



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0027901
(43) 공개일자 2023년02월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/12 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)
B01D 71/42 (2006.01) B01D 71/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 69/12 (2022.08)
B01D 53/228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0110183

(22) 출원일자 2021년08월20일

심사청구일자 2021년08월20일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김중학

서울특별시 양천구 목동로 212, 718동 304호(목동, 목동신시가지아파트7단지)

이창수

서울특별시 서대문구 성산로16길 5, 201호(연희동)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 24 항

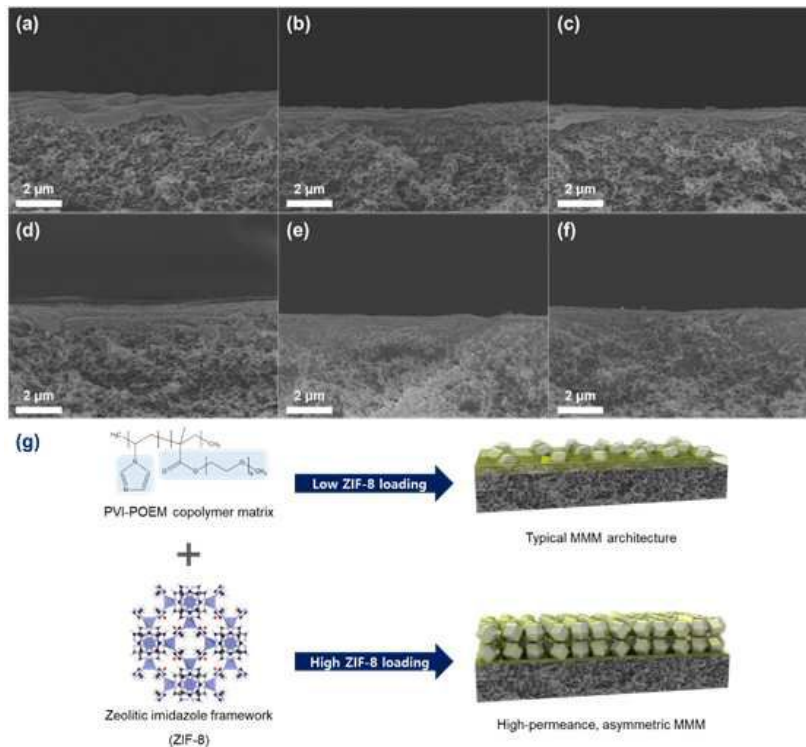
(54) 발명의 명칭 기체 분리용 혼합 매질 분리막, 이를 포함하는 기체 분리막, 상기 혼합 매질 분리막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기체 분리용 혼합 매질 분리막, 이를 포함하는 기체 분리막, 상기 혼합 매질 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 발명의 혼합 매질 분리막은 다공성 고분자 지지체의 표면 상에 선택층을 형성하되, 특정 폴리비닐이미다졸(PVI)-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM) 공중합체 사용과 금속-유기 골격체의 과량

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



사용을 동시에 만족함으로써 선택층의 상단에는 이산화탄소가 매우 빠르게 투과할 수 있는 다공성층과 하단에는 이산화탄소의 선택도를 높일 수 있는 매우 얇은 조밀층으로 이루어진 초박형, 비대칭성 구조의 막을 형성할 수 있다.

이러한 본 발명의 혼합 매질 분리막은 PVI-POEM 공중합체와 금속-유기 골격체 간의 우수한 상호작용에 의해 막의 결함이 발생하지 않으면서 매우 얇은 비대칭성 구조를 형성하여 기존 기체 분리막에 비하여 기체 투과도 및 선택도를 현저히 향상시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류

B01D 67/0088 (2022.08)

B01D 69/10 (2022.08)

B01D 71/42 (2022.08)

B01D 71/62 (2013.01)

B01D 2257/504 (2013.01)

B01D 2325/022 (2022.08)

B01D 2325/20 (2013.01)

Y02C 20/40 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711121337
과제번호	2020K1A4A7A0209537111
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	전략형국제공동연구사업(R&D)
연구과제명	신규 흡착제/분리막 개발을 통한 개질가스로부터 고순도 수소 생산 및 CO2 포집을 위한 막분리-PSA 통합공정 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.07.20 ~ 2021.07.19

명세서

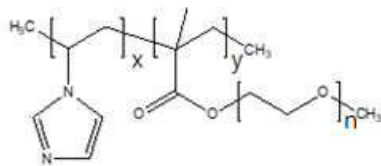
청구범위

청구항 1

다공성 고분자 지지체; 및 상기 다공성 고분자 지지체 상부의 일면 또는 양면에 형성된 선택층;을 포함하는 기체 분리용 혼합 매질 분리막으로서,

상기 선택층은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리비닐이미다졸(PVI)-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM) 공중합체를 포함하는 고분자 매트릭스 및 제1 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF)를 포함하는 조밀층; 및 상기 조밀층의 상부에 위치하면서 제2 금속-유기 골격체로 이루어진 다공성층;을 포함하는 기체 분리용 혼합 매질 분리막.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 5 내지 50이고, y는 50 내지 120이며, x:y는 10:90 내지 40:60이고, n은 1 내지 30의 정수이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 지지체는 폴리설폰, 폴리에스터설폰, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아크릴로니트릴, 셀룰로스아세테이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올 및 폴리아릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 기체 분리용 혼합 매질 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 지지체는 표면이 폴리(1-트리메틸실릴-1-프로핀)으로 코팅된 표면 코팅층을 더 포함하는 것인 기체 분리용 혼합 매질 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 15 내지 40이고, y는 60 내지 90이며, x:y는 25:75 내지 35:65이고, n은 5 내지 12의 정수인 것인 기체 분리용 혼합 매질 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 금속 유기 골격체는 선택층 100 중량%에 대하여 35 내지 65 중량%를 포함하는 것인 기체 분리용 혼합 매질 분리막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 금속 유기 골격체는 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체(zeolitic imidazole framework, ZIF)인 것인 기체 분리용 혼합 매질 분리막.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체는 ZIF-7, ZIF-8, ZIF-22, ZIF-90, ZIF-8-90 및 ZIF-7-8로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 기체 분리용 혼합 매질 분리막.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체의 아연(Zn) 함유량은 상기 선택층에 포함된 총 원자수를 기준으로 4 내지 10 원자%를 포함하는 것인 기체 분리용 혼합 매질 분리막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 선택층은 두께가 0.01 내지 1 μm 인 조밀층과 두께가 0.1 내지 5 μm 인 다공성층으로 이루어진 비대칭성 구조를 가지는 것인 기체 분리용 혼합 매질 분리막.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 선택층은 AFM 분석 결과 표면 거칠기 계수(roughness factor, Rq)가 70 내지 85 nm이고, 다공성도(porosity)가 54 내지 71%인 것인 기체 분리용 혼합 매질 분리막.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 기체는 이산화탄소, 질소 및 메탄 중에서 선택된 1종 이상인 것인 기체 분리용 혼합 매질 분리막.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 혼합 매질 분리막을 포함하는 기체 분리막.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 기체 분리막은 이산화탄소(CO_2) 투과도가 2058 GPU 이상이고, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도가 22.1 이상이고, 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도가 9.7 이상인 것인 기체 분리막.

청구항 14

제12항의 기체 분리막을 포함하는 기체 분리 모듈.

청구항 15

제12항의 기체 분리막을 포함하는 기체 분리 장치.

청구항 16

폴리비닐이미다졸(PVI)에 폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM)를 개시제의 존재 하에 중합시켜 하기 화학식 1로 표시되는 폴리비닐이미다졸(PVI)-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM) 공중합체를 제조하는 단계;

금속 전구체 및 유기 전구체를 혼합하여 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF)를 제조하는 단계;

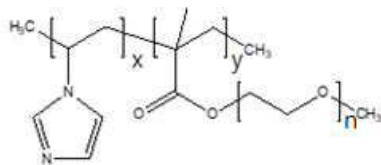
용매에 상기 폴리비닐이미다졸(PVI)-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM) 공중합체 및 상기 금속 유기 골격체를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

다공성 고분자 지지체 상부의 일면 또는 양면에 상기 혼합물을 코팅하여 선택층을 형성하는 단계; 및

상기 선택층이 형성된 다공성 고분자 지지체를 건조시켜 기체 분리용 혼합 매질 분리막을 제조하는 단계;

를 포함하는 기체 분리용 혼합 매질 분리막의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 5 내지 50이고, y는 50 내지 120이며, x:y는 10:90 내지 40:60이고,

n은 1 내지 30의 정수이다.)

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 상기 혼합물 100 중량%에 대하여 35 내지 65 중량%를 혼합하는 것인 기체 분리용 혼합 매질 분리막의 제조방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 테트라하이드로퓨란, 에틸아세테이트, 클로로포름, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 기체 분리용 혼합 매질 분리막의 제조방법.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 선택층을 형성하는 단계 전에, 상기 다공성 고분자 지지체의 표면에 폴리(1-트리메틸실릴-1-프로펜)을 이용하여 표면 코팅층을 형성하는 단계;를 더 포함하는 것인 기체 분리용 혼합 매질 분리막의 제조방법.

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 선택층을 형성하는 단계에서 선택층의 코팅량은 2 내지 10 중량%인 것인 기체 분리용 혼합 매질 분리막의 제조방법.

청구항 21

제16항에 있어서,

상기 선택층을 형성하는 단계에서 선택층은 두께가 0.01 내지 1 μm 인 조밀층과 두께가 0.1 내지 5 μm 인 다공성층으로 이루어진 비대칭성 구조를 형성하는 것인 기체 분리용 혼합 매질 분리막의 제조방법.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 조밀층은 상기 폴리비닐이미다졸(PVI)-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM) 공중합체를 포함하는 고분자 매트릭스 및 제1 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF)를 포함하고,

상기 다공성층은 상기 조밀층의 상부에 위치하면서 제2 금속-유기 골격체로 이루어진 것인 기체 분리용 혼합 매질 분리막의 제조방법.

