속유기골격체 및 아민계 화합물을 1: 1 내지 4 중량비, 바람직하게는 1: 2 내지 3 중량비로 혼합할 수 있다.
- [0055] 상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체를 제조하는 단계는 제1 은염 용액에 상기 싸이올기로 표면 개질된 금속유기골격체를 분산시킨 후 200 내지 260 °C에서 9 내지 15 시간, 바람직하게는 210 내지 250 °C에서 10 내지 14 시간, 가장 바람직하게는 220 내지 240 °C에서 11 내지 13 시간 동안 열처리를 수행할 수 있다. 이때, 상기 열처리 온도 및 시간 조건을 모두 만족하지 않는 경우 상기 금속유기골격체의 표면 및 내부에 상기 은 나노입자가 함침된 형태로 균일하게 결합되지 않고 은 나노입자들끼리 응집 현상이 발생하여 상기 금속유기골격체 내의 비표면적을 감소시킬 수 있다.
- [0056] 상기 제1 및 제2 은염은 서로 동일하거나 상이하고, $AgNO_3$, $AgBF_4$, $AgPF_6$, $AgSO_3CF_3$, $AgClO_4$ 및 $AgSbF_6$ 으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 $AgNO_3$, $AgBF_4$ 또는 이들의 혼합물로 이루어진 것일 수 있고, 가장 바람직하게는 서로 동일하고, $AgBF_4$ 일 수 있다.
- [0057] 상기 코팅 용액을 제조하는 단계는 상기 가지형 공중합체를 용매에 용해시켜 가지형 공중합체 용액을 제조하는 단계; 상기 제2 은염 및 안정제를 용매에 용해시켜 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체를 용매에 분산시켜 금속유기골격체 분산 용액을 제조하는 단계; 및 상기 가지형 공중합체 용액, 혼합 용액 및 금속유기골격체 분산 용액을 혼합하여 코팅 용액을 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0058] 상기 용매는 에탄올, 물, 메탄올, 이소프로판올 및 부탄올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 에탄올, 물 또는 이들의 혼합물이고, 가장 바람직하게는 에탄올 및 물이 8:2 중량비로 혼합된 혼합물일 수 있다. 상기 에탄올 및 물의 혼합물은 매우 친환경적이고, 마일드한 용매로서 상업적 활용에 용이하다.
- [0059] 상기 코팅 용액은 상기 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 가지형 공중합체, 은염, 안정제 및 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체가 1: 4: 0.5: 0.01 내지 1 중량비, 바람직하게는 1: 4: 0.5: 0.03 내지 0.5 중량비, 더욱 바람직하게는 1: 4: 0.5: 0.05 내지 0.2 중량비, 가장 바람직하게는 1: 4: 0.5: 0.08 내지 0.15 중량비로 혼합된 것일 수 있다.

