

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0104986

(43) 공개일자 2022년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

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

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

B01D 71/40 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 53/228 (2013.01)

B01D 67/0093 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0007458

(22) 출원일자 2021년01월19일

심사청구일자 2021년01월19일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자

김중학

서울특별시 양천구 목동로 212, 717-906

김나운

서울특별시 동작구 사당로8길 71, 201호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

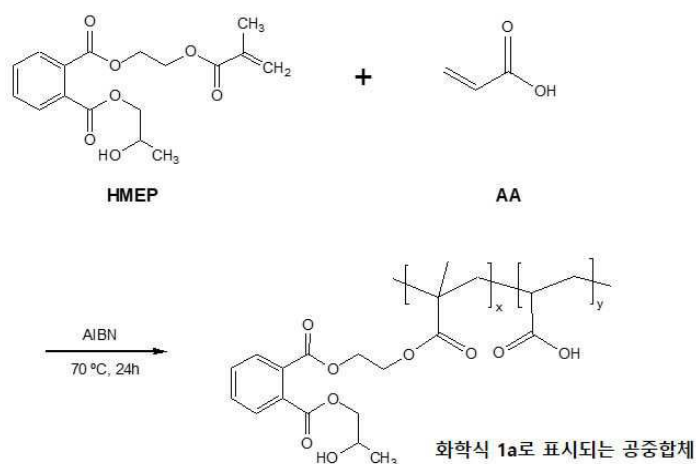
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 일산화탄소 촉진 수송 기체분리막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기체분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 공중합체, 은염 및 이온성 액체를 포함하는 복합물로 형성된 아크릴 선택층을 포함하는 기체분리막으로, 고상(solid state)을 가지고, 일산화탄소에 대한 우수한 선택도 및 투과도를 구현하여, 촉진수송 성능이 현저히 향상된 기체분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 69/10 (2013.01)

B01D 69/12 (2013.01)

B01D 71/40 (2013.01)

B01D 2257/502 (2013.01)

(72) 발명자

김정훈

대전광역시 유성구 가정로 141

박보령

대전광역시 유성구 가정로 141

강호철

대전광역시 유성구 가정로 141

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116666
과제번호	2017M1A2A2043448
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	거대과학연구개발사업
연구과제명	[통합이지마로] (2세부)CO 촉진수송 고체 전해질 분리막 소재 개발 (2단계)(1/2)
기 여 율	1/3
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.02.15 ~ 2020.12.14

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116351
과제번호	2017M1A2A2043446
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	CO 및 CH ₄ 회수용 분리막 원천소재 및 분리공정 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	한국화학연구원
연구기간	2020.02.15 ~ 2020.12.14

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711121337
과제번호	2020K1A4A7A02095371
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	글로벌R&D기반구축사업
연구과제명	[통합이지마로] 신규 흡착제/분리막 개발을 통한 개질가스로부터 고순도 수소 생산 및 CO ₂ 포집을 위한 막분리-PSA 통합공정 개발 (1/3)
기 여 율	1/3
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.07.20 ~ 2021.07.19

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 기재; 및

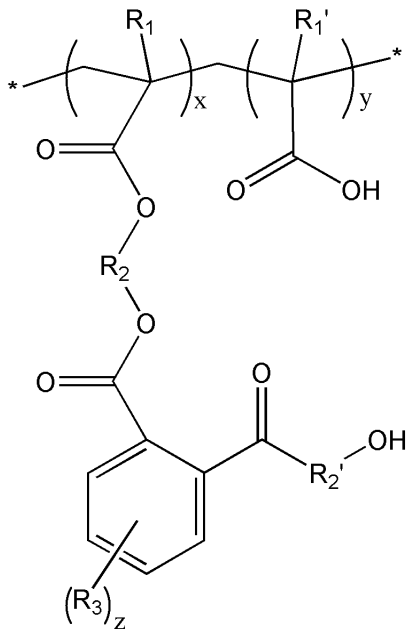
상기 다공성 기재의 표면에 형성된 아크릴계 선택층;을 포함하는 기재분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아크릴계 선택층은 하기 화학식 1로 표시되는 공중합체, 은염 및 이온성액체를 포함하는 복합물을 코팅하여 형성되는 것인 기재분리막.

[화학식1]



(상기 화학식 1에서,

상기 R_1 , R_1' 는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소 및 $-CH_3$ 중에서 선택되고,

상기 R_2 , R_2' 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형의 C2~C6의 알킬렌기이고,

상기 R_3 는 각각 독립적으로, 수소 또는 C1~C3의 알킬기이고,

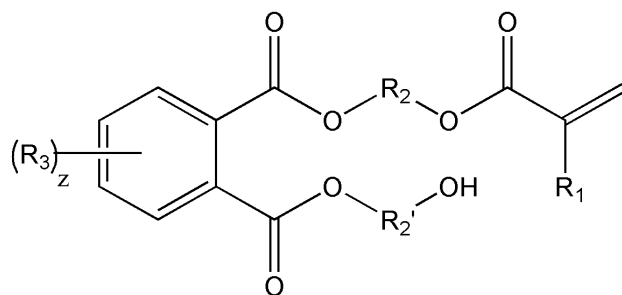
상기 $x = 1$ 내지 300의 자연수, $y = 1$ 내지 600의 자연수, $z = 1$ 내지 3의 자연수이다.)

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 공중합체는 화학식 2로 표시되는 화합물과, 화학식 3으로 표시되는 화합물이 중량비로 7 : 3 내지 3 : 7로 반응한 것인, 기재분리막.

[화학식 2]



(상기 화학식2에서,

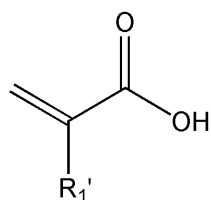
상기 R₁는 각각 독립적으로 수소 및 -CH₃ 중에서 선택되고,

상기 R₂, R₂'는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형의 C2~C6의 알킬렌기이고,

상기 R₃는 각각 독립적으로, 수소 또는 C1~C3의 알킬기이고,

상기 z= 1 내지 3의 자연수이다.)

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서,

상기 R₁'은 서로 독립적으로 수소 또는 -CH₃ 이다.)

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 이온성 액체는 유기양이온과 음이온으로 구성되어 있으며, 상기 양이온으로는 디알킬이미다졸륨, 알킬피리디늄, 4급 암모늄 및 4급 포스포늄에서 선택되는 어느 하나의 양이온이며, 상기 음이온으로는 NO₃⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻, TfO⁻(Trifluoromethanesulfonate), Tf₂N⁻(Trifluoromethanesulfonylamide) 및 CH₃CH(OH)CO₂⁻(L-lactate) 중에서 선택되는 어느 하나의 음이온인, 기체분리막.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 복합물은, 상기 화학식 1로 표시되는 공중합체 100 중량부에 대하여, 은염 200 내지 500 중량부, 이온성 액체 20 내지 50 중량부로 포함하는 것인, 기체분리막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다공성 기재의 표면은 추가적인 거터층이 더 형성된 것인, 기체분리막.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 거터층은 실록산계 고분자 또는 치환계 폴리아세틸렌을 포함하는 것인 기체분리막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 선택층의 두께는 300 nm 내지 1,000 nm인, 기체분리막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 기체분리막은, 25 °C 1 bar에서의 CO/N₂ 선택도가 2.0 이상인, 기체분리막.

청구항 10

제1항에 있어서,

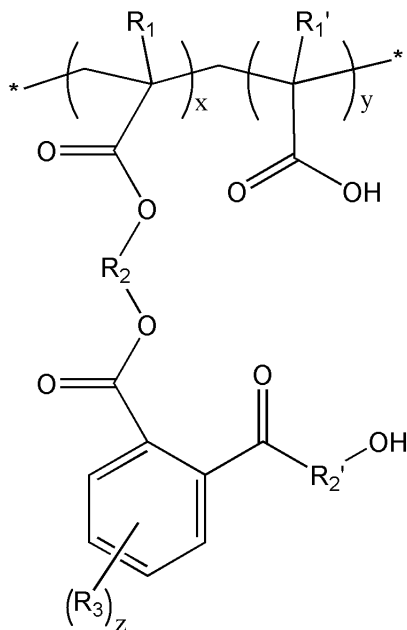
상기 기체분리막은, 일산화탄소를 선택적으로 촉진 수송(facilitated transport) 분리하는 용도인, 기체분리막.

청구항 11

하기 화학식 1로 표시되는 공중합체, 은염 및 이온성 액체를 포함하는 복합물을 제조하는 단계; 및

상기 복합물을 다공성 기재의 표면에 코팅 및 건조하여 아크릴계 선택층을 형성하는 단계;를 포함하는 기체분리막의 제조방법.