청구항 23

제16항에 있어서,

상기 기체 분리용 혼합 매질 분리막을 제조하는 단계에서 건조는 20 내지 30 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 4 내지 8 시간 동안 수행하는 것인 기체 분리용 혼합 매질 분리막의 제조방법.

청구항 24

제16항에 있어서,

상기 다공성 고분자 지지체는 폴리설폰이고,

상기 선택층을 형성하는 단계 전에, 상기 다공성 고분자 지지체의 표면에 폴리(1-트리메틸실릴-1-프로펜)을 이용하여 표면 코팅층을 형성하는 단계;를 더 포함하고,

상기 공중합체를 제조하는 단계는 상기 폴리비닐이미다졸(PVI) 및 폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM)를 25:75

내지 35:65 중량비로 혼합하고,

상기 개시제는 아조비스부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN)이고,

상기 화학식 1에서 x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 15 내지 40이고, y는 60 내지 90이며, x:y는 25:75 내지 35:65이고, n은 5 내지 12의 정수이고,

상기 금속 유기 골격체는 상기 혼합물 100 중량%에 대하여 40 내지 50 중량%를 포함하고,

상기 금속 유기 골격체는 ZIF-8이고,

상기 ZIF-8의 아연(Zn) 함유량은 상기 선택층에 포함된 총 원자수를 기준으로 5.7 내지 6.4 원자%를 포함하고,

상기 용매는 에탄올 및 물의 혼합 용매이고,

상기 선택층의 코팅량은 2.7 내지 3 중량%이고,

상기 선택층은 두께가 0.05 내지 0.5 μm 인 조밀층과 두께가 0.2 내지 2 μm 인 다공성층으로 이루어진 비대칭성 구조를 가지는 것이고,

상기 선택층은 AFM 분석 결과 표면 거칠기 계수(roughness factor, Rq)가 75.7 내지 79.1 nm이고, 다공성도(porosity)가 54 내지 71%이고,

상기 기체 분리용 혼합 매질 분리막을 제조하는 단계에서 건조는 23 내지 27 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 5 내지 7 시간 동안 수행하는 것인 기체 분리용 혼합 매질 분리막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기체 분리용 혼합 매질 분리막, 이를 포함하는 기체 분리막, 상기 혼합 매질 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기체 분리막 중 특히 이산화탄소의 분리는 정부의 2050 탄소중립전략이 발표됨에 따라 연소 후 이산화탄소 가스의 분리에 대한 관심이 더욱 증대되고 있다. 이를 해결하기 위해서 공정 비용측면에서 유리하고 열역학적으로도 이산화탄소 분리에 상변화가 동반되지 않기 때문에 에너지 효율적인 기체 분리막을 활용하려는 연구가 진행되고 있다. 그러나 여전히 낮은 기체 분리막의 이산화탄소 투과도와 분리도는 여전히 그 큰 제약으로 남아있다.

[0003] 고분자 기반의 기체 분리막은 고분자의 자유 부피(free volume)를 통하여 기체가 투과하는 원리를 활용한다. 그러나 고분자만으로 이루어진 기체 분리막은 투과도의 한계를 가지고 있고, 얇은 막을 형성하기 어려운 물리적 성질을 가지고 있어 이를 동시에 만족할 수 있는 혼합 매질 분리막(mixed-matrix membrane, MMM)을 활용하는 기술이 요구된다.

[0004] 혼합 매질 분리막은 다공성 충전제를 고분자 매트릭스에 첨가하게 되면 이산화탄소가 투과할 수 있는 통로(pathway)가 더 넓어지게 되어 투과도가 급격하게 증가하게 된다. 그러나 일반적으로 그 계면에서 결함(defect)이 발생하여 분리도를 떨어뜨리는 원인이 되거나 막이 잘 형성되지 않는 근본적인 원인을 제공하는 문제가 있다.

[0005] 따라서 기존의 혼합 매질 분리막이 가진 계면 결함을 방지하고, 우수한 기체 투과도 및 선택도를 가지며 막 형성이 잘 이루어질 수 있는 새로운 분리막 소재에 대한 연구 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2225357호

발명의 내용

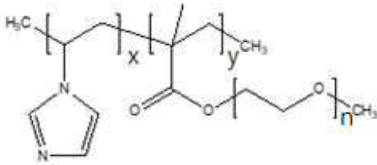
해결하려는 과제

- [0007] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 비대칭성 구조의 선택층이 형성되어 기체 투과도 및 선택도가 현저하게 향상된 기체 분리용 혼합 매질 분리막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0008] 또한 본 발명은 상기 혼합 매질 분리막을 포함하는 기체 분리막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0009] 또한 본 발명은 상기 기체 분리막을 포함하는 기체 분리 모듈을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0010] 또한 본 발명은 상기 기체 분리막을 포함하는 기체 분리 장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0011] 또한 본 발명은 기체 분리용 혼합 매질 분리막의 제조방법을 제공하는 것으로 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 다공성 고분자 지지체; 및 상기 다공성 고분자 지지체 상부의 일면 또는 양면에 형성된 선택층;을 포함하는 기체 분리용 혼합 매질 분리막으로서, 상기 선택층은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리비닐이미다졸(PVI)-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM) 공중합체를 포함하는 고분자 매트릭스 및 제1 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF)를 포함하는 조밀층; 및 상기 조밀층의 상부에 위치하면서 제2 금속-유기 골격체로 이루어진 다공성층;을 포함하는 기체 분리용 혼합 매질 분리막을 제공한다.

- [0013] [화학식 1]

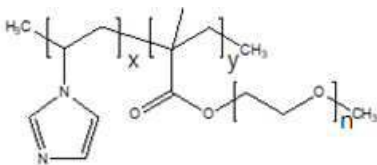


- [0014]
- [0015] (상기 화학식 1에서, x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 5 내지 50이고, y는 50 내지 120이며, x:y는 10:90 내지 40:60이고, n은 1 내지 30의 정수이다.)

- [0016] 또한 본 발명은 상기 혼합 매질 분리막을 포함하는 기체 분리막을 제공한다.
- [0017] 또한 본 발명은 상기 기체 분리막을 포함하는 기체 분리 모듈을 제공한다.
- [0018] 또한 본 발명은 상기 기체 분리막을 포함하는 기체 분리 장치를 제공한다.

- [0019] 또한 본 발명은 폴리비닐이미다졸(PVI)에 폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM)를 개시제의 존재 하에 중합시켜 하기 화학식 1로 표시되는 폴리비닐이미다졸(PVI)-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM) 공중합체를 제조하는 단계; 금속 전구체 및 유기 전구체를 혼합하여 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF)를 제조하는 단계; 용매에 상기 폴리비닐이미다졸(PVI)-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM) 공중합체 및 상기 금속-유기 골격체를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 다공성 고분자 지지체 상부의 일면 또는 양면에 상기 혼합물을 코팅하여 선택층을 형성하는 단계; 및 상기 선택층이 형성된 다공성 고분자 지지체를 건조시켜 기체 분리용 혼합 매질 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 기체 분리용 혼합 매질 분리막의 제조방법을 제공한다.

- [0020] [화학식 1]



- [0021]
- [0022] (상기 화학식 1에서, x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 5 내지 50이고, y는 50 내지 120이며, x:y는 10:90 내지 40:60이고, n은 1 내지 30의 정수이다.)

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 혼합 매질 분리막은 다공성 고분자 지지체의 표면 상에 선택층을 형성하되, 특정 폴리비닐이미다졸(PVI)-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM) 공중합체 사용과 금속-유기 골격체의 과량 사용을 동시에 만족

함으로써 선택층의 상단에는 이산화탄소가 매우 빠르게 투과할 수 있는 다공성층과 하단에는 이산화탄소의 선택도를 높일 수 있는 매우 얇은 조밀층으로 이루어진 초박형, 비대칭성 구조의 막을 형성할 수 있다.

[0024] 이러한 본 발명의 혼합 매질 분리막은 PVI-POEM 공중합체와 금속-유기 골격체 간의 우수한 상호작용에 의해 막의 결함이 발생하지 않으면서 매우 얇은 비대칭성 구조를 형성하여 기존 기체 분리막에 비하여 기체 투과도 및 선택도를 현저히 향상시킬 수 있다.

[0025] 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

[0026] 도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 합성된 PVI-POEM 공중합체의 합성 모식도(a), PVI-POEM 공중합체, ZIF-8 및 PZ-x 시리즈의 FT-IR 그래프(b) 및 PVI-POEM 공중합체와 PZ-x 시리즈의 DSC 그래프(c) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 합성된 PVI-POEM 공중합체, ZIF-8 및 PZ-x 시리즈의 XRD 결과 그래프(a), TGA 결과 그래프(b) 및 XPS 분석 결과 그래프(c, d, e)이다.

도 3은 본 발명의 실시예 4 내지 6 및 비교예 5 내지 7에서 합성된 PZ-x-thin 시리즈(혼합 매질 분리막)에 대한 FE-SEM 단면 사진(a 내지 f)과 PZ-x-thin 혼합 매질 분리막의 제조 과정을 개략적으로 나타낸 모식도(g)이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 합성된 PZ-x 시리즈(혼합 매질 분리막)에 대한 FE-SEM 단면 사진(a 내지 f)이다. 상기 도 4에서 FE-SEM 단면 사진은 각각 (a) PZ-10, (b) PZ-20, (c) PZ-30, (d) PZ-40, (e) PZ-50, (f) PZ-60을 나타내었다.