- [0060] 상기 복합막을 형성하는 단계는 상기 고분자 다공성 지지체 상에 코팅 용액을 바 코팅법에 의해 코팅시킨 후 건조하여 복합막을 형성할 수 있다.
- [0061] 상기 복합막은 막 두께가 500 nm 내지 7 μm , 바람직하게는 600 nm 내지 5 μm , 더욱 바람직하게는 700 nm 내지 3 μm , 가장 바람직하게는 800 nm 내지 1.2 μm 일 수 있다.
- [0062] 상기 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막은 상기 고분자 다공성 지지체 상에 코팅 용액을 바 코팅법으로 제조함으로써 방법이 매우 단순하고 재현성이 높으며, 스케일 업이 가능하여 상업적으로 적용 가능성이 우수한 이점이 있다.
- [0063] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막의 제조방법에 있어서, 아래 8가지 조건들을 달리하여 제조된 분리막을 이용하여 통상의 방법에 의해 막 안정성, 고분자와 무기물 사이의 계면 안정성 및 내구성을 평가하였다.
- [0064] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 막 안정성과 고분자 및 무기물 사이의 계면 안정성이 우수하였으며, 막 내구성이 향상된 것을 확인하였다.
- [0065] ① 상기 폴리글리시딜메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트 가지형 공중합체는 8.6:1.4 내지 8:2 중량비로 자유 라디칼 공중합된 것이고, ② 상기 은염은 AgBF_4 이고, ③ 상기 안정제는 HBF_4 이고, ④ 상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체를 제조하는 단계는 제1 은염 용액에 상기 싸이올기로 표면 개질된 금속유기골격체를 분산시킨 후 220 내지 240 $^{\circ}\text{C}$ 에서 11 내지 13 시간 동안 열처리하고, ⑤ 상기 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체는 기공 크기가 0.5 내지 2 nm이고, ⑥ 상기 고분자 다공성 지지체는 폴리설폰(poly sulfone)이고, ⑦ 상기 복합막은 상기 가지형 공중합체, 은염, 안정제, 및 양전하로 하전된 은 나노입자가 결합된 금속유기골격체가 1: 4: 0.5: 0.08 내지 0.15 중량비로 혼합된 것이고, ⑧ 상기 복합막은 막 두께가 800 nm 내지 1.2 μm 일 수 있다.
- [0066] 다만, 상기 8가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 막이 찢어지거나 고분자 및 무기물 사이의 계면 안정성이 좋지 않아 일산화탄소 분리능이 현저하게 저하되었다. 또한 막의 내구성 역시 기대 수준에 미치지 못하는 낮은 수치를 나타내었다.
- [0067] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0068] **실시예 1 내지 4: PGO/A/H-0, 5, 10, 20 분리막의 제조**
- [0069] (1) PGMA-POEM 가지형 공중합체 합성
- [0070] [반응식 1]
- $\text{GMA} + \text{POEM} \xrightarrow{70^{\circ}\text{C}, \text{AIBN}} \text{PGMA-co-POEM}$
- [0071]
- [0072] (상기 반응식 1에서 x는 116 이고, y는 164 이다.)
- [0073] 상기 반응식 1의 PGMA-co-POEM 가지형 공중합체는 폴리(옥시에틸렌 메타크릴레이트) (poly(oxyethylene methacrylate); POEM) 및 글리시딜 메타크릴레이트(Glycidyl methacrylate; GMA)의 자유라디칼 중합을 통해 합성하였다.
- [0074] 구체적으로 24 mL 의 에틸 아세테이트 용매에 POEM 단량체 및 GMA 단량체를 8.3:1.7 중량비로 혼합하되, 단량체의 중량 총합은 6g 이었다. 상기 에틸 아세테이트 용매에 두 단량체를 용해한 후 개시제인 아조비스이소부티로

니트릴 (azobisisobutyronitrile, AIBN) 0.01 g을 첨가하고 교반하였다. 그 다음 30분 동안 N_2 퍼징한 후, 용액을 교반하면서 70 °C의 오일 배스에서 24 시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 후, 미반응된 물질을 제거하기 위해 반응이 종료된 용액을 과량의 n-헥산(n-hexane)에 강한 교반과 함께 흘려주어 중합된 고분자가 침전되도록 하였다. 이 과정을 반복하여 잔류된 미반응 물질이 완전히 제거되도록 하였다. 합성된 가지형 공중합체를 진공 오븐에서 건조시켜 잔류 용매를 제거하였다. 합성된 PGMA-POEM 가지형 공중합체는 줄여서 PGO 고분자로 명명하였다.

[0075] (2) Ag@MIL-101 합성

[0076] 먼저 금속유기골격체인 MIL-101은 열수합성으로 제조하였는데, 0.664 g의 테레프탈릭산(Terephthalic acid)을 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(tetramethylammonium hydroxide) 용액 (20 mL, 0.05 mol/L)에 넣은 뒤, 10분 동안 교반하고, 여기에 크로뮴 나이트레이트 노나하이드레이트(chromium(III) nitrate nonahydrate; $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 1.6 g을 첨가하고 20분 동안 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 그 다음 상기 혼합용액은 오토클레이브에 옮겨져 섭씨 180 °C에서 24 시간 동안 가열되었다. 반응이 끝난 후 상온으로 식힌 뒤, 원심분리를 통해 초록색 파우더가 얻어졌으며 반응물을 물로 두번 행군 뒤 50 °C 오븐에서 건조시켜 MIL-101을 제조하였다.

[0077] MIL-101을 싸이올(thiol) 작용기로 개질하기 위해, 먼저 MIL-101을 섭씨 150 °C로 12 시간 동안 가열하여 금속 노드에 잡혀있는 물 분자를 날려 보내 활성화를 시켰다. 싸이올 작용기와 아민 작용기를 가지고 있는 시스테인(Cysteamine) 4 g을 톨루엔 120 mL에 섭씨 100 °C로 가열해 녹이고, 여기에 활성화된 MIL-101을 2g 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 그 다음 상기 혼합물은 섭씨 120 °C에서 12 시간 동안 환류한 후 수득된 반응물은 원심분리를 통해 분리되고 에탄올과 물로 행군 후 섭씨 70 °C 오븐에서 건조하였다. 상기 건조된 반응물은 MIL-101-SH로 명명하였다. 이를 통해 시스테인의 아민 작용기가 MIL-101의 메탈 사이트(Cr)에 부착되었고 싸이올 작용기는 표면에 노출되어 이후에 은 이온과 결합할 수 있게 되었다.