[화학식1]



(상기 화학식 1에서,

상기 R_1 , R_1' 는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소 및 $-CH_3$ 중에서 선택되고,

상기 R_2 , R_2' 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형의 C2~C6의 알킬렌기이고,

상기 R_3 는 각각 독립적으로, 수소 또는 C1~C3의 알킬기이고,

상기 $x=1$ 내지 300의 자연수, $y=1$ 내지 600의 자연수, $z=1$ 내지 3의 자연수이다.)

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 아크릴계 선택층을 형성하는 단계 이전에, 다공성 기재의 표면에 추가적인 거터층을 더 형성하는 단계를 포함하는 것인, 기체분리막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기체분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 선택적 일산화탄소 촉진 수송 기체분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일산화탄소(CO)는 생물학적, 화학적 전환으로 다양한 탄소화합물로 생산 가능하고, 특히, 알코올, 알데히드, 산과 같은 화합물질을 제조하기 위한 원료로 사용되어, 활용범위가 매우 넓은 가스이다.

[0003] 이러한 일산화탄소는 철강 산업에서 발생하는 부생 가스 중, blast furnace gas (BFG)나 Linz-Donawitz converter gas (LDG)에서 질소와 함께 다량으로 포함하고 있지만, 현재까지 고순도 및 저비용으로 분리회수하는 경제성 있는 분리정제기술이 부족하여, 저부가가치의 발전용으로 주로 사용되고 있는 실정이다.

[0004] 종래 일산화탄소를 분리 및 회수하기 위한 기술로는, 염화구리를 이용한 가스 흡착방법, 심냉법(Cryogenics), CuAlCl_4 와 유기용매를 이용한 Cosorb법, 흡착제를 이용한 VPSA법 등이 개발되고 활용되고 있다. 그러나, 심냉법을 이용하여 철강부생가스로부터 일산화탄소를 분리할 경우 일산화탄소와 질소의 비점이 비슷하여 선택적 분리가 어렵고(끓는점, CO: -191.5°C , N_2 : -195.9°C), CuAlCl_4 와 톨루엔을 이용한 흡수법의 경우 수분에 매우 민감하여 엄격한 전처리 공정이 요구되고, 흡수제 재생 시 높은 열에너지를 요구되며, 고온 사용에 따른 유독성 용액의 누출로 인한 경제적, 환경문제 등을 가지고 있다. 또한, 제올라이트나 활성탄과 같은 기공성 물질을 CuCl_2 와 혼합하여 만든 흡착제의 경우 다성분의 혼합가스 상태에서 선택성과 흡착능을 유지하기 힘들어 효율적 측면에서 산업적으로 이용하는데 제약을 가지는 문제점이 있다.

[0005] 상술한 문제점을 해결하고, 저비용, 고효율로의 일산화탄소를 분리하기 위하여, 분리막을 이용하는 방법이 개발되었으나, 이는 이온성 액체를 기재 내에 함침시킨 함침막(Supported ionic liquid membrane, SILM)인 액체 분리막(liquid membrane)으로서, 외부 가압에 의하여, 함침된 액체가 누출될 수 있고, 취급 및 안정성이 떨어지는 문제점을 가지고 있다.

[0006] 이에 따라 일산화탄소의 선택적 분리성능이 우수하고, 취급성 및 안정성이 향상된, 고체상(solid state)의 기체 분리막의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2013-0134500호(2012.05.31.)

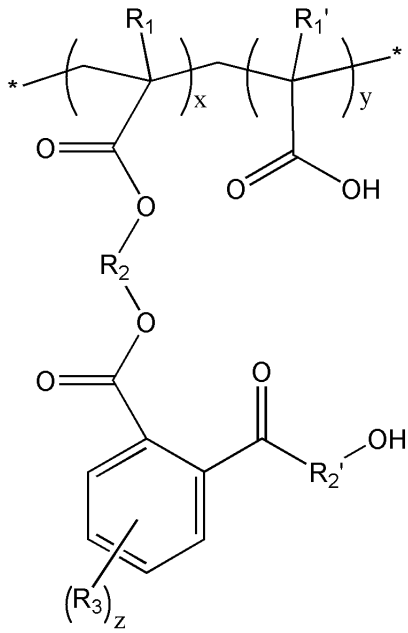
발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 일산화탄소의 선택적 분리성능이 우수하고, 이온성 액체를 함침시키지 않아, 취급성 및 안정성이 향상된 고체상(solid state)의 기체분리막 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 구체적으로, 하기 화학식1로 표시되는 공중합체, 은염 및 이온성액체를 포함하는 복합물을 다공성 기재의 표면에 코팅하여 형성된 선택층을 포함함으로써, 일산화탄소의 선택적 투과도 및 촉진 수송 성능이 향상된 고체상 기체분리막 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다. 또한, 에너지 소모율이 낮고, 고효율로 일산화탄소의 분리 및 회수공정이 가능한 기체분리막을 제공하는 것이다.

[0010] [화학식1]



[0011]

[0012] (상기 화학식 1에서,

[0013] 상기 R₁, R₁'는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소 및 -CH₃ 중에서 선택되고,

[0014] 상기 R₂, R₂'는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형의 C2~C6의 알킬렌기이고,

[0015] 상기 R₃는 각각 독립적으로, 수소 또는 C1~C3의 알킬기이고,

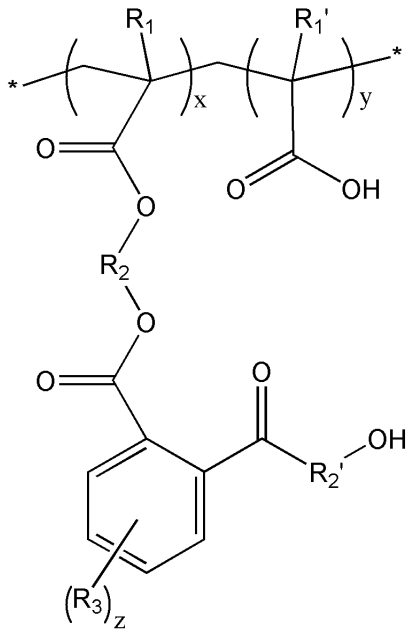
[0016] 상기 x= 1 내지 300의 자연수, y= 1 내지 600의 자연수, z= 1 내지 3의 자연수이다.)

과제의 해결 수단

[0018] 상술한 과제를 해결하기 위한 본 발명의 기체분리막은, 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 표면에 형성된 아크릴계 선택층;을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 기체분리막에 있어서, 상기 아크릴계 선택층은 하기 화학식 1로 표시되는 공중합체, 은염 및 이온성액체를 포함하는 복합물을 코팅하여 형성되는 것일 수 있다.

[0020] [화학식1]



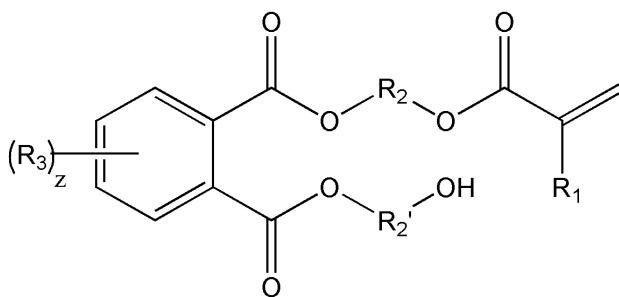
[0021]

[0022] (상기 화학식 1에서,

[0023] 상기 R_1 , R_1' 는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소 및 $-CH_3$ 중에서 선택되고, 상기 R_2 , R_2' 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형의 C2~C6의 알킬렌기이고, 상기 R_3 는 각각 독립적으로, 수소 또는 C1~C3의 알킬기이고, 상기 $x=1$ 내지 300의 자연수, $y=1$ 내지 600의 자연수, $z=1$ 내지 3의 자연수이다.)

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 기체분리막에 있어서, 상기 공중합체는 화학식 2로 표시되는 화합물과, 화학식 3으로 표시되는 화합물이 중량비로 7 : 3 내지 3 : 7로 반응한 것일 수 있다.

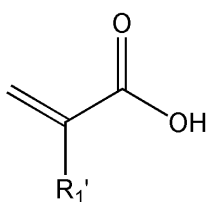
[0025] [화학식 2]



[0026]

[0027] (상기 화학식2에서, 상기 R_1 는 각각 독립적으로 수소 및 $-CH_3$ 중에서 선택되고, 상기 R_2 , R_2' 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형의 C2~C6의 알킬렌기이고, 상기 R_3 는 각각 독립적으로, 수소 또는 C1~C3의 알킬기이고, 상기 $z=1$ 내지 3의 자연수이다.)