도 5는 순수 PVI-POEM 고분자막(a), 본 발명의 비교예 1(b), 실시예 1(c) 및 실시예 2(d)에서 합성된 PZ-x 시리즈(혼합 매질 분리막)에 대한 AFM 결과 사진이다.

도 6은 본 발명의 순수 PVI-POEM 고분자 분리막과 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 합성된 PZ-x 시리즈(혼합 매질 분리막)에 대하여 (a) 투과도가 i) 높은, ii) 낮은 지지체를 사용한 CO₂/CH₄ 분리 성능 그래프(PZ-x 시리즈), (b) 상기 순수 PVI-POEM-thin 고분자 분리막과 실시예 4 내지 6 및 비교예 6 내지 8에서 합성된 PZ-x-thin 시리즈의 CO₂/CH₄ 분리 성능 그래프, (c) 상기 PZ-x-thin 시리즈의 CO₂/N₂ 분리 성능 그래프, (d) 상기 실시예 5(PZ-50-thin)의 시간에 따른 안정성(stability) 측정 그래프를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 3(d, c, b) 및 비교예 4(a)에서 합성된 PZ-x 시리즈(혼합 매질 분리막)를 이용한 기체 분리막에 대하여 ZIF-8과 PVI-POEM 비율에 따른 ZIF-8 표면에 고분자의 거리(distance) 비교 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 4에서 합성된 PZ-x 시리즈(혼합 매질 분리막)를 이용한 기체 분리막에 대하여 ZIF-8:PVI-POEM의 혼합비가 각각 (a) 80:20(비교예 4), (b) 60:40(실시예 3), (c) 50:50(실시예 2) 및 (d) 40:60(실시예 1)의 구성 비율에 따른 자유 부피(free volume)와 다공성도(porosity)를 계산한 결과이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 4에서 합성된 PZ-x 시리즈(혼합 매질 분리막)를 이용한 기체 분리막에 대하여 (a, b) CO₂, (c, d) CH₄, (e, f) N₂와 PZ-x 시리즈 간의 에너지 프로파일 그래프와 (g) CO₂/CH₄ 및 (h) CO₂/N₂의 상대적인 상호작용 에너지 플롯(interaction energy plot) 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.

[0028] 본 발명은 기체 분리용 혼합 매질 분리막, 이를 포함하는 기체 분리막, 상기 혼합 매질 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

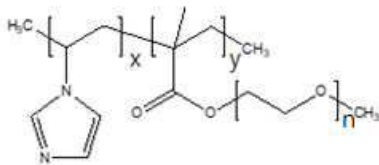
[0029] 앞서 설명한 바와 같이, 기존의 혼합 매질 분리막은 고분자 매트릭스에 다공성 충전체를 혼합하여 기체 투과도를 증가시켰으나, 그 계면에서 결함이 발생하여 분리도를 떨어뜨리는 원인이 되거나 막이 제대로 형성되지 않는 문제가 있었다.

[0030] 이에 본 발명에서는 다공성 고분자 지지체의 표면 상에 선택층을 형성하되, 특정 폴리비닐이미다졸(PVI)-폴리옥시에틸렌테타크릴레이트(POEM) 공중합체의 사용과 금속-유기 골격체의 과량 사용을 동시에 만족함으로써 선택층의 상단에는 이산화탄소가 매우 빠르게 투과할 수 있는 다공성층과 하단에는 이산화탄소의 선택도를 높일 수 있는 매우 얇은 조밀층으로 이루어진 비대칭성 구조의 막을 형성된 기체 분리용 혼합 매질 분리막을 제조할 수 있었다.

[0031] 이러한 본 발명의 혼합 매질 분리막은 PVI-POEM 공중합체와 금속-유기 골격체 간의 우수한 상호작용에 의해 막의 결합이 발생하지 않으면서 매우 얇은 비대칭성 구조를 형성하여 기존 기체 분리막에 비하여 기체 투과도 및 선택도를 현저히 향상시킬 수 있다.

[0032] 구체적으로 본 발명은 다공성 고분자 지지체; 및 상기 다공성 고분자 지지체 상부의 일면 또는 양면에 형성된 선택층;을 포함하는 기체 분리용 혼합 매질 분리막으로서, 상기 선택층은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리비닐이미다졸(PVI)-폴리옥시에틸렌테타크릴레이트(POEM) 공중합체를 포함하는 고분자 매트릭스 및 제1 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF)를 포함하는 조밀층; 및 상기 조밀층의 상부에 위치하면서 제2 금속-유기 골격체로 이루어진 다공성층;을 포함하는 기체 분리용 혼합 매질 분리막을 제공한다.

[0033] [화학식 1]



[0034]

[0035] (상기 화학식 1에서, x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 5 내지 50이고, y는 50 내지 120이며, x:y는 10:90 내지 40:60이고, n은 1 내지 30의 정수이다. 바람직하게는 x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 15 내지 40이고, y는 60 내지 90이며, x:y는 25:75 내지 35:65이고, n은 5 내지 12의 정수이다.)

[0036] 상기 다공성 고분자 지지체는 폴리설폰, 폴리에스터설폰, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아크릴로니트릴, 셀룰로오스아세테이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올 및 폴리아릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 폴리설폰, 폴리에스터설폰 및 폴리아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 폴리설폰일 수 있다. 상기 폴리설폰은 다른 다공성 고분자 지지체에 비해 가격이 저렴하면서도 높은 다공성도로 인해 기체 투과도가 매우 우수한 이점이 있다.

[0037] 상기 다공성 고분자 지지체는 기체 투과도가 5000 내지 500000 GPU인 것일 수 있다.

[0038] 상기 다공성 고분자 지지체는 표면이 폴리(1-트리메틸실릴-1-프로판)으로 코팅된 표면 코팅층을 더 포함할 수 있다. 상기 표면 코팅층은 기체 투과도가 우수한 고분자를 상기 다공성 고분자 지지체의 표면 상에 코팅한 것으로 상기 선택층과의 계면 결합을 방지하고 상호작용을 증대시키기 위해 형성할 수 있다.

[0039] 상기 폴리비닐이미다졸(PVI)-폴리옥시에틸렌테타크릴레이트(POEM) 공중합체는 물과 에탄올에 대한 용해도가 매우 높은 고분자이며, 이산화탄소와 상호작용이 매우 우수한 폴리에틸렌글리콜기와 이미다졸링기를 동시에 가지고 있어 금속-유기 골격체와 혼합 시 화학적 유사성이 높아 분산성 및 계면 접착 능력이 우수하며, 고무 같은 물성으로 인해 계면 결합이 거의 없는 무결합의 매우 얇고 조밀한 고분자 매트릭스 막을 형성할 수 있다.

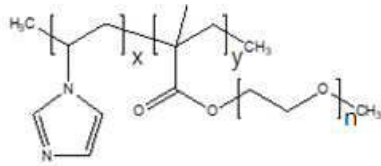
[0040] 일반적으로 기존 분리막은 30 중량% 이상의 금속 유기 골격체를 혼합하는 경우 막이 잘 형성되지 않을 수 있으나, 본 발명에서는 고분자 매트릭스와 금속 유기 골격체 간의 상호작용이 매우 우수한 소재를 선택적으로 사용하고, 과량의 금속 유기 골격체를 혼합함으로써 결합이 없는 비대칭 구조의 막을 형성하여 기체 분리성능을 향상시킬 수 있다. 이러한 상기 제1 및 제2 금속 유기 골격체는 선택층 100 중량%에 대하여 35 내지 65 중량%, 바람직하게는 40 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 50 중량%, 가장 바람직하게는 50 중량%를 포함할 수 있다.

[0041] 이때, 상기 제1 및 제2 금속 유기 골격체의 함량이 35 중량% 미만이면 상기 선택층이 조밀층과 다공성층으로 이루어진 비대칭성 구조를 형성하지 못하여 향상된 기체 분리성능을 기대할 수 없다. 반대로 65 중량% 초과이면 상기 선택층이 과도한 비대칭성 구조를 형성하여 기체 투과도는 우수하나 상대적으로 기체 선택도가 현저하게

저하될 수 있다.