[0078] MIL-101-SH를 양전하로 하전된 은 나노입자로 침지시키기 위해 Ag(I)-thiolate 복합체를 이루도록 반응을 진행하였다. 먼저, MIL-101-SH 0.1 g을 실버 테트라플루오로보레이트($AgBF_4$) 용액(용매; 물/아세트니트릴 1:1 용적 비율, 4% 질량/용적)에 분산시킨 후, 빛이 없는 조건에서 3 시간 동안 교반한 후, 폴리비닐리덴 플루오라이드 멤브레인 필터(poly(vinylidene fluoride) membrane filter)로 파티클을 분리하고 6 mL의 에탄올로 씻어주었다. 마지막으로 분리된 파티클은 섭씨 230 °C로 예열된 오븐에서 12 시간 동안 가열하여 MIL-101의 기공 속에서 은 나노입자를 성장시켰다. 수득된 결과물은 Ag@MIL-101로 명명하였다.

[0079] 도 1은 (a) 상기 Ag@MIL-101의 합성 과정과 (b) 양전하로 하전된 상기 Ag@MIL-101 내 은 나노입자와 Ag 이온의 CO 분자와의 이중 복합체 형성 메커니즘을 보여준다. 특히 상기 도 1의 (b)를 참조하면, 분리막 내 존재하는 Ag 이온과 Ag@MIL-101 내 은 나노입자가 CO 분자와 각각 결합하여 이중 복합체를 형성하여 CO 분자들을 선택적으로 분리해낼 수 있음을 보여준다.

[0080] (3) 분리막의 제조

[0081] 상기 PGO 고분자 매트릭스 내에 은염($AgBF_4$), 안정제(HBF_4) 및 상기 Ag@MIL-101을 혼합하여 복합막(composite membrane) 형태의 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막을 제조하였다. 먼저 각기 다른 세 가지 용액/분산액을 준비하였다. 먼저, PGO 공중합체를 에탄올/물 혼합 용매 (80 부피% 에탄올, 20 부피% 물)에 10 중량%로 용해하여 PGO 고분자 용액을 준비하였다. 또한, 에탄올/물 혼합 용매 (80 부피% 에탄올, 20 부피% 물)에 Ag@MIL-101을 1 중량%로 2일 동안 분산시켜 Ag@MIL-101 분산 용액을 준비하였다. 마지막으로 에탄올/물 혼합 용매(80 부피% 에탄올, 20 부피% 물)에 $AgBF_4$ 와 HBF_4 를 용해하여 혼합 용액을 준비하였다.

[0082] 상기 $AgBF_4$ 및 HBF_4 의 혼합 용액을 1 시간 동안 교반한 후 Ag@MIL-101 분산 용액을 첨가하고, 1 시간 동안 교반하였다. 마지막으로 상기 PGO 고분자 용액을 첨가하고 3 시간 동안 교반하여 균일한 코팅 용액을 제조하였다. 이때, Ag@MIL-101의 투입량에 따른 멤브레인의 투과 성능을 알아보기 위해, 전체 용액의 농도 (PGO+ $AgBF_4$ + HBF_4 +Ag@MIL-101의 질량/전체 용액 질량)는 13 중량%로 하고, PGO: $AgBF_4$: HBF_4 를 2:8:1(1: 4: 0.5) 중량비로 고정된 후, Ag@MIL-101의 질량을 고분자 질량의 0, 5(0.05 중량비), 10(0.1 중량비), 20(0.2 중량비) 중량%로 각각 달리하였다. 제조된 용액을 RK 코터를 사용하여 PTMSP 거터층이 코팅된 폴리설펜 지지체 상에 코팅하였다.

[0083] $AgBF_4$ 를 줄여서 A, HBF_4 를 줄여서 H로 명명하였고, 대조된 복합막은 PGO/A/H-X (X; Ag@MIL-101의 고분자 함량에

대한 비율, 0, 5, 10, 20 중량%)로 명명하였다.