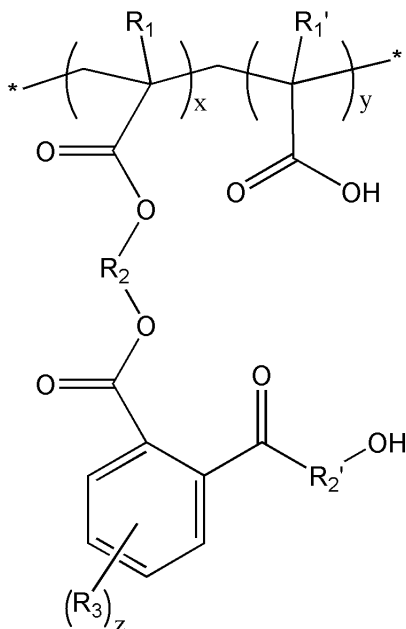
[0028] [화학식 3]



[0029]

[0030] (상기 화학식 3에서, 상기 R_1' 은 서로 독립적으로 수소 또는 $-CH_3$ 이다.)

- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 기체분리막에 있어서, 상기 이온성 액체는 유기양이온과 음이온으로 구성되어 있으며, 상기 양이온으로는 디알킬이미다졸륨, 알킬피리디늄, 4급 암모늄 및 4급 포스포늄에서 선택되는 어느 하나의 양이온이며, 상기 음이온으로는 NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , TfO^- -(Trifluoromethanesulfonate), Tf_2N^- -(Trifluoromethanesulfonylamide) 및 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-$ -(L-lactate) 중에서 선택되는 어느 하나의 음이온일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 기체분리막에 있어서, 상기 복합물은, 상기 화학식 1로 표시되는 공중합체 100 중량부에 대하여, 은염 200 내지 500 중량부, 이온성 액체 20 내지 50 중량부로 포함하는 것일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 기체분리막에 있어서, 상기 다공성 기재의 표면은 추가적인 거터층이 더 형성된 것일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 기체분리막에 있어서, 상기 거터층은 실록산계 고분자 또는 치환계 폴리아세틸렌을 포함하는 것일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 기체분리막에 있어서, 상기 선택층의 두께는 300 nm 내지 1,000 nm인 것일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 기체분리막에 있어서, 상기 기체분리막은, 25 ℃ 1 bar에서의 CO/N_2 선택도가 2.0 이상인 것일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 기체분리막에 있어서, 상기 기체분리막은, 일산화탄소를 선택적으로 촉진 수송 (facilitated transport) 분리하는 용도인 것일 수 있다.
- [0038] 본 발명은 상술한 기체분리막의 제조방법을 포함한다.
- [0039] 본 발명에 따른 기체분리막의 제조방법은, 하기 화학식 1로 표시되는 공중합체, 은염 및 이온성 액체를 포함하는 복합물을 제조하는 단계; 및 상기 복합물을 다공성 기재의 표면에 코팅 및 건조하여 아크릴계 선택층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0040] [화학식1]



- [0041]
- [0042] (상기 화학식 1에서, 상기 R_1 , R_1' 는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소 및 $-\text{CH}_3$ 중에서 선택되고, 상기 R_2 , R_2' 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형의 C2-C6의 알킬렌기이고, 상기 R_3 는 각각 독립적으로, 수소 또는 C1-C3의 알킬기이고, 상기 $x = 1$ 내지 300의 자연수, $y = 1$ 내지 600의 자연수, $z = 1$ 내지 3의 자연수이다.)

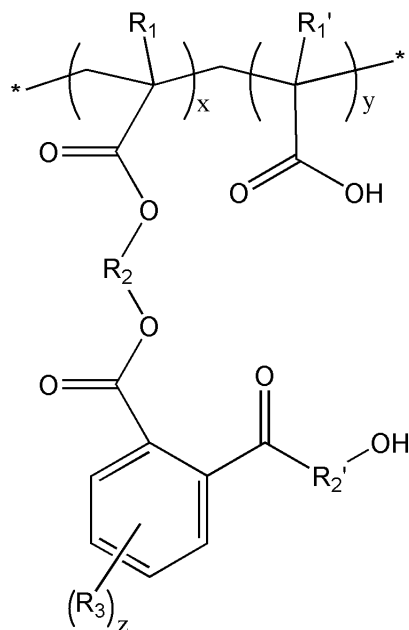
[0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 기체분리막의 제조방법에 있어서, 상기 아크릴계 선택층을 형성하는 단계 이전에, 다공성 기재의 표면에 추가적인 거터층을 더 형성하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0045] 본 발명에 따른 기체분리막은, 하기 화학식 1로 표시되는 공중합체, 은염 및 이온성액체를 포함하는 복합물로 형성된 선택층을 포함함으로써, 일산화탄소의 투과도 및 선택도가 모두 향상되어, 촉진수송 성능이 우수한 장점을 가진다.

[0046] 또한, 상기 선택층은 복합물의 도포 및 건조함으로써 간단히 형성이 가능하여, 대면적, 대용량화가 용이할 뿐만 아니라, 이온성 액체를 함침시키지 않는 고체상 기체분리막으로서, 취급이 용이하고, 작업 안정성 및 작동 안정성이 우수한 장점을 가진다.

[0047] [화학식1]



[0048]

[0049] (상기 화학식 1에서,

[0050] 상기 R₁, R₁'는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소 및 -CH₃ 중에서 선택되고,

[0051] 상기 R₂, R₂'는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형의 C2~C6의 알킬렌기이고,

[0052] 상기 R₃는 각각 독립적으로, 수소 또는 C1~C3의 알킬기이고,

[0053] 상기 x= 1 내지 300의 자연수, y= 1 내지 600의 자연수, z= 1 내지 3의 자연수이다.)

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조한 중합체의 합성 모식도를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에서 각각 제조한 중합체의 구조와 결정성을 적외선 분광기(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR), 핵자기 공명 분광법(Nuclear magnetic resonance spectroscopy, ¹H-NMR), XRD(X-ray diffraction) 및 시차 주사 열량계(Differential scanning calorimeter, DSC)를 통해 분석한 결과를 각각 도 2(a) 내지 도2(d)에 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 및 비교예 3에서 제조한 기체분리막의 단면을 주사전자현미경

(Scanning electron microscopy, SEM)을 통해 관찰하여 도 3에 나타낸 것이다

도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 3에서 제조한 기체분리막의 표면을 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)을 통해 관찰하여 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 3에서 제조한 기체분리막의 아크릴계 선택층 내의 분자 간 상호 작용을 적외선 분광기(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) 분광기로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0057] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0058] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

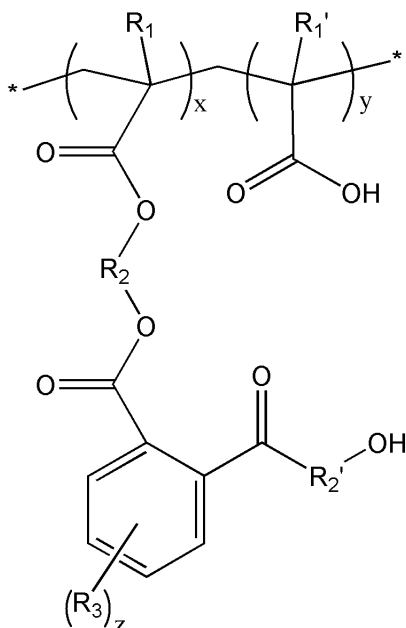
[0059] 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0061] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은 기체분리막 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0062] 본 발명자는 일산화탄소의 선택적 분리 성능이 우수한, 고상의 기체분리막을 제조할 수 있는 방법에 대한 연구를 심화하였다.

[0063] 이에 따라 하기 화학식 1로 표시되는 공중합체, 은염 및 이온성액체를 포함하는 복합물을 다공성 기재의 표면에 코팅하여, 아크릴계 선택층을 형성함으로써, 고상(solid-state)을 가지고, 일산화탄소와 질소의 혼합기체에서, 우수한 일산화탄소 선택성을 가지며, 촉진 수송 성능이 우수한 기체분리가 가능한 점을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[0064] [화학식1]



[0065]

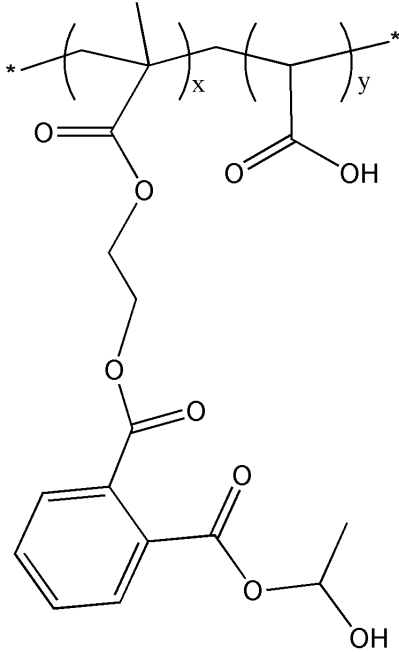
[0066] 상기 화학식 1에서, 상기 R₁, R₁'는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소 및 -CH₃ 중에서 선택되고, 상기 R₂, R₂'는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형의 C₂~C₆의 알킬렌기이고, 상기 R₃

는 각각 독립적으로, 수소 또는 C1~C3의 알킬기이고,

[0067] 상기 $x = 1$ 내지 300의 자연수, $y = 1$ 내지 600의 자연수, $z = 1$ 내지 3의 자연수이다. 상기 x 는 바람직하게는 30 내지 200의 자연수일 수 있고, 상기 y 는 바람직하게 300 내지 500의 자연수 일 수 있다.