- [0042] 상기 제1 및 제2 금속 유기 골격체는 다공성의 균일한 기공 구조를 가지는 것으로 바람직하게는 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체(zeolitic imidazole framework, ZIF)일 수 있다. 상기 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체의 구체적인 예로는 ZIF-7, ZIF-8, ZIF-22, ZIF-90, ZIF-8-90 및 ZIF-7-8로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 ZIF-8일 수 있다. 상기 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체는 물과 에탄올에 대한 용매 분산성이 우수하며, 상기 PVI-POEM 공중합체와의 상호작용이 매우 우수하여, 기체 분리막으로의 적용 가능한 이점이 있다.
- [0043] 상기 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체의 아연(Zn) 함유량은 상기 선택층에 포함된 총 원자수를 기준으로 4 내지 10 원자%, 바람직하게는 5 내지 8 원자%, 가장 바람직하게는 5.7 내지 6.4 원자%를 포함할 수 있다. 이때, 상기 아연 함유량이 4 원자% 미만이면 혼합 매질 분리막의 기계적 강도 및 내구성이 저하되어 막이 쉽게 찢어질 수 있고, 반대로 10 원자% 초과이면 기체가 투과할 수 있는 채널이 줄어들어 기체 분리성능이 저하될 수 있다.
- [0044] 상기 선택층은 두께가 0.01 내지 1 μm , 바람직하게는 0.05 내지 0.5 μm 인 조밀층과 두께가 0.1 내지 5 μm , 바람직하게는 0.2 내지 2 μm 인 다공성층으로 이루어진 비대칭성 구조를 가질 수 있다. 상기 조밀층은 이산화탄소와 친화적인 특성을 가진 상기 PVI-POEM 공중합체를 포함하는 고분자 매트릭스 및 제1 금속-유기 골격체를 포함하고 있어 이산화탄소 선택도를 향상시킬 수 있다. 상기 다공성층은 상기 조밀층의 상부에 위치하면서 제2 금속-유기 골격체로 이루어져 있어 모든 기체가 매우 빠르게 투과할 수 있는 통로 역할을 할 수 있으며, 이로 인해 기존의 다른 기체 분리막에 비해 매우 높은 기체 투과도를 가질 수 있다.
- [0045] 일반적인 기체 분리막의 경우 수마이크로미터 정도의 두꺼운 층으로 구성되는데 두께가 두꺼울수록 기체 투과도가 떨어지기 때문에 막 자체의 기체 투과성능을 증가시키는 것이 중요하다. 이에 따라 상기 선택층으로 특정 폴리비닐이미다졸(PVI)-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM) 공중합체를 사용하지 않거나 금속-유기 골격체를 과량 혼합하지 않을 경우 비대칭성 구조를 갖는 조밀층 및 다공성층을 포함한 선택층을 형성할 수 없으며, 기체 선택도는 기존 기체 분리막과 동등 수준을 유지할 수 있으나 기체 투과도가 저조하여 전체적인 기체 분리성능이 저하될 수 있다.
- [0046] 상기 선택층은 AFM 분석 결과 표면 거칠기 계수(roughness factor, Rq)가 70 내지 85 nm, 바람직하게는 75.7 내지 79.1 nm이고, 다공성도(porosity)가 54 내지 71%일 수 있다.
- [0047] 상기 기체는 이산화탄소, 질소 및 메탄 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0048] 상기한 바와 같이, 본 발명의 기체 분리용 혼합 매질 분리막은 특정 폴리비닐이미다졸(PVI)-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM) 공중합체의 사용과 금속-유기 골격체의 과량 사용을 동시에 만족함으로써 다공성 고분자 지지체 상에 이산화탄소를 효과적으로 분리해낼 수 있는 조밀층과 이산화탄소 투과성이 매우 우수한 다공성층이 비대칭성 구조로 이루어진 선택층을 형성시켜 막 자체의 기체 투과도 및 선택도를 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0049] 한편, 본 발명은 상기 혼합 매질 분리막을 포함하는 기체 분리막을 제공한다.
- [0050] 상기 기체 분리막은 이산화탄소(CO_2) 투과도가 2058 GPU 이상이고, 이산화탄소/질소(CO_2/N_2) 선택도가 22.1 이상이고, 이산화탄소/메탄(CO_2/CH_4) 선택도가 9.7 이상일 수 있다.
- [0051] 또한, 본 발명은 상기 기체 분리막을 포함하는 기체 분리 모듈을 제공한다.
- [0052] 또한, 본 발명은 상기 기체 분리막을 포함하는 기체 분리 장치를 제공한다.
- [0053] 또한, 본 발명은 폴리비닐이미다졸(PVI)에 폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM)를 개시제의 존재 하에 중합시켜 하기 화학식 1로 표시되는 폴리비닐이미다졸(PVI)-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM) 공중합체를 제조하는 단계; 금속 전구체 및 유기 전구체를 혼합하여 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF)를 제조하는 단계; 용매에 상기 폴리비닐이미다졸(PVI)-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM) 공중합체 및 상기 금속 유기 골격체를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 다공성 고분자 지지체 상부의 일면 또는 양면에 상기 혼합물을 코팅하여 선택층을 형성하는 단계; 및 상기 선택층이 형성된 다공성 고분자 지지체를 건조시켜 기체 분리용 혼합 매질 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 기체 분리용 혼합 매질 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0054] [화학식 1]



[0055]

[0056] (상기 화학식 1에서, x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 5 내지 50이고, y는 50 내지 120이며, x:y는 10:90 내지 40:60이고, n은 1 내지 30의 정수이다. 바람직하게는 x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 15 내지 40이고, y는 60 내지 90이며, x:y는 25:75 내지 35:65이고, n은 5 내지 12의 정수이다.)

[0057] 상기 공중합체를 제조하는 단계는 상기 폴리비닐이미다졸(PVI) 및 폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM)를 10:90 내지 40:60 중량비, 바람직하게는 25:75 내지 35:65 중량비, 가장 바람직하게는 30:70 중량비로 혼합할 수 있다.

[0058] 상기 개시제는 상기 폴리비닐이미다졸(PVI) 및 폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM)의 혼합용액 100 중량부에 대하여 0.01 내지 1 중량부, 바람직하게는 0.05 내지 0.5 중량부, 가장 바람직하게는 0.2 중량부를 혼합할 수 있다. 이때, 상기 개시제의 함량이 0.01 중량부 미만이면 라디칼 중합이 제대로 일어나지 않을 수 있고, 반대로 1 중량부 초과이면 과도한 라디칼 중합에 의해 기체 분리성능 및 기계적 물성이 저하될 수 있다.

[0059] 상기 개시제는 아조비스부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN), 암모늄 퍼설파이트(ammonium persulfate) 및 하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 아조비스부티로니트릴을 사용할 수 있다.

[0060] 상기 금속 유기 골격체를 제조하는 단계에서 상기 금속 전구체는 아연, 티타늄, 철, 지르코늄, 구리, 알루미늄, 크롬, 갈륨, 마그네슘 및 망간으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 아연, 철, 구리, 마그네슘 및 망간으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 더욱 바람직하게는 아연, 철 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 아연일 수 있다.

[0061] 상기 아연 전구체의 구체적인 예로는 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $Zn(OH)_2$ 및 $Zn(CH_3COO)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다. 바람직하게는 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 일 수 있다.

[0062] 상기 유기 전구체는 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 이미다졸(imidazole), 1-에틸이미다졸(1-ethylimidazole), 2-니트로이미다졸(2-nitroimidazole), 4-메틸-5-이미다졸카르복시알데히드(4-methyl-5-imidazolecarboxaldehyde), 5-니트로-1H-벤즈이미다졸(5-nitro-1H-benzimidazole), 4-포름일이미다졸(4-formylimidazole), 푸린(purin), (1H-이미다졸-2-일)메탄올((1H-imidazol-2-yl)methanol) 및 5-클로로벤즈이미다졸(5-chlorobenzimidazole)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 2-메틸이미다졸, 이미다졸 및 1-에틸이미다졸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 2-메틸이미다졸일 수 있다.

[0063] 상기 금속 유기 골격체는 상기 혼합물 100 중량%에 대하여 35 내지 65 중량%, 바람직하게는 40 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 50 중량%, 가장 바람직하게는 50 중량%를 혼합할 수 있다.

[0064] 상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 테트라하이드로퓨란, 에틸아세테이트, 클로로포름, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 에탄올 및 물이 7:3 중량비로 혼합된 혼합 용매일 수 있다.

[0065] 상기 선택층을 형성하는 단계 전에, 상기 다공성 고분자 지지체의 표면에 폴리(1-트리메틸실릴-1-프로펜)을 이용하여 표면 코팅층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0066] 상기 선택층을 형성하는 단계는 상기 다공성 고분자 지지체의 표면 상에 상기 혼합물을 바 코팅(bar coating)법에 의해 코팅할 수 있다.

[0067] 상기 선택층을 형성하는 단계에서 선택층의 코팅량은 2 내지 10 중량%, 바람직하게는 2.2 내지 7 중량%, 더욱 바람직하게는 2.5 내지 5 중량%, 가장 바람직하게는 2.7 내지 3 중량%일 수 있다. 이때, 상기 선택층의 코팅량이 2 중량% 미만이면 선택층의 두께가 지나치게 얇아져 기체 투과도 및 선택도가 저하될 수 있고, 반대로 10 중

량% 초과이면 기체 투과도는 우수하나, 기체 선택도가 상대적으로 급격하게 저하될 수 있다.

상기 선택층을 형성하는 단계에서 선택층은 두께가 0.01 내지 1 μm , 바람직하게는 0.05 내지 0.5 μm 인 조밀층과 두께가 0.1 내지 5 μm , 바람직하게는 0.2 내지 2 μm 인 다공성층으로 이루어진 비대칭성 구조를 형성할 수 있다.

상기 조밀층은 상기 폴리비닐이미다졸(PVI)-폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM) 공중합체를 포함하는 고분자 매트릭스 및 제1 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF)를 포함하고, 상기 다공성층은 상기 조밀층의 상부에 위치하면서 제2 금속-유기 골격체로 이루어질 수 있다.

상기 기체 분리용 혼합 매질 분리막을 제조하는 단계에서 건조는 20 내지 30 ℃의 온도에서 4 내지 8 시간, 바람직하게는 23 내지 27 ℃의 온도에서 5 내지 7 시간 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 건조 온도 및 시간 조건을 모두 만족하지 않는 경우 다공성 고분자 지지체 상에 고르고 균일한 얇은 두께의 선택층이 제대로 형성되지 않을 수 있다.

특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 기체 분리용 혼합 매질 분리막의 제조방법에 있어서, 하기 13 조건들을 달리하여 제조된 혼합 매질 분리막을 기체 분리막에 적용하여 통상의 방법에 의해 막의 기계적 강성, 내구성, 후술하는 실험예 5와 동일한 조건에서 600 시간 동안 이산화탄소 투과도 및 선택도를 장시간 측정하는 추가 실험을 실시하였다.

그 결과, 본 발명의 혼합 매질 분리막은 과량의 금속-유기 골격체를 함유함으로써 막의 기계적 강성 및 내구성이 현저하게 우수함을 확인하였으며, 600 시간의 장시간 동안 이산화탄소 투과도 및 선택도가 높은 수준으로 유지되는 것을 확인하였다.