비교예 1: PGO 분리막의 제조

은염(AgBF_4), 은 안정제(HBF_4) 및 상기 Ag@MIL-101 을 혼합하지 않고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PGMA-POEM 가지형 공중합체로 이루어진 순수 PGO 분리막을 제조하였다.

비교예 2: PGO/A 분리막의 제조

PGO 고분자 매트릭스 내에 은염(AgBF_4)을 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PGO/A 분리막을 제조하였다.

비교예 3: PGO-10 분리막의 제조

PGO 고분자 매트릭스 내에 Ag@MIL-101 (고분자의 10 중량%)을 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PGO-10 분리막을 제조하였다.

실험예 1-1: FT-IR 및 XRD 분석

상기 실시예 1에서 제조된 금속유기골격체인 MIL-101, MIL-101-SH, Ag@MIL-101 에 대하여 표면 상태를 확인하기 위해 FT-IR 및 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 2 및 3에 나타내었다.

도 2는 상기 실시예 1에서 제조된 MIL-101, MIL-101-SH 및 Ag@MIL-101 의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 2를 참조하면, 상기 MIL-101-SH의 경우 1580 cm^{-1} 에서 싸이올 작용기에 해당하는 피크가 확인되었다. 또한 싸이올 작용기로 기능화시킨 MIL-101-SH와 상기 MIL-101-SH에 은 나노입자를 함침시킨 Ag@MIL-101 를 형성한 후에도 상기 MIL-101의 구조가 그대로 유지되는 것을 알 수 있었다.

도 3은 상기 실시예 1에서 제조된 시뮬레이션된(simulated) MIL-101, MIL-101, MIL-101-SH 및 Ag@MIL-101 의 XRD 패턴 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 3을 참조하면, MIL-101, MIL-101-SH, Ag@MIL-101 에서 모두 결정구조가 잘 유지된 것을 보여준다.

실험예 1-2: 질소 흡착-탈착 등온선, 기공 크기 분포도, TEM 및 XPS 스펙트럼 분석

상기 실시예 1에서 제조된 금속유기골격체인 MIL-101, Ag@MIL-101 에 대하여 표면 구조를 확인하기 위해 질소 흡착-탈착 등온선, 기공 크기 분포도, TEM 및 XPS 스펙트럼 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 4 내지 6에 나타내었다.

도 4는 상기 실시예 1에서 제조된 MIL-101 및 Ag@MIL-101 의 N_2 흡착-탈착 등온선 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 4를 참조하면, 상기 Ag@MIL-101 의 경우 금속유기골격체의 표면 및 내부에 은 나노입자가 결합됨으로 인해 비표면적이 감소하여 상기 MIL-101과 비교하여 Ag@MIL-101 의 흡착량(quantity adsorbed)이 절반 이하로 낮은 것을 알 수 있었다. 이러한 낮은 흡착량을 통해 기공 안에 은 나노 입자가 함침된 것을 확인하였다.

도 5는 상기 실시예 1에서 제조된 MIL-101 및 Ag@MIL-101 의 기공 크기 분포도 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 5를 참조하면, 상기 Ag@MIL-101 의 경우 기공 크기가 0.5 내지 1.0 nm와 1.25 내지 2 nm에 분포한 반면에 상기 MIL-101의 경우 1.5 내지 1.75 nm와 2 내지 2.5 nm에 기공 크기가 분포한 것을 확인하였다. 이를 통해 상기 Ag@MIL-101 는 MIL-101의 표면 및 내부에 은 나노입자가 함침됨으로 인해 기공 크기가 상대적으로 감소한 것임을 알 수 있었다.

도 6은 상기 실시예 1에서 제조된 Ag@MIL-101 의 (a, b) TEM 사진, (c) EDS 사진과 (d) 상기 비교예 2, 실시예 1 및 3에서 제조된 분리막의 Ag 3D XPS 프로파일 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 6을 참조하면, 상기 Ag@MIL-101 의 경우 금속유기골격체인 MIL-101의 표면 및 내부에 은 나노입자가 고르고 균일하게 함침되어 있음을 알 수 있었다. 또한 상기 도 6의 (d)를 살펴보면, 상기 비교예 2(PGO/A), 실시예 1(PGO/A/H-0), 실시예 3(PGO/A/H-10)의 경우 368.5 eV의 바인딩 에너지(binding energy)를 나타내는 반면에 상기 실시예 1(Ag@MIL-101)은 368.2 eV와 368.4 eV의 두 개의 바인딩 에너지(전자는 은 나노 파티클 중심의 금속 은 원자, 후자는 황과 화학적으로 결합해 있는 나노입자 표면의 은 원자)를 나타내는 것을 알 수 있었다.