[0068] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 1a인 것일 수 있다.

[0069] [화학식 1a]



[0070]

[0071] 상기 화학식 1a에서 상기 $x = 35$ 내지 200의 자연수, $y = 350$ 내지 500의 자연수, $z = 1$ 내지 3의 자연수이다.

[0073] 이하, 본 발명의 기체분리막 및 이의 제조방법에 대하여 설명한다.

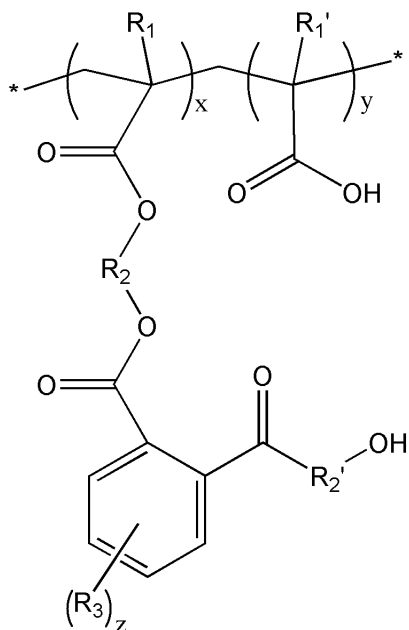
[0074] 본 발명의 기체분리막은, 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 표면에 형성된 아크릴계 선택층을 포함하는 것일 수 있다.

[0075] 상기 다공성 기재는 공지된 다공성을 가지는 물질이나, 분리막으로 사용되는 것이라면 모두 사용이 가능하고, 구체적으로는 폴리설폰(Poly sulfone), 폴리에테르설폰(Poly ether sulfone) 및 폴리이미드(Poly imide) 중에서 선택된 1종 이상의 고분자로 형성된 것일 수 있고, 바람직하게는 폴리설폰으로 형성된 것일 수 있지만 다공성 기재라면 제한하지 않는다. 또한, 상기 다공성 기재는 더 높은 기체 투과도를 구현하기 위하여, 표면 상에 추가적인 거터층(gutter layer)을 더 구비할 수도 있다. 이 경우, 바람직한 일 실시예로서 상기 아크릴계 선택층은 상기 거터층의 표면 상에 형성되는 것일 수 있다.

[0076] 상기 거터층(gutter layer)은 실록산계 고분자 또는 폴리아세틸렌계 고분자를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 실록산계 고분자로는 폴리디메틸실록산(PDMS) 등을 포함할 수 있고, 상기 폴리아세틸렌계 중합체는 폴리[1-(트리메틸실릴)-1-프로파인](poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne], PTMSP), 폴리(4-메틸-1-펜텐)(Poly(4-methyl-1-pentene), PMP) 및 폴리(tert-부틸아세틸렌)(poly(tert-butylacetylene), PTBA) 등에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0077] 상기 아크릴계 선택층은, 하기 화학식 1로 표시되는 공중합체, 은염 및 이온성액체를 포함하는 복합물을 코팅하여 형성되는 것일 수 있다.

[0078] [화학식 1]



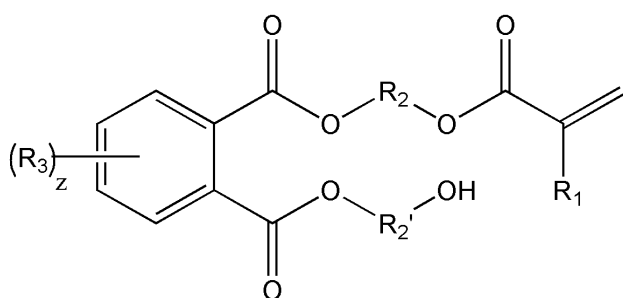
[0079]

[0080] 상기 화학식 1에서, 상기 R_1 , R_1' 는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소 및 $-\text{CH}_3$ 중에서 선택되고, 상기 R_2 , R_2' 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형의 C2~C6의 알킬렌기이고, 상기 R_3 는 각각 독립적으로, 수소 또는 C1~C3의 알킬기이고,

[0081] 상기 $x = 1$ 내지 300의 자연수, $y = 1$ 내지 600의 자연수, $z = 1$ 내지 3의 자연수이다. 상기 x 는 바람직하게는 30 내지 200의 자연수일 수 있고, 상기 y 는 바람직하게 300 내지 500의 자연수 일 수 있다.

[0082] 상기 화학식 1로 표시되는 공중합체는 화학식 2로 표시되는 화합물과, 화학식 3으로 표시되는 화합물이 중량비로 9 : 1 내지 1 : 9로 반응한 것일 수 있고, 바람직하게는 7 : 3 내지 3 : 7로 반응한 것일 수 있다.

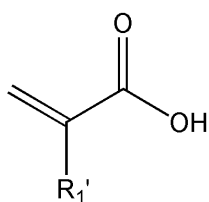
[0083] [화학식 2]



[0084]

[0085] 상기 화학식 2에서, 상기 R_1 는 각각 독립적으로 수소 및 $-\text{CH}_3$ 중에서 선택되고, 상기 R_2 , R_2' 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형의 C2~C6의 알킬렌기이고, 상기 R_3 는 각각 독립적으로, 수소 또는 C1~C3의 알킬기이고, 상기 $z = 1$ 내지 3의 자연수이다.

[0086] [화학식 3]



[0087]

[0088] 상기 화학식 3에서, 상기 R_1' 은 서로 독립적으로 수소 또는 $-\text{CH}_3$ 이다.

- [0089] 상술한 화학식 1로 표시되는 공중합체는 반복단위에 카보닐기(C=O)를 모두 포함하고 있어, 후술하는 은염의 은이온과의 화학적으로 강력한 상호배위작용에 의하여, 결합을 할 수 있는 지점을 구비하고 있어, 은염이 균일하게 분산될 수 있어, 혼합기체에서의 일산화탄소의 촉진 수송 성능이 더욱 향상될 수 있다.
- [0090] 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 아크릴계 선택층은, 상술한 화학식 1로 표시되는 공중합체 내에서 화학식 2로 표시되는 화합물의 반복단위 및 화학식 3으로 표시되는 화합물의 반복단위의 비율을 조절함에 따라, 카보닐(C=O)기와 은이온의 상호배위작용의 강도를 제어할 수 있고, 제조되는 아크릴계 선택층의 일산화탄소(CO)의 선택도 및 투과도를 제어할 수 있다. 또한 반복단위에 포함되는 카보닐기(C=O)가 은염의 Ag⁺이온과 강력한 상호배위작용에 의하여, 아크릴계 선택층의 매트릭스의 구조가 더욱 조밀화되어, 기체선택도가 더욱 향상될 수 있어 바람직하다.
- [0091] 상기 화학식 1로 표시되는 공중합체는 중량평균분자량(Mw)이 10,000 내지 100,000 g/mol 일 수 있고, 바람직하게는 40,000 내지 95,000 g/mol 인 것일 수 있다.
- [0092] 상기 은염은 AgNO₃, AgBF₄, AgPF₆, AgSO₃CF₃, AgClO₄ 및 AgSbF₆으로 이루어지는 군에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 AgBF₄일 수 있다.
- [0093] 상기 이온성 액체(Ionic Liquids, ILs)는 100 °C 이하의 온도에서 액체로 존재하는 금속 양이온과 비금속 음이온으로 이루어진 것을 의미하고, 상기 이온성 액체는 유기양이온과 음이온으로 구성되어 있으며, 상기 양이온으로는 디알킬이미다졸륨, 알킬피리디늄, 4급 암모늄 및 4급 포스포늄에서 선택되는 어느 하나의 양이온이며, 상기 음이온으로는 NO₃⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻, TfO⁻ (Trifluoromethanesulfonate), Tf₂N⁻ (Trifluoromethanesulfonylamide) 및 CH₃CH(OH)CO₂⁻ (L-lactate) 중에서 선택되는 어느 하나의 음이온인 것일 수 있다.
- [0094] 특히, 상기 이온성 액체로 BMIM⁺BF₄⁻ (1-butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborate), BMIM⁺NO₃⁻ (1-butyl-3-methylimidazolium nitrate), BMIM⁺PF₆⁻ (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate), EMIM⁺BF₄⁻ (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) 및 HMIM⁺NO₃⁻ (1-hexyl-3-methylimidazolium nitrate) 중 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0095] 상기 이온성 액체를 포함하는 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 공중합체와 은염의 응집을 억제하고, 은염의 균질한 분산을 구현할 수 있어 더욱 바람직하다.
- [0096] 상기 복합물은 특별히 한정하는 것은 아니지만 예를 들면, 상술한 화학식 1로 표시되는 공중합체 100 중량부에 대하여, 은염 200 내지 800 중량부, 이온성 액체 20 내지 80 중량부로 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는 화학식 1로 표시되는 공중합체 100 중량부에 대하여, 은염 300 내지 500 중량부, 이온성 액체 30 내지 50 중량부로 포함하는 것일 수 있다. 상기 범위에서 제조되는 아크릴계 코팅층의 기체 선택도 및 투과도가 더욱 향상되어 바람직하며, 특히, 바람직하게 아크릴계 선택층의 일산화탄소(CO)의 투과도 및 선택도가 향상되어, 촉진수송이 더욱 바람직하게 구현될 수 있지만 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0097] 본 발명의 아크릴계 선택층을 형성하는 복합물에서 상술한 화학식 1로 표시되는 공중합체로 형성된 매트릭스 내의 은염은 일산화탄소(CO)의 용해도를 더욱 증가시키고, 이온성 액체(IL)는 공중합체와 은염의 과도한 배위결합을 억제함으로써, 자유부피를 희생하거나 구조적 결합의 형성 없이 은이온이 균질하게 분산된 아크릴계 선택층의 형성이 가능하도록 구현할 수 있어 더욱 바람직하다.
- [0098] 특히, 상기 이온성 액체는 일산화탄소(CO)의 용해도 및 선택성을 향상시켜, 아크릴계 선택층을 통한 일산화탄소(CO) 분자의 용이한 수송을 구현함으로써, 촉진 수송을 가능하게 한다.
- [0099] 상기 아크릴계 선택층은, 상술한 복합물을 다공성 기재의 표면에 코팅하여 형성되는 것일 수 있는 것으로서, 그 두께는 본 발명의 목적을 달성하는 한에서는 특별히 한정하지 않지만, 예를 들면, 100 nm 내지 50 μm 일 수 있고, 바람직하게는 100 nm 내지 2,000 nm인 것일 수 있으며, 더 바람직하게는 300 nm 내지 1,000 nm일 수 있고, 보다 더 바람직하게는 500 nm 내지 800 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0100] 본 발명의 일 실시예에 따른 기체분리막은, 일산화탄소(CO)를 선택적으로 촉진 수송(facilitated transport) 분