① 상기 다공성 고분자 지지체는 폴리실폰이고, ② 상기 선택층을 형성하는 단계 전에, 상기 다공성 고분자 지지체의 표면에 폴리(1-트리메틸실릴-1-프로판)을 이용하여 표면 코팅층을 형성하는 단계;를 더 포함하고, ③ 상기 공중합체를 제조하는 단계는 상기 폴리비닐이미다졸(PVI) 및 폴리옥시에틸렌메타크릴레이트(POEM)를 25:75 내지 35:65 중량비로 혼합하고, ④ 상기 개시제는 아조비스부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN)이고, ⑤ 상기 화학식 1에서 x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 15 내지 40이고, y는 60 내지 90이며, x:y는 25:75 내지 35:65이고, n은 5 내지 12의 정수이고, ⑥ 상기 금속 유기 골격체는 상기 혼합물 100 중량%에 대하여 40 내지 50 중량%를 포함하고, ⑦ 상기 금속 유기 골격체는 ZIF-8이고, ⑧ 상기 ZIF-8의 아연(Zn) 함유량은 상기 선택층에 포함된 총 원자수를 기준으로 5.7 내지 6.4 원자%를 포함하고, ⑨ 상기 용매는 에탄올 및 물의 혼합 용매이고, ⑩ 상기 선택층의 코팅량은 2.7 내지 3 중량%이고, ⑪ 상기 선택층은 두께가 0.05 내지 0.5 μm 인 조밀층과 두께가 0.2 내지 2 μm 인 다공성층으로 이루어진 비대칭성 구조를 가지는 것이고, ⑫ 상기 선택층은 AFM 분석 결과 표면 거칠기 계수(roughness factor, Rq)가 75.7 내지 79.1 nm이고, 다공성도(porosity)가 54 내지 71%이고, ⑬ 상기 기체 분리용 혼합 매질 분리막을 제조하는 단계에서 건조는 23 내지 27 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 5 내지 7 시간 동안 수행할 수 있다.

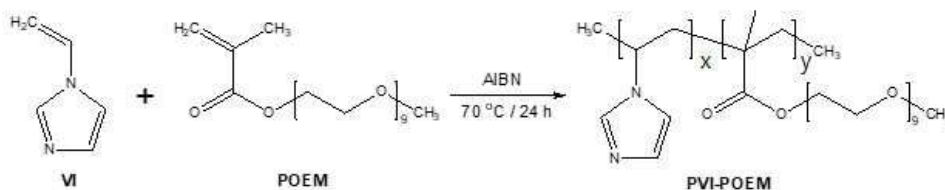
다만, 상기 13 가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 막의 기계적 강성 및 내구성이 상대적으로 저조하였으며, 이산화탄소 선택도는 대체로 우수하였으나, 이산화탄소 투과도가 현저하게 저하되었고, 300 시간 이후에는 이산화탄소 선택도 및 투과도가 급격하게 떨어지는 것을 확인하였다.

이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4

(1) PVI-POEM 공중합체의 제조

[반응식 1]



(상기 반응식 1에서 x 는 30이고, v 는 70이다.)

- [0081] 3 g의 VI(1-vinylimidazole)와 7 g의 POEM(poly(oxyethylene methacrylate))을 35 mL의 에탄올에 혼합하여 혼합용액을 제조하였다. 또한 0.02 g의 AIBN 개시제를 2 mL의 DMF에 따로 녹였다. 그 다음 상기 혼합용액 100 중량부에 상기 AIBN 개시제 용액 0.2 중량부를 혼합하여 반응물을 제조한 후 질소 기체로 1 시간 동안 퍼징(purging)하였다. 이때, 상기 퍼징은 플라스크 내부 기체를 질소로 채우는 과정을 의미한다. 그 다음 상기 반응물을 70 °C에서 24 시간 동안 중합하였다. 그 다음 중합 반응이 완료된 반응물을 과량(> 300 mL)의 n-헥산(n-hexane)에 침전시켜 세척한 후 50 °C의 진공 오븐에 넣고 24 시간 동안 건조시켜 PVI-POEM 공중합체를 제조하였다.
- [0082] (2) ZIF-8의 제조
- [0083] $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 2.9 g을 100 mL의 메탄올에 녹여 아연 전구체 용액을 준비하였고, 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole, 2MIm) 6.9 g을 100 mL의 메탄올에 녹여 2-메틸이미다졸 수용액을 준비하였다. 그 다음 상기 아연 전구체 용액 및 2-메틸이미다졸 수용액을 상온에서 3 시간 동안 자기 교반(magnetic stirring)한 후 9000 rpm에서 20 분 동안 원심 분리하여 침전된 반응물을 수득하였다. 상기 반응물은 50 °C에서 진공 조건 하에 24 시간 동안 건조시켰다. 이어서 잔여 용매를 건조시키기 위해 180 °C에서 진공 조건 하에 24 시간 동안 활성화(activation)시켜 ZIF-8을 수득하였다.
- [0084] (3) PVI-POEM/ZIF-8 혼합 매질 분리막(MMMs)의 제조
- [0085] 혼합용매(에탄올/물= 7:3 중량비)에 상기 PVI-POEM 공중합체와 ZIF-8을 하기 표 1의 혼합 비율로 투입하고, 1 시간 동안 혼합하여 질량비 기준 5 중량%의 혼합물을 제조하였다. 폴리설폰(Polysulfone, PSf) 지지체의 표면에 1.5 중량%의 PTMSP를 사이클로헥산(cyclohexane)에 녹인 용액을 코팅하여 거터층(gutter layer)을 형성하였다. 그 다음 상기 폴리설폰 지지체 표면의 거터층 상에 상기 혼합물 5 중량%를 바-코팅(bar-coating) 기법으로 코팅한 후 25 °C의 진공 오븐에서 6 시간 동안 건조시켜 조밀층 및 다공성층의 비대칭 구조로 이루어진 선택층이 형성된 PVI-POEM/ZIF-8 혼합 매질 분리막을 제조하였다. 이때, 형성된 선택층의 두께는 0.25 μm 였으며, 상기 조밀층은 두께가 0.05 μm 이며 PVI-POEM 공중합체 및 ZIF-8를 포함하며, 상기 다공성층은 두께가 0.2 μm 이며, ZIF-8로 이루어졌다. 상기 PVI-POEM/ZIF-8 혼합 매질 분리막은 하기 표 1과 같이 PZ-x 시리즈(여기서, x는 ZIF-8의 로딩량(loading amount)임)로 각각 명명하였다.

표 1

구분	혼합 매질 분리막	PVI-POEM:ZIF-8 혼합비율(중량비)	
		PVI-POEM	ZIF-8
비교예 1	PZ-10	90	10
비교예 2	PZ-20	80	20
비교예 3	PZ-30	70	30
실시예 1	PZ-40	60	40
실시예 2	PZ-50	50	50
실시예 3	PZ-60	40	60
비교예 4	PZ-70	30	70

- [0086]
- [0087] 실시예 4 내지 6 및 비교예 5 내지 8
- [0088] 상기 실시예 1의 폴리설폰 지지체 표면의 거터층 상에 혼합물 2.7 중량%를 바 코팅한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 PZ-x-thin 시리즈를 제조하였다. 이때, 각각의 PZ-x-thin 시리즈의 선택층 두께는 0.25 μm 였으며, 상기 조밀층은 두께가 0.05 μm 이고, 다공성층은 두께가 0.2 μm 로 더 얇은 막을 형성하였다. 상기 PZ-x-thin 시리즈는 PZ-10-thin(비교예 5), PZ-20-thin(비교예 6), PZ-30-thin(비교예 7), PZ-40-thin(실시예 4), PZ-50-thin(실시예 5), PZ-60-thin(실시예 6), PZ-70-thin(비교예 8)로 명명하였다.
- [0089] 실험예 1: FT-IR 및 DSC 분석
- [0090] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 합성된 PVI-POEM 공중합체, ZIF-8 및 PZ-x 시리즈(혼합 매질 분

리막)에 대하여 FT-IR 분석 및 시차주사열량분석법(Differential Scanning Calorimetry, DSC)을 이용하여 각 결과물의 구조와 유리전이온도를 분석하였다. 그 결과는 도 1에 나타내었다.

[0091] 도 1은 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 합성된 PVI-POEM 공중합체의 합성 모식도(a), PVI-POEM 공중합체, ZIF-8 및 PZ-x 시리즈의 FT-IR 그래프(b) 및 PVI-POEM 공중합체와 PZ-x 시리즈의 DSC 그래프(c) 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0092] 상기 도 1의 (a)를 참조하면, PEG 그룹이 있는 POEM과 이미다졸링(imidazole ring)이 있는 VI를 자유 라디칼 중합법으로 합성하여 PVI-POEM 공중합체를 합성하는 과정을 보여준다.

[0093] 상기 도 1의 (b)를 참조하면, 상기 PVI-POEM 공중합체는 PEG의 C-O와 이미다졸(imidazole)의 C-N을 동시에 포함하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 상기 PZ-x 시리즈의 경우 특이하게도 ZIF-8이 첨가됨에 따라 ZIF-8의 2-메틸이미다졸링(2-methylimidazole ring)에는 없는 PVI에만 존재하는 이미다졸링(imidazole ring)의 C-N 밴드 세기(band intensity)가 상대적으로 증가하는 경향을 보이는데 이는 상기 PVI-POEM 공중합체와 금속-유기 골격체 사이에 상호작용(interaction)이 매우우수함을 의미한다. 또한 상기 ZIF-8에서만 볼 수 있는 밴드들이 점차적으로 ZIF-8의 함량에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0094] 또한 상기 도 1의 (c)를 참조하면, 일반적인 혼합 매질 분리막(MMM)과는 다르게 ZIF-8의 첨가량이 적을수록 유리전이온도(glass transition temperature, Tg)가 점점 감소하는데, 이는 PVI-POEM 공중합체 자체가 완전 고체 상태가 아닌 젤 상태이고, 자체 상호작용이 좋기 때문임을 알 수 있었다. 또한 오히려 자유부피(free volume)가 늘어나서 투과도가 더 증가할 수 있음을 짐작할 수 있었다.