실험예 2: 분리막의 SEM, FT-IR 스펙트럼, XRD 및 SAXS 패턴 분석

상기 실시예 1 내지 3과 비교예 1, 3에서 제조된 각 분리막에 대하여 단면 구조를 SEM으로 관찰하였고 CO 가스

투과에 따른 FT-IR 스펙트럼, XRD 및 SAXS 패턴을 분석하였으며, 그 결과는 도 7 및 8에 나타내었다.

[0101] 도 7은 (a) 상기 비교예 1의 PGO 분리막, (b) 비교예 2의 PGO/A 분리막, (c) 실시예 1의 PGO/A/H-0 분리막, (d) 실시예 2의 PGO/A/H-5 분리막 및 (e) 실시예 3의 PGO/A/H-10 분리막의 SEM 단면 이미지이다. 상기 도 7의 결과에 의하면, 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 2의 각 복합막 두께가 약 800 내지 1200 nm인 것을 확인하였다.

[0102] 도 8은 상기 비교예 1(PGO), 비교예 2(PGO/A), 실시예 1(PGO/A/H-0), 실시예 3(PGO/A/H-10)에서 제조된 각 분리막에 대하여 (a) CO 투과 전과 (b) CO 투과 후의 FT-IR 스펙트럼, (c) XRD 패턴 분석, (d) SAXS 패턴 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 8의 (a)를 참조하면, 각 분리막의 구성 성분에 따른 상호 작용을 확인한 결과, PGO 고분자에 AgBF_4 를 도입한 상기 비교예 2(PGO/A)의 경우 C=O 흡수 밴드(1732 cm^{-1})의 위치가 눈에 띄게 낮은 파수로 이동하였다. 이러한 이동은 카르보닐기의 산소가 Ag 이온에 전자를 제공하여 C=O 결합이 약화되었기 때문이다. 또한 C-O-C 밴드(1103 cm^{-1})와 에폭시 그룹 밴드(836 cm^{-1})는 거의 변화가 없어 Ag 이온과의 약한 상호작용을 나타냈다. 또한 상기 실시예 1 및 2의 경우 HBF_4 와 Ag@MIL-101을 혼합하여도 IR 스펙트럼 상에 큰 변화를 일으키지 않는 것을 확인하였다.

[0103] 또한 상기 도 8의 (b)를 참조하면, 각 분리막에 CO 가스를 몇 시간 동안 투과시킨 후 다시 FT-IR 스펙트럼을 얻었는데, CO 분자의 약한 흡수 밴드가 2023 cm^{-1} 과 2000 cm^{-1} 에서 PGO 분리막을 제외한 다른 분리막에서 모두 나타났다. 자유로운 CO 가스의 흡수 밴드는 2143 cm^{-1} 내지 2170 cm^{-1} 에서 나타나는 것에 비해 분리막에서의 CO 분자의 흡수 밴드의 감소 이유는 CO와 Ag의 π 백본딩을 통한 CO의 π^* 오비탈의 전자밀도 증가로 인해, C-O 결합의 세기가 약해졌기 때문이다. 이에 따라 FT-IR을 통해 CO 분자와 분리막 내 Ag 이온과의 복합체 형성을 뒷받침할 수 있었다.

[0104] 또한 상기 도 8의 (c) 및 (d)를 참조하면, 상기 비교예 2(PGO/A)의 경우 AgBF_4 의 도입에 따른 PGO의 비정질 피크가 두개로 쪼개지는 것을 확인하였다. 또한 상기 실시예 2(PGO/A/H-10)의 경우 상기 Ag@MIL-101의 도입에 따른 XRD 패턴의 변화는 관찰되지 않아 Ag@MIL-101이 분리막의 원자 단위 구조에 큰 영향을 끼치지 않는 것을 확인하였다.

[0105] 또한 상기 비교예 1(PGO 분리막)은 0.6 nm^{-1} 위치에 약한 피크를 나타내며 10.5 nm 의 마이크로 상분리 구조를 나타내었는데, AgBF_4 와 HBF_4 의 도입에 따른 구조 변화는 관찰되지 않았고 Ag@MIL-101을 투입할수록 피크가 사라지며 고분자 도메인의 무질서도가 증가함을 확인할 수 있었다.