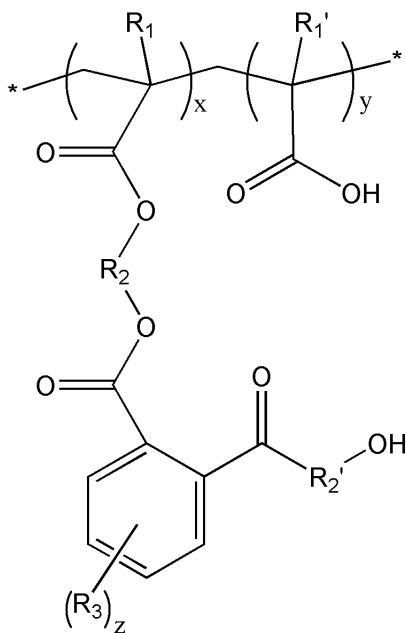
리하는 용도인 것일 수 있다.

[0101] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 기체분리막은, 25 °C 1 bar에서의 CO/N₂ 선택도가 2.0 이상인 것일 수 있고, 바람직하게는 선택도가 2.2 이상인 것일 수 있고, 더 7.0 이상, 보다 더 바람직하게는 10.0 이상일 수 있다. 상기 선택도는 상술한 아크릴계 선택층의 두께에 따라 조절될 수도 있다.

[0103] 이하, 본 발명의 기체분리막의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.

[0104] 본 발명의 일 실시예에 따른 기체분리막의 제조방법은, 하기 화학식 1로 표시되는 공중합체, 은염 및 이온성 액체를 포함하는 복합물을 제조하는 단계; 및 상기 복합물을 다공성 기재의 표면에 코팅 및 건조하여 아크릴계 선택층을 형성하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0105] [화학식 1]

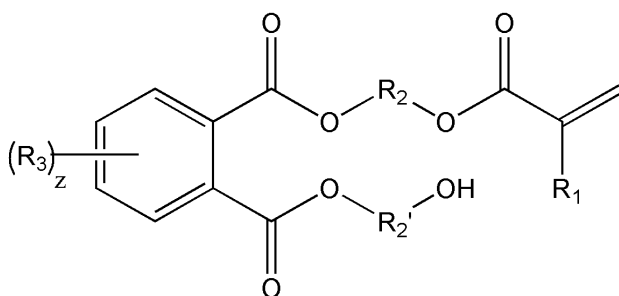


[0106]

[0107] 상기 화학식 1에서, 상기 R₁, R₁'는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소 및 -CH₃ 중에서 선택되고, 상기 R₂, R₂'는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형의 C2~C6의 알킬렌기이고, 상기 R₃는 각각 독립적으로, 수소 또는 C1~C3의 알킬기이고, 상기 x= 1 내지 300의 자연수, y= 1 내지 600의 자연수, z= 1 내지 3의 자연수이다. 상기 x는 바람직하게는 30 내지 200의 자연수일 수 있고, 상기 y는 바람직하게 300 내지 500의 자연수 일 수 있다.

[0108] 상기 화학식 1로 표시되는 공중합체는 화학식 2로 표시되는 화합물과, 화학식 3으로 표시되는 화합물이 중량비로 9 : 1 내지 1 : 9로 반응한 것일 수 있고, 바람직하게는 7 : 3 내지 3 : 7 로 반응한 것일 수 있다.

[0109] [화학식 2]

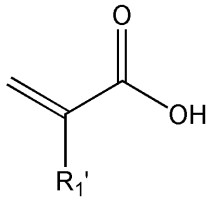


[0110]

[0111] 상기 화학식2에서, 상기 R₁는 각각 독립적으로 수소 및 -CH₃ 중에서 선택되고, 상기 R₂, R₂'는 서로 동일하거나

상이하며, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형의 C2~C6의 알킬렌기이고, 상기 R₃는 각각 독립적으로, 수소 또는 C1~C3의 알킬기이고, 상기 z= 1 내지 3의 자연수이다.

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, 상기 R₁'은 서로 독립적으로 수소 또는 -CH₃ 이다.

상기 반응은 바람직하게는 자유라디칼 중합반응을 사용하는 것일 수 있고, 상기 자유라디칼 중합반응은 통상의 기술자가 이해할 수 있는 조건 내에서 제한없이 수행될 수 있고, 바람직하게는, 용매로 에탄올, 아세톤, 아세토니트릴 및 에틸아세테이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있고, 개시제로 아조비스소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile, AIBN)을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 복합물을 제조하는 단계에서, 상기 공중합체, 은염 및 이온성 액체는 상술한 것과 동일한 것을 사용할 수 있고, 상기 복합물은 용매를 더 포함하는 것일 수 있다.

상기 용매로는 상기 공중합체 및 은염을 용해시킬 수 있는 것이라면 제한되지 않으나, 구체적으로 물, 에탄올, 메탄올, 아세토니트릴, 디클로로메탄(MC), 디메틸포름아미드(DMF) 및 N-메틸피롤리돈(NMP) 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합용액을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

상기 복합물에서 고형분 함량은 1 내지 50 중량%일 수 있고, 바람직하게는 5 내지 20 중량%일 수 있으나, 도포성, 작업성 및 제조되는 아크릴계 선택층의 두께에 따라 적절히 조절할 수 있음은 물론이다.

상기 아크릴계 선택층을 제조하는 단계에서, 상기 다공성 기재는 상술한 것과 동일한 것을 사용할 수 있고, 상기 복합물을 다공성 기재의 표면 상에 코팅하는 방법으로는, 공지의 방법으로, 코팅 및 건조하여 형성하는 것일 수 있다.

상기 코팅의 일 예로는 바(bar)코팅 법, 로드(rod) 코팅 법, 다이(die) 코팅 법, 와이어(wire) 코팅 법, 콤마(comma) 코팅 법, micro gravure/gravure법, 딥(dip) 코팅 법, 스프레이(spray) 법, 잉크젯(inkjet) 코팅 법 또는 이들을 혼합한 방식 및 변형한 방식 등이 사용될 수 있다. 이 때, 코팅 두께는 100 nm 내지 50 μm 일 수 있고, 바람직하게는 100 nm 내지 2,000 nm인 것일 수 있으며, 더 바람직하게는 300 nm 내지 1,000 nm일 수 있고, 보다 더 바람직하게는 500 nm 내지 800 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

또한, 상기 건조는 10 ℃내지 70 ℃에서 6 시간 내지 36 시간 동안 건조하는 것일 수 있고, 바람직하게는 20 ℃ 내지 50 ℃에서 12 시간 내지 24 시간 동안 건조하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이 때, 제조된 기체분리막 내의 용매의 함량은 0.5 중량% 미만일 수 있다.