[0095] 실험예 2: XRD, TGA 및 XPS 분석

[0096] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 합성된 PVI-POEM 공중합체, ZIF-8 및 PZ-x 시리즈(혼합 매질 분리막)에 대하여 XRD, TGA 및 XPS 분석을 이용하여 각 결과물의 구성을 분석하였다. 그 결과는 도 2 및 표 2에 나타내었다.

[0097] 도 2는 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 합성된 PVI-POEM 공중합체, ZIF-8 및 PZ-x 시리즈의 XRD 결과 그래프(a), TGA 결과 그래프(b) 및 XPS 분석 결과 그래프(c, d, e)이다.

[0098] 상기 도 2의 (a) 및 (b)를 참조하면, 상기 ZIF-8의 첨가량이 증가할수록 ZIF-8의 결정성(crystallinity)이 높으며, 800 °C 이후의 잔여량이 남아있음을 각각 확인할 수 있었다. 이를 통해 상기 ZIF-8은 결정성이 매우 높고 고온에서 탄화되고 남은 탄소들에 의해 다공성의 기공 구조를 나타냄을 알 수 있었다.

[0099] 또한 상기 도 2의 (c, d, e)를 참조하면, 상기 PVI-POEM 공중합체는 공중합체 자체가 가지고 있는 C-C와 C-N, C=N 결합을 모두 확인할 수 있었고, PZ-x 시리즈에서는 피크 세기(peak intensity)가 상대적으로 낮아지는 것을 확인하였다. 특히, 0 1s 영역(region)에서 상기 ZIF-8의 첨가량이 증가됨에 따라 C-O의 바인딩 에너지(binding energy)가 크게 변화한 것을 확인하였다. 이는 상기 ZIF-8에 의해 C-O의 세기가 변화하는, 즉 상호작용(interaction)이 존재하는 것임을 알 수 있었다. 이러한 XPS 결과 그래프로부터 도출된 원소별 원자비는 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	C (atomic %)	N (atomic %)	O (atomic %)	Zn (atomic %)
PVI-POEM	77.6	6.1	16.3	0
PZ-40	67.8	18.3	8.1	5.7
PZ-50	66.4	20.5	6.6	6.4

[0100]

[0101] 상기 표 2를 살펴보면, 상기 ZIF-8의 첨가량이 증가할수록 Zn의 양이 점점 비례하여 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0102] 실험예 3-1: FE-SEM 분석

[0103] 상기 실시예 4 내지 6 및 비교예 5 내지 7에서 합성된 PZ-x-thin 시리즈(혼합 매질 분리막)에 대하여 단면 구조

를 확인하기 위해 FE-SEM 분석을 실시하였다. 그 결과는 도 3에 나타내었다.

[0104] 도 3은 상기 실시예 4 내지 6 및 비교예 5 내지 7에서 합성된 PZ-x-thin 시리즈(혼합 매질 분리막)에 대한 FE-SEM 단면 사진(a 내지 f)과 PZ-x-thin 혼합 매질 분리막의 제조 과정을 개략적으로 나타낸 모식도(g)이다. 상기 도 3에서 FE-SEM 단면 사진은 각각 (a) PZ-10-thin(비교예 5), (b) PZ-20-thin(비교예 6), (c) PZ-30-thin(비교예 7), (d) PZ-40-thin(실시예 4), (e) PZ-50-thin(실시예 5), (f) PZ-60-thin(실시예 6)을 나타내었다.

[0105] 상기 도 3의 (a) 내지 (f)를 살펴보면, 상기 PZ-x-thin 시리즈는 선택층을 형성한 후 전체 두께 약 500 nm 이하의 매우 얇은 혼합 매질 분리막을 제조할 수 있음을 확인하였다. 또한 상기 선택층은 폴리설펜 지지체에 스며들지 않고 막을 성공적으로 형성할 수 있음을 알 수 있었다.

[0106] 또한 상기 도 3의 (g)를 살펴보면, 상기 ZIF-8의 로딩량이 30 중량% 이하로 낮은 경우 일반적인 혼합 매질 분리막 구조를 나타내며 비교적 얇은 두께의 분리막이 형성되는 것을 보여주고 있다. 반면에 상기 ZIF-8의 로딩량이 30 중량% 초과로 높은 경우 다공성 고분자 지지체 상에 매우 얇은 두께의 조밀층과 그 위에 상대적으로 두꺼운 두께의 다공성층이 비대칭성 구조로 형성된 선택층을 보여준다. 이러한 선택층의 비대칭성 구조는 다공성층의 기공을 통해 모든 기체가 매우 빠르게 투과할 수 있고, 조밀층을 통과하면서 이산화탄소만을 선택적으로 분리할 수 있음을 알 수 있었다.

[0107] 실험예 3-2: FE-SEM 분석

[0108] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 합성된 PZ-x 시리즈(혼합 매질 분리막)에 대하여 단면 구조를 확인하기 위해 FE-SEM 분석을 실시하였다. 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[0109] 도 4는 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 합성된 PZ-x 시리즈(혼합 매질 분리막)에 대한 FE-SEM 단면 사진(a 내지 f)이다. 상기 도 4에서 FE-SEM 단면 사진은 각각 (a) PZ-10, (b) PZ-20, (c) PZ-30, (d) PZ-40, (e) PZ-50, (f) PZ-60을 나타내었다.

[0110] 상기 도 4를 참조하면, 상기 PZ-x 시리즈는 상기 도 3의 PZ-x-thin 시리즈와 비교하여 좀 더 두꺼운 선택층이 형성되었으며, 분명한 비대칭적인(asymmetric) 구조를 나타냄을 확인할 수 있었다. 상기 PZ-x-thin 시리즈와 마찬가지로 선택층의 상단은 다공성층으로 이루어져 있어 기체가 매우 빠르게 투과할 수 있는 구조를 형성하고, 하단은 매우 얇은 조밀층을 형성함을 확인하였다. 이를 통해 기체가 빠르게 투과할 수 있음과 동시에 매우 얇은 막에서만 분리가 일어나 높은 투과도와 상당한 선택도를 달성할 수 있음을 알 수 있었다.

[0111] 실험예 4: AFM 분석

[0112] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 합성된 PZ-x 시리즈(혼합 매질 분리막)와 순수 PVI-POEM 고분자막에 대하여 단면 구조를 확인하기 위해 AFM 분석을 실시하였다. 그 결과는 도 5에 나타내었다.

[0113] 도 5는 순수 PVI-POEM 고분자막(a), 비교예 1(b), 실시예 1(c) 및 실시예 2(d)에서 합성된 PZ-x 시리즈(혼합 매질 분리막)에 대한 AFM 결과 사진이다. 상기 도 5의 (a)를 참조하면, 상기 PVI-POEM 고분자 분리막의 경우 표면이 매끈하여 거칠기 계수(roughness factor, Rq)가 매우 낮게 측정되었다. 반면에 상기 비교예 1(PZ-10)의 경우 Rq가 매우 많이 증가하였고, 비대칭성을 갖는 상기 실시예 1(PZ-40) 및 실시예 2(PZ-50)은 상기 비교예 1(PZ-10) 보다는 덜 울퉁불퉁하지만 다공성의 표면 때문에 여전히 높은 Rq 값이 측정되었다. 이는 혼합 매질 분리막이 잘 형성되었음을 의미하는 구조적인 특징이었다.

[0114] 실험예 5: 기체 분리막의 기체 투과도 및 선택도 분석

[0115] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 7에서 합성된 PZ-x 시리즈, PZ-x-thin 시리즈(혼합 매질 분리막)와 순수 PVI-POEM 고분자막을 기체 분리막으로 적용하여 기체투과 장치 및 flow meter를 이용하여 기체 투과도 및 선택도의 분리능을 확인하였다. 추가로 폴리설펜 지지체에 대해 투과도가 11300 GPU로 높은 지지체와 투과도가 6200 GPU로 낮은 지지체를 사용하여 기체 투과 성능을 분석하였다. 그 결과는 도 6 및 표 3에 나타내었다.

[0116] 도 6은 상기 순수 PVI-POEM 고분자 분리막과 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 합성된 PZ-x 시리즈(혼합 매질 분리막)에 대하여 (a) 투과도가 i) 높은, ii) 낮은 지지체를 사용한 CO₂/CH₄ 분리 성능 그래프(PZ-x 시리즈), (b) 상기 순수 PVI-POEM-thin 고분자 분리막과 실시예 4 내지 6 및 비교예 6 내지 8에서 합성된 PZ-x-thin 시리즈의 CO₂/CH₄ 분리 성능 그래프, (c) 상기 PZ-x-thin 시리즈의 CO₂/N₂ 분리 성능 그래프, (d) 상기 실시예 5(PZ-50-thin)의 시간에 따른 안정성(stability) 측정 그래프를 나타낸 것이다.

- [0117] 상기 도 6의 (a)를 참조하면, 상기 폴리실폰 지지체의 투과도에 따라 실제 PZ-x 분리막의 성능에 어느 정도 영향을 끼치는지 분석해본 결과 실제로 지지체의 투과도가 높을수록 전체 막의 투과도도 높아진다는 것을 확인하였다. 일반적으로 지지체의 투과도는 실제 분리막과 연관이 많지 않다는 결과가 많은데, 상기 결과에서는 극도로 얇은 분리막을 제조함으로써 인해 막의 투과도가 향상된 것임을 알 수 있었다.
- [0118] 또한 상기 도 6의 (b) 및 (c)를 참조하면, 더 높은 투과도를 달성하기 위해 제조한 상기 PZ-x-thin 시리즈의 경우 CO_2/N_2 투과도와 CO_2/CH_4 투과도가 모두 연소 후 표적(post-combustion target)을 훨씬 뛰어넘는 높은 투과도를 달성하였다.
- [0119] 하기 표 3은 상기 PZ-x 시리즈 및 PZ-x-thin 시리즈와 기존의 다른 기체 분리막에 대하여 추가로 기체 분리성능을 평가한 결과를 나타낸 것이다.