[0106] 실험예 3-1: 분리막의 CO/N_2 분리 성능 분석

[0107] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 각 분리막에 대하여 30°C , 4 bar에서 PGO 기반 분리막의 CO/N_2 가스 분리 성능을 확인하였으며, 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0108] 하기 표 1은 CO/N_2 분리 성능을 평가한 결과를 나타낸 것이다.

표 1

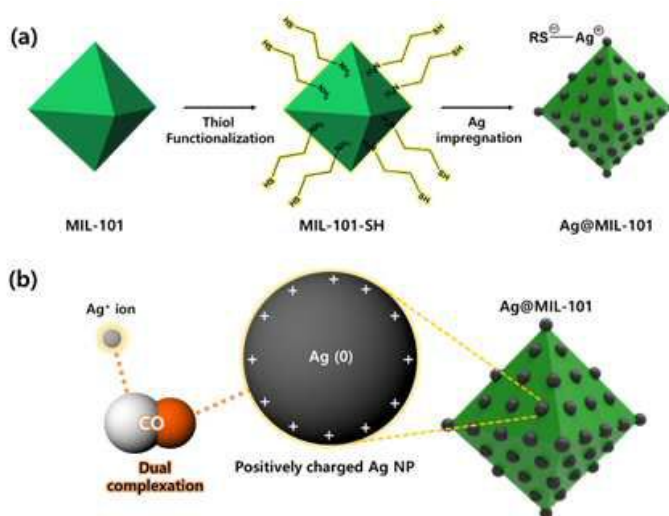
구분		Permeance (GPU)		Selectivity (CO/N_2)
		CO	N_2	
비교예 1	PGO	2.53	1.57	1.6
비교예 2	PGO/A	25.1	7.67	3.3
실시예 1	PGO/A/H-0	24.8	7.54	3.3
실시예 2	PGO/A/H-5	25.6	3.56	7.2
실시예 3	PGO/A/H-10	30.7	2.60	11.8
실시예 4	PGO/A/H-20	5.62	4.73	1.2
비교예 3	PGO-10	3.0	1.6	1.9

[0109]

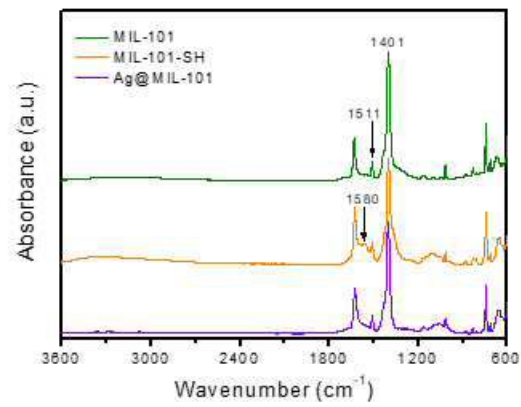
- [0110] 상기 표 1의 결과에 의하면, 상기 비교예 1(순수 PGO 분리막)의 경우 CO를 촉진 수송할 운반체가 없기 때문에 낮은 CO/N₂ 선택성을 나타냈다. 또한 PGO 공중합체에 AgBF₄를 도입한 상기 비교예 2(PGO/A)의 경우, CO 투과도가 25.1 GPU이고, CO/N₂ 선택도가 3.3을 나타내었다.
- [0111] 또한 상기 실시예 1 내지 4의 경우 AgBF₄만 도입되었을 때는 멤브레인의 CO/N₂ 선택성이 크게 개선되지 않았지만, Ag@MIL-101가 함께 도입되었을 때 CO/N₂ 선택도가 3.3에서 11.8으로 크게 증가하였다. 또한 상기 Ag@MIL-101의 조성 변화에 멤브레인의 분리 성능이 영향을 받으며, Ag@MIL-101이 고분자의 10 중량%가 첨가되었을 때 최적의 선택도와 투과도를 보였다.
- [0112] 또한 PGO와 Ag@MIL-101만으로 이루어진 상기 비교예 3(PGO-10)의 경우 상기 비교예 1(PGO 분리막)에 비해 CO/N₂ 선택도가 높은 것으로 보아, Ag@MIL-101가 자립적인 CO 촉진 수송 성능을 가지는 것을 알 수 있었다.
- [0113] **실험예 3-2: 기존 CO 분리용 분리막과의 CO/N₂ 분리 성능비교 분석**
- [0114] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 각 분리막에 대하여 기존 CO 분리용 분리막들과 CO/N₂ 분리 성능을 비교하였으며, 그 결과는 도 9에 나타내었다.
- [0115] 도 9는 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 분리막들과 기존 CO 분리용 분리막들의 CO/N₂ 분리 성능을 비교한 그래프이다. 상기 도 9를 참조하면, 상기 실시예 3(PGO/A/H-10)의 경우 기존에 보고된 분리막 보다 대체로 더 우수한 CO/N₂ 선택도를 나타내었다. 또한 Ag 이온과 Ag 나노입자를 함유한 금속유기골격체의 촉진 수송 운반체를 활용한 CO 분리막은 은염(AgBF₄) 및 은 안정제(HBF₄)의 상업적 이용 가능성이 있음을 확인하였으며, PGO 공중합체의 합성은 자유 라디칼 중합을 통해 스케일업이 충분히 가능함을 알 수 있었다.
- [0116] 도 10은 본 발명의 일 구현예에 따른 Ag⁺ 이온과 Ag@MIL-101을 포함하는 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막의 가속화된 CO 촉진 수송 메커니즘을 도식화한 도면이다. 상기 도 10을 참조하면, Ag 이온만이 분리막에 도입되었을 때 일반적인 촉진 수송이 진행된다면, Ag@MIL-101과 Ag⁺가 같이 도입되었을 때 고분자 매트릭스 내에서 CO의 이동이 이중의 촉진수송 운반체로 인해 더욱 가속화되어 촉진 수송 효과가 더 크게 나타남을 보여준다.