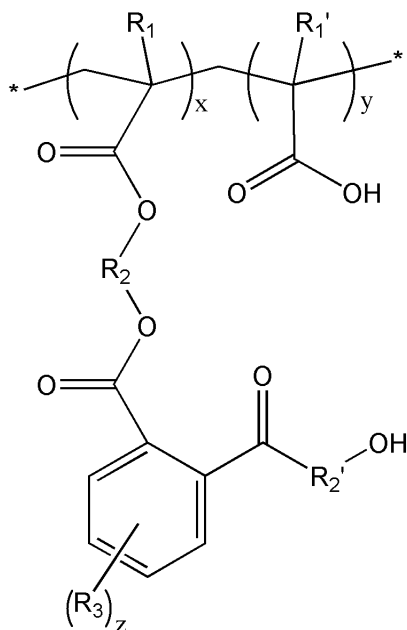
본 발명의 바람직한 일 실시예로서, 표면 상에 거터층(gutter layer)을 더 구비한 다공성 기재의 거터층의 표면에 상술한 복합물을 코팅 및 건조하여 기체분리막을 제조하는 것일 수 있다.

상기와 같이 제조되는 경우, 거터층에 의하여 기체투과도가 더욱 향상되고, 아크릴계 선택층의 일산화탄소 선택도 및 촉진수송 기능이 더욱 향상되어, 보다 더 향상된 기체분리성능을 구현할 수 있어 바람직하다.

전술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 기체분리막은, 하기 화학식 1로 표시되는 공중합체, 은염 및 이온성 액체를 포함하는 복합물을 다공성 기재의 표면 상에 코팅 및 건조하여 형성된 아크릴계 선택층을 포함함으로써, 종래 이온성 액체를 다공성 기재에 함침시켜 제조하는 액상의 분리막과 달리, 고상(solid state)의 분리막을 구현할 수 있다. 또한 본 발명의 기체 분리막은, 취급의 용이성, 안정성 및 적용성이 더욱 향상되며, 일산화탄소(CO)에 대하여 우수한 선택도를 가져, 일산화탄소를 포함하는 혼합기체에서의 기체분리 성능이 현저히 향상된 효과를 가진다.

특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 기체 분리막은 일산화탄소 투과도 및 CO/N₂ 선택도의 동시 증가에 의하여, 일산화탄소의 촉진수송이 우수한 효과를 가진다.

[0126] [화학식1]



[0127]

[0128] 상기 화학식 1에서, 상기 R₁, R₁'는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소 및 -CH₃ 중에서 선택되고, 상기 R₂, R₂'는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형의 C₂~C₆의 알킬렌기이고, 상기 R₃는 각각 독립적으로, 수소 또는 C₁~C₃의 알킬기이고, 상기 x= 1 내지 300의 자연수, y= 1 내지 600의 자연수, z= 1 내지 3의 자연수이다.

[0130] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0131] [실험방법]

[0132] 1. 가스분리 성능 측정

[0133] 제조된 기체분리막의 순수 기체 분리 성능은 정압/가변 체적 장치(Airrane Co. Ltd., Korea)를 사용하여 측정하였다. 투과 실험은 25 °C에서 유효 면적이 10.2 cm²인 평판 투과 셀로 수행하였고, 가스 투과 단위 (GPU) (1 GPU = 10⁻⁶ cm³_{STP} (s · cm² · cmHg)⁻¹)를 사용하여 각 가스의 투과율을 표현하였다.

[0134] 기체분리막의 CO/N₂ 선택도는 투과율 비율로 계산하였다.

[0136] 2. 기체분리막의 특성 측정

[0137] 중합된 공중합체의 화학 구조와 구성 요소 간의 상호 작용은 2,000~6,000 cm⁻¹의 주파수 범위에서 푸리에 변환 적외선(Fourier transform-infrared, FT-IR) 분광법(Spectrum 100, Perkin Elmer, USA)에 의해 측정하였다

[0138] ¹H 핵자기 공명(¹H nuclear magnetic resonance, NMR) (AVANCE III HD 400, Bruker, Germany) 측정은 중수소화 디메틸설폭사이드(DMSO-d₆)를 용매로 사용하여 공중합체의 조성을 분석하였다. 공중합체의 유리전이온도(Tg)는 -75 °C ~ -150 °C의 온도 범위에 걸쳐 질소 대기 하에서 10 °C/min의 가열 속도로 시차 주사 열량계 (DSC) (Discovery DSC, TA Instrument, USA)에 의해 측정하였다.

[0139] 공중합체의 XRD는 고분해능 X-선 회절계(SmartLab, Rigaku, Japan)를 사용하여 3 ° /min의 스캐닝 속도로 5 ° ~ 35 ° 의 2θ범위에서 측정하였다.

[0140] 기체분리막의 단면 형태는 전계 방출 (FE)-SEM(JSM-7001F, JEOL Ltd., Japan)을 통해 측정하였고, 기체분리막

의 표면 형태는 투과 전자 현미경(TEM)(JEM-F200, JEOL Ltd., Japan)을 이용하여 측정하였다.

[0142] [실시예1]

[0143] 2-하이드록시프로필-2-(메타크릴로일옥시)에틸 프탈레이트(HMEP) 7 g와 아크릴산(AA) 3 g을 아세토니트릴/에탄올 혼합 용매 (60 % 아세토니트릴, 40% 에탄올) 50 mL에 용해시킨 후, 아조비스소부티로니트릴 (azobisisobutyronitrile, AIBN) 0.002 g을 첨가하고 1시간 동안 N₂ 퍼징 한 후, 교반하면서 70 °C의 오일 배스에서 24 시간 동안 반응하였다. 상기 반응용액을 과량의 증류수 내로 강한 교반과 함께 흘려주며 침전시켜 중합체를 수득하였으며 제조한 중합체의 중량평균분자량은 8.9×10^4 g/mol였다. 상기 제조된 중합체(이하, P73라고 표시함)의 자유라디칼 중합의 모식도를 도 1에 나타내었다.

[0144] 상기 회수한 중합체(P73)를 에탄올/물 혼합용매(7:3 부피비)에 중합체(P73)을 용해한 뒤, 은염으로 AgBF₄와 이온성 액체(IL)로 [bmim][BF₄]를 투입하여 두시간 동안 교반하며 복합물을 제조하였다. 이 때 투입된 중합체(P73), AgBF₄ 및 [bmim][BF₄]는 중량비로 1 : 3 : 0.3으로 혼합되었고, 제조된 복합물의 고형분 함량은 10 중량 % 였다.

[0145] 제조된 복합물을 표면에 폴리[1-(트리메틸실릴)-1-프로판인](PTMSP)이 코팅된 폴리설편 다공성 기재의 표면에 RK코터를 사용하여 도포하고, 진공오븐에서 25 °C, 24 시간 동안 완전히 건조하여, 두께 800 nm의 아크릴계 선택층이 형성된 기체분리막을 제조하였다.

[0146] [실시예2]

[0147] 상기 실시예 1에서 2-하이드록시프로필-2-(메타크릴로일옥시)에틸 프탈레이트 (HMEP) 5 g와 아크릴산(AA) 5 g을 사용하여 제조한 중합체(이하, P55라고 표시함)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0148] [실시예3]

[0149] 상기 실시예 1에서 2-하이드록시프로필-2-(메타크릴로일옥시)에틸 프탈레이트 (HMEP) 3 g와 아크릴산(AA) 7 g을 사용하여 제조한 중합체(이하, P37이라 표시함)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0150] [실시예4]

[0151] 상기 실시예 1에서 중합체, AgBF₄ 및 [bmim][BF₄]를 중량비로 1 : 4 : 0.4로 사용하여 제조된 복합물로, 아크릴계 선택층을 형성하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 기체분리막을 제조하였다.

[0152] [실시예5]

[0153] 상기 실시예 1에서 중합체, AgBF₄ 및 [bmim][BF₄]는 중량비로 1 : 5 : 0.5로 사용하여 제조된 복합물로, 아크릴계 선택층을 형성하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여, 기체분리막을 제조하였다.

[0154] [비교예 1]

[0155] 상기 실시예 1에서 [bmim][BF₄]를 사용하지 않고, 복합물을 제조하여, 아크릴계 선택층을 형성하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여, 기체분리막을 제조하였다.

[0156] [비교예 2]

[0157] 상기 실시예 1에서 AgBF₄를 사용하지 않고, 복합물을 제조하여, 아크릴계 선택층을 형성하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여, 기체분리막을 제조하였다.

[0158] [비교예 3]

[0159] 상기 실시예 1에서 AgBF₄ 및 [bmim][BF₄]를 사용하지 않고, 복합물을 제조하여, 아크릴계 선택층을 형성하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여, 기체분리막을 제조하였다.