표 3

구분		P_{CO_2} (GPU)	P_{N_2} (GPU)	P_{CH_4} (GPU)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
대조군 1	PVI-POEM	319	6.8	17.4	46.8	18.4
비교예 1	PZ-10	471	10.6	26.5	44.4	17.8
비교예 2	PZ-20	736	17.3	49.1	42.6	15.0
비교예 3	PZ-30	1235	31.2	88.1	39.6	14.0
실시예 1	PZ-40	2058	58.3	164	35.3	12.6
실시예 2	PZ-50	3062	90.4	298	33.9	10.3
실시예 3	PZ-60	5649	255	636	22.1	8.9
대조군 2	PVI-POEM-thin	1086	26.7	58.1	40.6	18.7
비교예 5	PZ-10-thin	1219	29.5	63.4	41.4	19.2
비교예 6	PZ-20-thin	1308	32.9	79.4	39.7	16.5
비교예 7	PZ-30-thin	1642	44.7	113	36.7	14.6
실시예 4	PZ-40-thin	2821	79.1	202	35.7	14.0
실시예 5	PZ-50-thin	4474	140	361	32.0	12.4
실시예 6	PZ-60-thin	6942	289	713	24.1	9.7
비교예 8	PZ-70-thin	8120	435	1285	18.7	6.3
기존 기체 분리막	Pebax	482	10.2	19.9	47.3	24.3
	Pebax/ZIF-8 10%	634	13.1	25.9	48.2	24.5
	Pebax/ZIF-8 20%	954	20.9	42.3	45.7	22.5
	Pebax/ZIF-8 30%	1394	60.9	139	22.9	10.0

- [0120]
- [0121] 상기 표 3의 결과에 의하면, 상기 실시예 1 내지 6의 경우 상기 비교예 1 내지 8과 비교하여 이산화탄소, 질소 및 메탄에 대하여 기체 투과도가 현저하게 향상되었을 뿐만 아니라 이들 기체 중 이산화탄소에 대한 선택도가 우수한 수치를 보임을 확인하였다. 특히 상기 실시예 4 내지 6의 경우 초박막형과 비대칭성 구조로 이루어져 가장 우수한 기체 투과도 및 선택도 성능을 나타냄을 확인하였다.
- [0122] 반면에 상기 비교예 1 내지 8의 경우 이산화탄소 투과도는 대체적으로 높은 수치를 보였으나, ZIF-8의 함량이 적어 선택층이 비대칭성 구조의 막이 형성되지 않아 기체 투과도가 매우 저조한 것을 확인하였다. 또한 기존의 기체 분리막의 경우 이산화탄소 선택도는 가장 우수한 수치들을 보였으나, 상대적으로 기체 투과도가 현저하게 낮은 수치를 보였다.
- [0123] **실험예 6: 기체 분리막의 기체 투과도 및 선택도 분석**
- [0124] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 4에서 합성된 PZ-x 시리즈(혼합 매질 분리막)를 이용한 기체 분리막에 대하여 결함 없이 높은 선택도를 달성할 수 있는 이유를 확인하기 위해 분자 역학(molecular dynamics) 시뮬레이션 분석을 실시하였다. 그 결과는 도 7 내지 9에 나타내었다.
- [0125] 도 7은 상기 실시예 1 내지 3(d, c, b) 및 비교예 4(a)에서 합성된 PZ-x 시리즈(혼합 매질 분리막)를 이용한 기

체 분리막에 대하여 ZIF-8과 PVI-POEM 비율에 따른 ZIF-8 표면에 고분자의 거리(distance) 비교 그래프이다. 상기 도 7을 참조하면, 상기 PVI-POEM 공중합체의 함량이 줄어들며 따라 ZIF-8 표면에서 고분자 사슬 사이의 거리가 줄어들면서 결함(defect)이 사라지는 결과를 확인하였다. 여기서, 상기 그래프의 y축은 ZIF-8의 표면에서 고분자 사이의 거리를 의미하였다.

[0126] 도 8은 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 4에서 합성된 PZ-x 시리즈(혼합 매질 분리막)를 이용한 기체 분리막에 대하여 ZIF-8:PVI-POEM의 혼합비가 각각 (a) 80:20(비교예 4), (b) 60:40(실시예 3), (c) 50:50(실시예 2) 및 (d) 40:60(실시예 1)의 구성 비율에 따른 자유 부피(free volume)와 다공성도(porosity)를 계산한 결과이다. 상기 도 8을 참조하면, 다공성도를 계산한 결과 상기 ZIF-8의 함량에 따라 다공성도(porosity)가 오히려 감소하는 것을 확인하였는데, 이는 PVI-POEM 공중합체와 ZIF-8 사이의 결합이 사라져 그 요인이 다공성도 감소로 이어진 것임을 알 수 있었다.

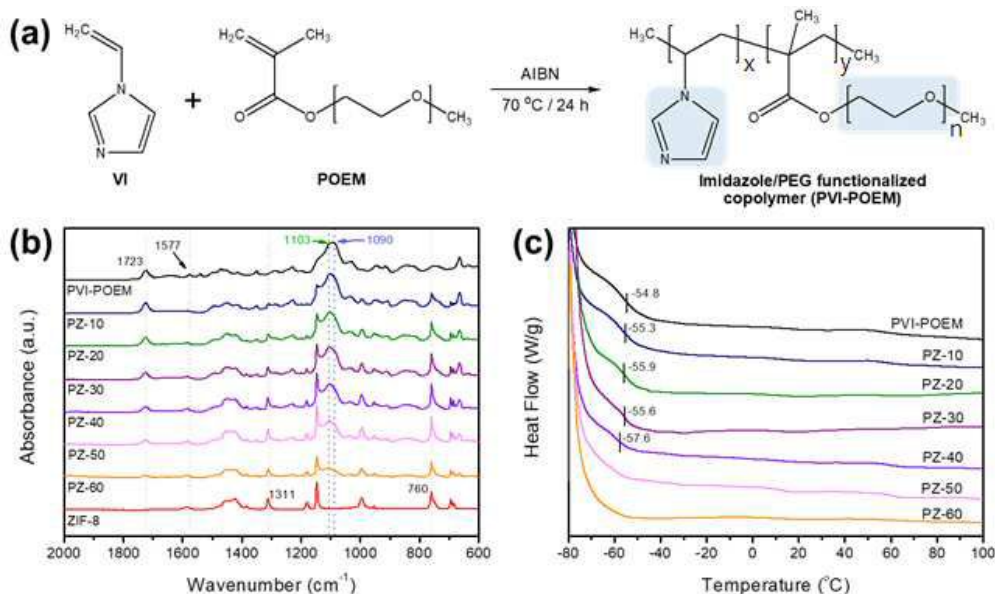
[0127] 도 9는 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 4에서 합성된 PZ-x 시리즈(혼합 매질 분리막)를 이용한 기체 분리막에 대하여 (a, b) CO₂, (c, d) CH₄, (e, f) N₂와 PZ-x 시리즈 간의 에너지 프로파일 그래프와 (g) CO₂/CH₄ 및 (h) CO₂/N₂의 상대적인 상호작용 에너지 플롯(interaction energy plot) 그래프를 나타낸 것이다.

[0128] 상기 도 9를 참조하면, CO₂, CH₄ 및 N₂의 상대적인 상호작용 에너지를 계산한 결과 상기 실시예 2(ZIF-8:PVI-POEM= 50:50) 및 실시예 3(ZIF-8:PVI-POEM =60:40)에서 매우 높은 이산화탄소 상호작용을 나타냄을 확인하였고, 이를 통해 높은 기체 투과도 및 선택도를 보여주는 것을 알 수 있었다.

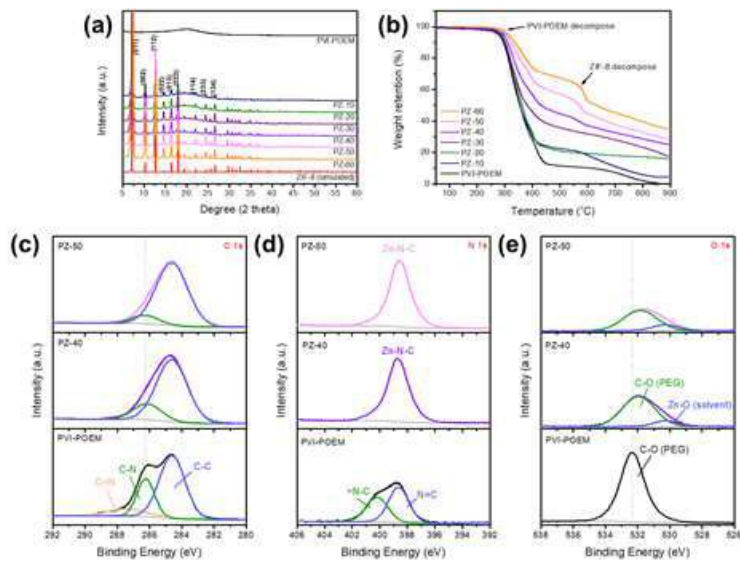
[0129] 이상과 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 6에서 제조된 혼합 매질 분리막은 PVI-POEM 공중합체와 ZIF-8 간의 계면 상호작용이 매우 우수하여 결합이 없는 선택층을 형성할 수 있으며, 비대칭성 구조로 인해 이산화탄소가 매우 빠르게 투과하여 상당히 높은 이산화탄소 선택도 및 투과도를 유지할 수 있음을 확인하였다. 즉, 비대칭적인 구조 때문에 CO₂ 투과도(permeance)가 비약적으로 상승하여 CO₂ 연소 타겟 영역(combustion target area)(> 2000 GPU, 20 CO₂/N₂ selectivity)을 훌쩍 뛰어넘는 매우 높은 성능을 달성하였다. 특히 상기 실시예 5(PZ-50-thin)의 경우 CO₂ 투과도가 4474 GPU였고, CO₂/N₂ 선택도가 32.0 였으며, CO₂/CH₄ 선택도가 12.4를 달성함으로써 가장 우수한 기체 투과도 및 선택도를 나타내었다.