도면

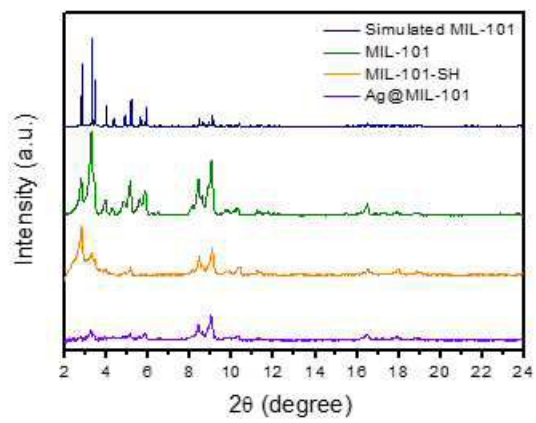
도면1



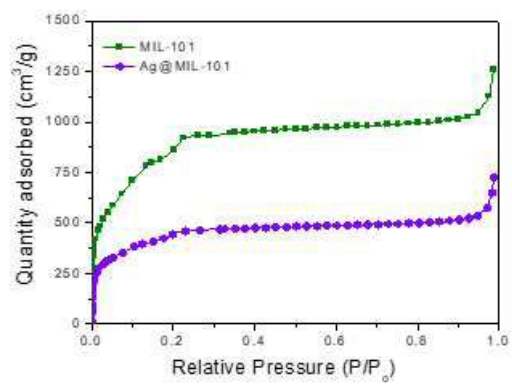
도면2



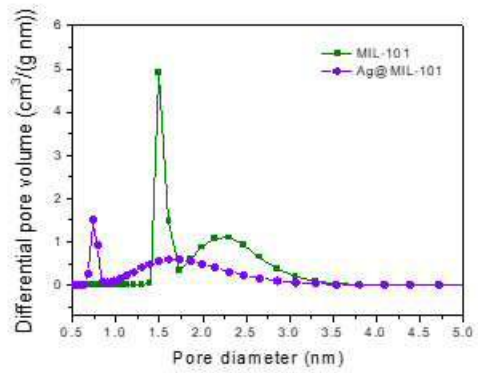
도면3



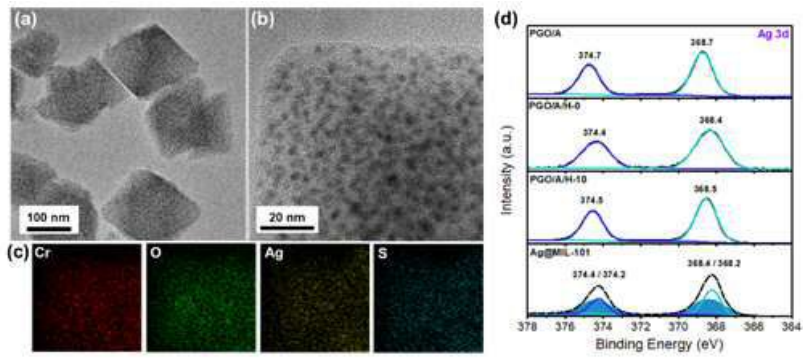