[0161] [실험예 1] 공중합체의 결정성 및 구조분석

- [0162] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 중합체들의 구조와 결정성을 적외선 분광기(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR), 핵자기 공명 분광법(Nuclear magnetic resonance spectroscopy, $^1\text{H-NMR}$), XRD(X-ray diffraction) 및 시차 주사 열량계(Differential scanning calorimeter, DSC)를 통해 분석하였고, 그 결과를 각각 도 2(a) 내지 도 2(d)에 나타내었다.
- [0163] 도 2(a)에서와 같이, 실시예 1 내지 실시예 3에서 각각 제조한 중합체 FT-IR 스펙트럼에서, 2-하이드록시프로필-2-(메타크릴로일옥시)에틸 프탈레이트(HMEP) 및 아크릴산(AA)에서 관찰된 1637 cm^{-1} 에서 C=C 스트레칭 진동 밴드가 완전히 사라진 것을 확인할 수 있었고, 1716 및 1696 cm^{-1} 에서 HMEP 및 AA에서 C=O 스트레칭에 기인하는 강한 흡수 밴드를 확인할 수 있었다.
- [0164] 또한, 합성 된 공중합체는 서로 다른 작용기에서 C=O 결합이 존재하기 때문에 $1650 \sim 1750\text{ cm}^{-1}$ 사이의 넓은 흡수 밴드를 보였고, 프탈레이트 (1272 cm^{-1})와 카르복실 산 (1238 cm^{-1})의 에테르 그룹에서 기인하는 $1200 \sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 사이의 넓은 C-O 신축 밴드를 확인할 수 있었다.
- [0165] 또한, 실시예 1 내지 3에서 제조한 중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 을 나타낸 도 2(b)에서는 C = C 이중 결합 양성자에 해당하는 6.0 및 5.6 ppm의 신호는 무시할 수 있을 정도로 낮은 것을 확인할 수 있었고, 이는 잔류 단량체가 남아 있지 않는 것을 의미하는 것이다. 도 2(a) 및 (b)에서와 같이, 본 발명의 화학식 1a로 표시되는 공중합체의 일 실시예인 P73, P55 및 P37이 성공적으로 합성된 것을 확인할 수 있었다.
- [0166] 도 2(c)에서와 같이, 실시예 1 내지 3에서 제조한 중합체 의 XRD 패턴은 날카로운 결정질 피크가 없고, 비정질 특성을 가지는 것을 확인할 수 있었고, 중합체를 구성하는 아크릴산(AA)의 함량이 증가할수록 $2\theta = 19.2^\circ$ 에서 피크의 상대적 강도가 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, DSC thermogram를 나타내는 도 2(d)에서와 같이, HMEP의 함량이 감소함에 따라 공중합체의 유리전이온도(Tg)가 증가하는 것을 알 수 있고, 실시예 1 내지 3에서 제조된 공중합체는 모두 유리전이온도(Tg) 값이 실온보다 높은 유리 상태인 것을 알 수 있었다. 이는 확산 전달 메커니즘이 지배적인 N_2 투과를 최소화하여, 상대적으로 일산화탄소(CO)의 투과도를 더욱 향상시킬 수 있는 것이다.
- [0168] [실험예 2] 기체분리막의 단면 및 표면 특성
- [0169] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 3 및 비교예 1에서 제조한 기체분리막의 단면 및 표면을 각각 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM) 및 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)을 통해 관찰하여 각각 도 3 및 도 4에 나타내었다.
- [0170] 상기 도 3에서와 같이, 제조된 기체분리막은 두께가 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 를 가지고, 결합 없는 아크릴계 선택층을 가지는 것을 알 수 있었다. 또한, 도 4에서와 같이, 중합체 내의 프탈레이트 그룹 함량이 많은 P73을 사용한 실시예 1의 경우, 실시예 2 및 3 보다 적은 수의 Ag 나노 입자가 관찰되었으며, 이는 2-하이드록시프로필-2-(메타크릴로일옥시)에틸 프탈레이트(HMEP)의 프탈레이트 그룹이 Ag 이온의 환원을 억제함으로써 기인한 것으로 예측된다.
- [0172] [실험예 3] 기체분리막의 구조 분석
- [0173] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 기체분리막의 아크릴계 선택층 내의 분자 간 상호 작용을 적외선 분광기(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) 분광기로 분석하여 도 5에 나타내었다. 도 5에서와 같이, AgBF_4 , $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 모두 없는 비교예 3과 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 이 없는 실시예 6의 C=O 흡수 밴드 위치의 변화는 무시할 수 있는 수준 (1715 cm^{-1}) 인 반면에 에테르 밴드는 1272 cm^{-1} 에서 약간 더 높은 파수(1275 cm^{-1})로 이동하는 것을 알 수 있었다. 이는 이온성 액체(IL)이 공중합체의 프탈레이트 에스테르 그룹과 약하게 상호작용함에 따른 것으로 보인다.
- [0174] 또한, 비교예 2는 AgBF_4 에 의하여, 자유 C=O 밴드가 1715 cm^{-1} 에서 1698 cm^{-1} 로 약간 더 이동하는 것을 알 수 있고, 또한, 은과 배위결합된 C=O에 의한 C=O 밴드가 1633 cm^{-1} 에 나타나는 것을 알 수 있었다. 이러한 red shift

는 카보닐의 산소가 은이온에 전자쌍을 공유함에 인하여 C=O 밴드가 약해진 것에 의한 것으로 예측되었다. 그러나 1705 cm^{-1} 는 높은 영역으로 더 이동하는 것을 알 수 있는데, 이는 이온성 액체(IL)인 [bmim][BF₄]의 도입에 의해, 공중합체의 카르보닐기와 이온성 액체의 추가 상호 작용이 카르보닐과 은이온 사이의 상호작용을 부분적으로 방해한 것에 의한 것으로 판단된다. 또한, AgBF₄ 및 [bmim][BF₄]을 모두 포함하는 실시예 1의 경우, C-O 밴드인 1272 cm^{-1} 의 중심 영역이 더 높은 영역으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 이는 은이온이 에스테르 그룹에 배위됨으로써, C-O 결합강도를 증가시키는 공명구조를 제공함에 의한 것으로 보인다

[0175] [실험예 4] 기체분리막의 기체분리성능

[0176] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1과 비교예 3에서제조한 기체분리막의 일산화탄소와 질소가 혼합된 혼합기체에서의 25 ° C, 1 bar 조건에서 투과도 및 선택도를 측정하여, 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

기체분리막	복합물 조성	투과도(GPU)		선택도(CO/N ₂)
		CO	N ₂	
실시예1	P73+AgBF ₄ + [bmim][BF ₄]	2.3	0.5	4.6
실시예2	P55+AgBF ₄ + [bmim][BF ₄]	10.7	2.6	4.1
실시예3	P37+AgBF ₄ + [bmim][BF ₄]	8.2	3.7	2.2
비교예 1	P73+AgBF ₄	7.5	5.7	1.3
비교예 3	P73	defective		

[0178] 상기 표1에서와 같이, 중합체만을 사용하여 제조한 기체분리막인 비교예 3의 경우, 분리막의 결합이 매우 심하여, Knudsen 확산으로 인해 CO/N₂ 선택도가 약 1로 나타나, 선택도가 매우 낮았다. 그러나 AgBF₄를 중합체와 혼합하여 사용한 비교예 1의 경우, 구조적 결합이 방지되어 CO 투과도 7.5 GPU와 CO/N₂ 선택도가 1.3으로 향상되는 것을 알 수 있었지만 여전히 기체 선택도에서 낮은 물성을 보인다. 이는 Ag 이온과 C=O 그룹 사이의 강력한 배위 상호 작용에서 비롯된 막의 일시적인 가교로 인해 고분자 구조를 조밀화하기 때문에 어느 정도 상승한 것으로 보인다. 또한, 본 발명의 구성을 모두 구비한 실시예 1 내지 3의 기체분리막의 경우, CO/N₂ 선택도가 2이상 최소한 2.2이상으로 증가하였으며, 실시예 1의 경우 4.6으로 증가하는 매우 놀라운 선택도를 가지는 것을 알 수 있었다. 이것은 CO의 수송이 기체분리막을 통해 용이하게 발생한 것을 의미한다. 또한, 아크릴계 선택층의 공중합체 매트릭스의 조성 변화는 분리 성능에 영향을 미치는 것으로, 상기 도 4에서 확인한 바와 같이, 2-하이드록시프로필-2-(메타크릴로일옥시)에틸 프탈레이트(HMEP)의 프탈레이트 그룹이 Ag 이온의 환원을 억제할 뿐만 아니라, 공중합체의 HMEP 함량이 증가함에 따라 CO/N₂ 선택성이 증가하는 것을 알 수 있다.

[0179] 상기 실시예 1, 4 및 5에서 아크릴계 선택층의 두께를 2 μm 로 형성하여, 일산화탄소와 질소가 혼합된 혼합기체에서의 25 ° C, 4 bar 조건에서 투과도 및 선택도를 추가로 더 측정하여, 아래 표 2에 나타내었다.