도면

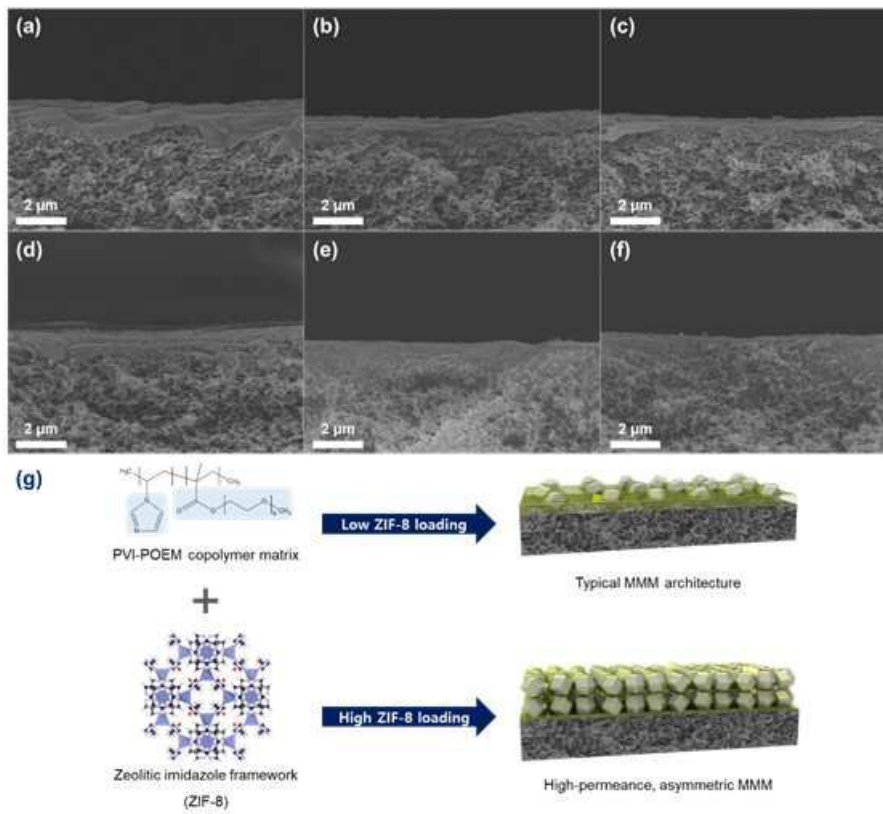
도면1



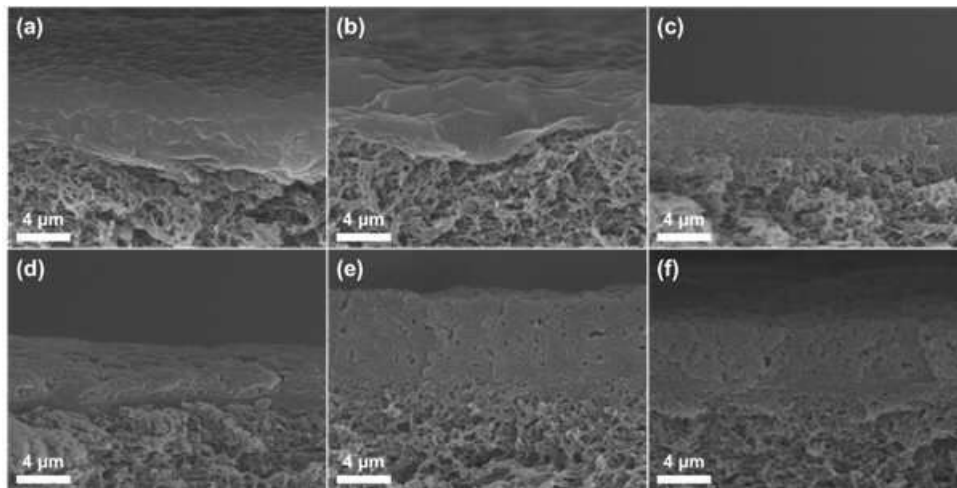
도면2



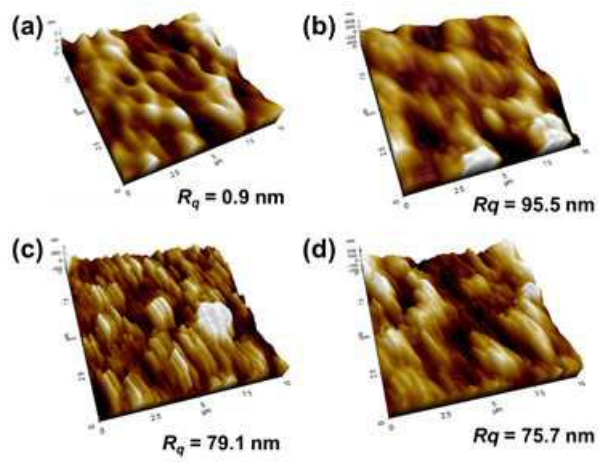
도면3



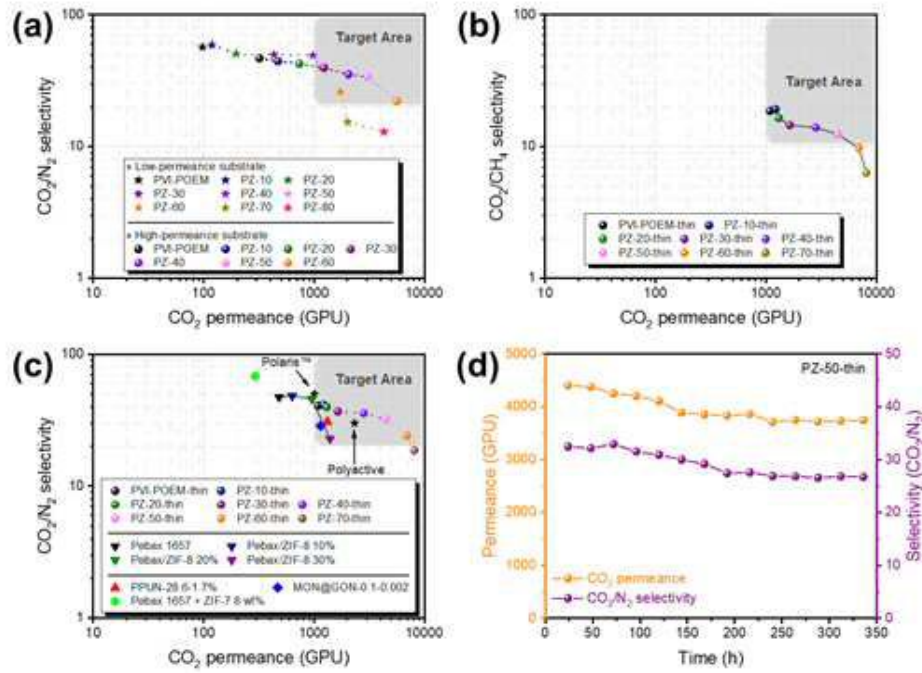
도면4



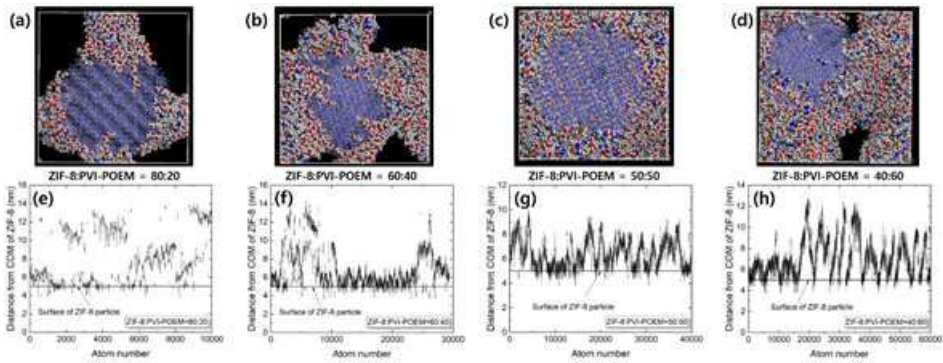
도면5



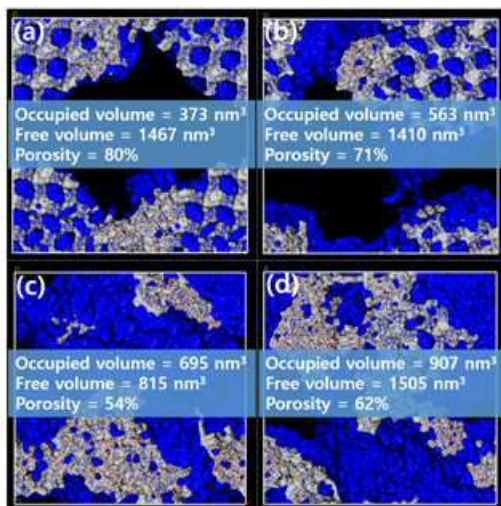
도면6



도면7



도면8



도면9