도면4



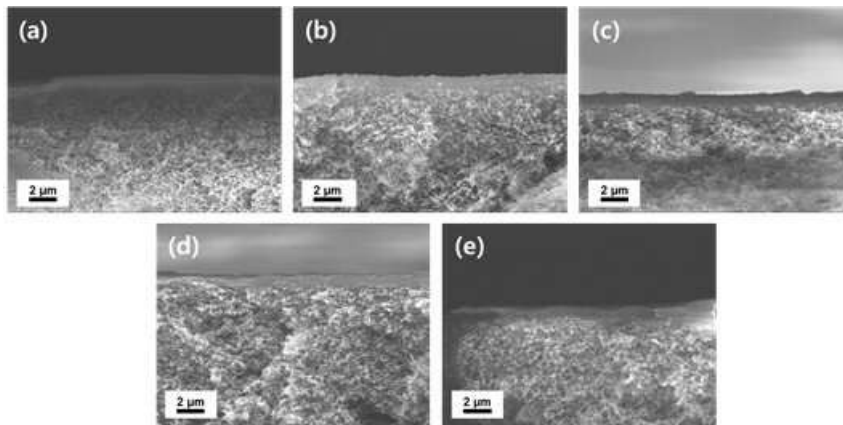
도면5



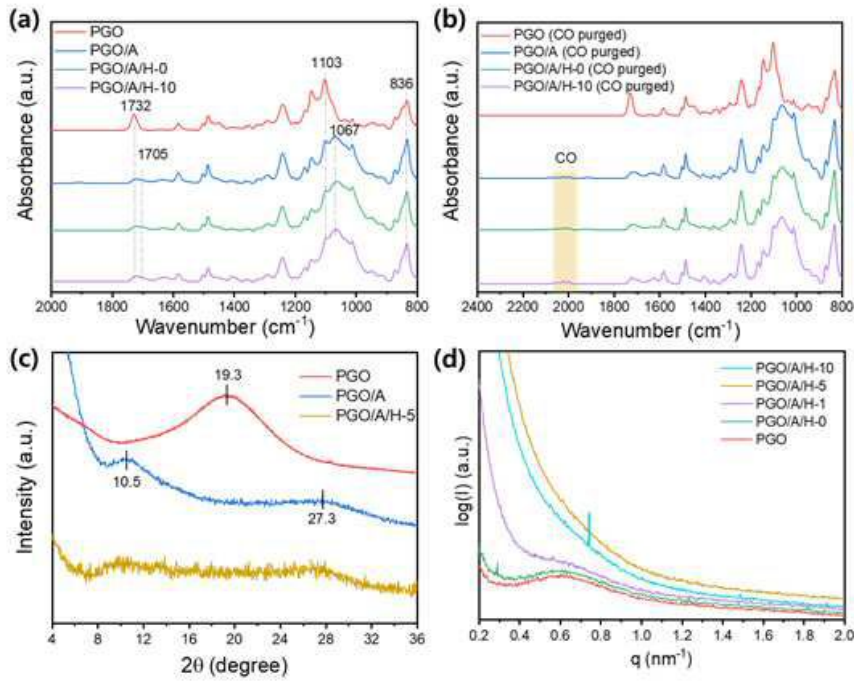
도면6



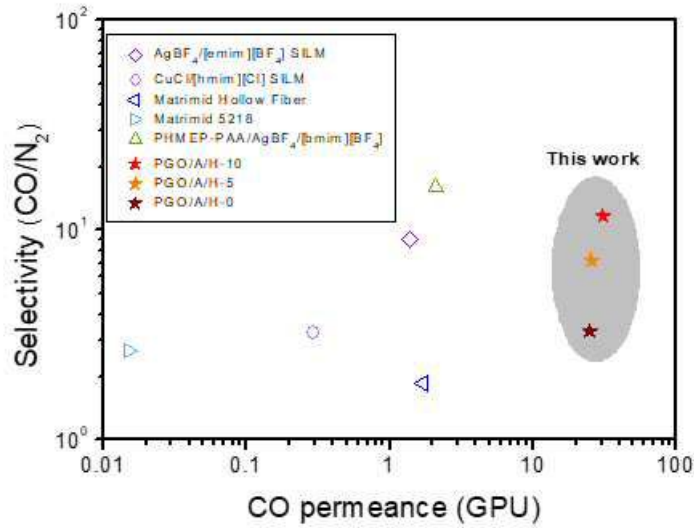
도면7



도면8



도면9



도면10