표 2

기체분리막	P73 : AgBF ₄ : [bmim][BF ₄] 중량비	아크릴계 선택 층 두께	투과도(GPU)		선택도(CO/N ₂)
			CO	N ₂	
실시예1	1 : 3 : 0.3	2 μm	1.1	0.14	7.9
실시예4	1 : 4 : 0.4		2.1	0.13	16.2
실시예5	1 : 5 : 0.5		2.1	0.28	7.4

[0181] 상기 표 2에서와 같이, 실시예 1의 경우, 선택층의 두께를 2 μm 로 증가시킴에 따라, 선택층의 두께가 800 nm인 경우의 기체분리성능을 측정한 표1에서와 달리, CO/N₂ 선택도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, AgBF₄의 함량이 증가함에 따라 CO 투과도 및 CO/N₂ 선택도가 모두 향상되는 것을 알 수 있었다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 기체분리막에 의한 CO 수송이 성공적으로 촉진된 것을 알 수 있다.

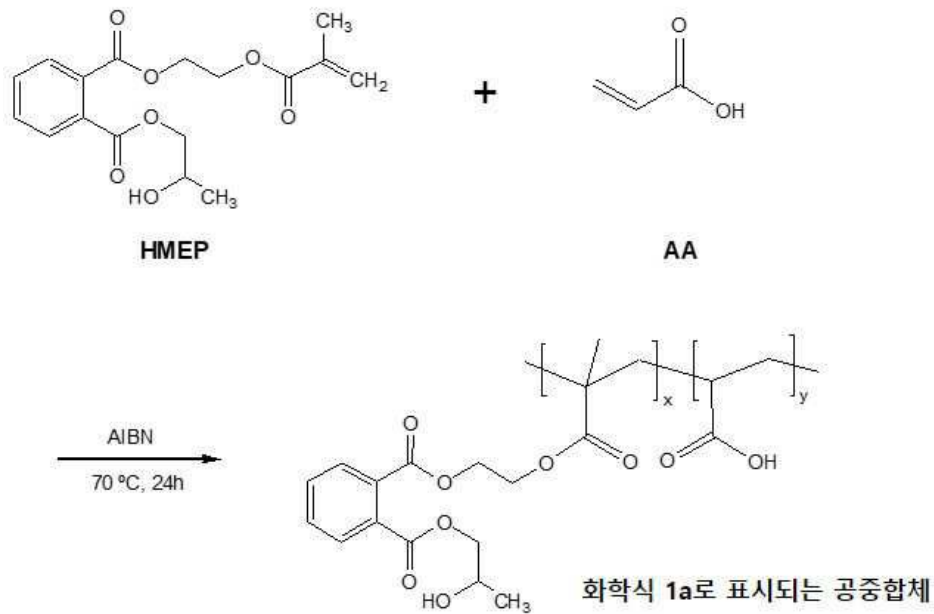
[0182] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0183] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

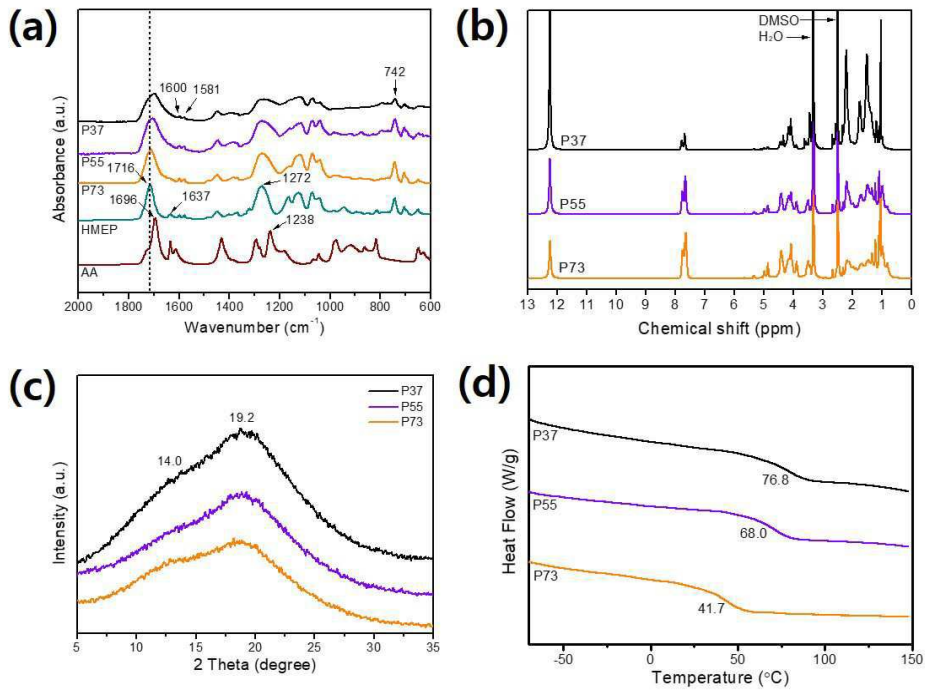
부호의 설명

도면

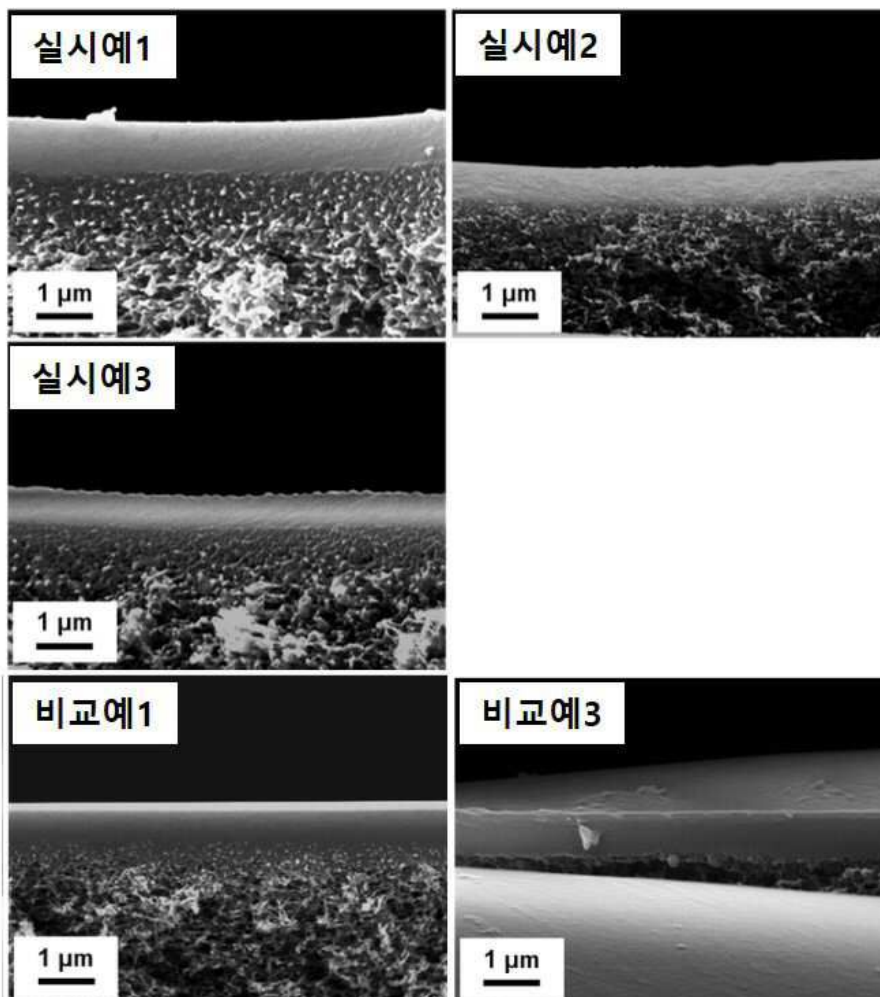
도면1



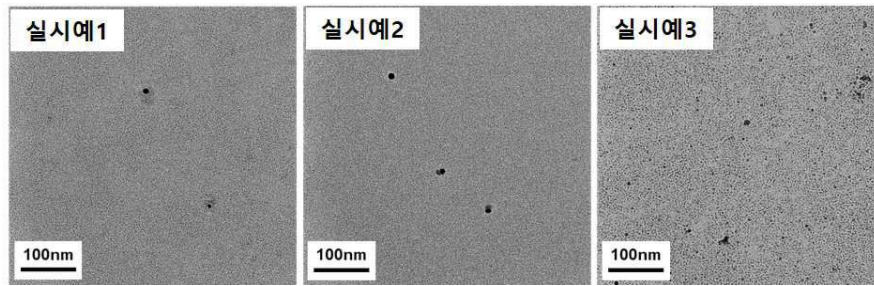
도면2



도면3



도면4



도면5

