(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0126413
(43) 공개일자 2022년09월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/02 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 71/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/028 (2022.08)
B01D 53/228 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0030624
(22) 출원일자 2021년03월09일
심사청구일자 2021년03월09일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
건국대학교 산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)
(72) 발명자
김종학
서울특별시 양천구 목동로 212, 718동 304호(목동, 목동신시가지아파트7단지)
박정태
경기도 성남시 분당구 동판교로 226, 411동(삼평동, 봇들마을4단지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

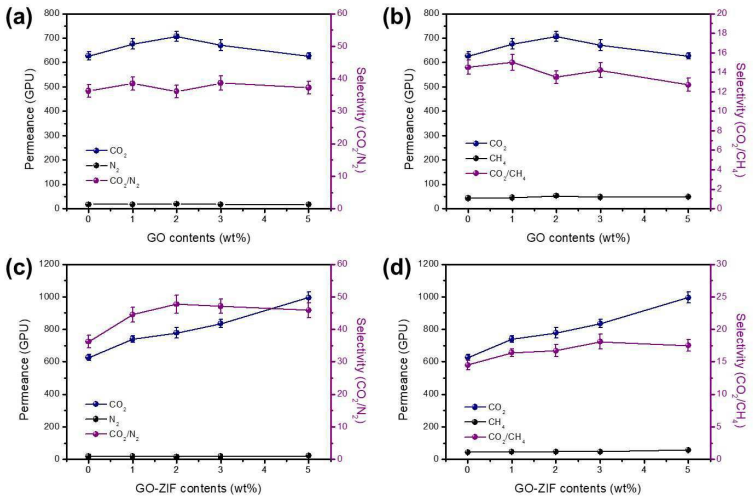
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **2차원 나노소재-금속 유기 골격체 기반의 기체 분리막 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 2차원 나노소재; 상기 2차원 나노소재의 표면 상에 성장되고 이미다졸기를 포함하는 금속 유기 골격체; 및 이미다졸기를 갖는 제1반복단위 및 옥시에틸렌기를 갖는 제2반복단위를 포함하는 중합체;를 포함하는 기체 분리막; 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 높은 기체 투과도 및 기체 선택도를 나타낼 수 있으며, 막의 계면 결함을 줄일 수 있고, 매우 얇은 기체 분리막을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도6



(52) CPC특허분류
B01D 67/0002 (2022.08)
B01D 71/62 (2013.01)
B01D 2325/20 (2013.01)
(72) 발명자
이창수
서울특별시 서대문구 성산로16길 5, 1층 201호(연희동)

송은호
경기도 구리시 장자대로111번길 12, 305동 1602호(토평동, 삼성아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711121337
과제번호 2020K1A4A7A02095371
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 글로벌R&D기반구축사업
연구과제명 신규 흡착제/분리막 개발을 통한 개질가스로부터 고순도 수소 생산 및 CO2 포집을 위한 막분리-PSA 통합공정 개발 (1/3)
기 여 율 1/2
과제수행기관명 연세대학교
연구기간 2020.07.20 ~ 2023.07.19
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711106008
과제번호 2019R1C1C1010283
부처명 과학기술정보통신
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 우수신진연구
연구과제명 양쪽 빗모양 공중합체를 이용한 전고체 에너지 저장 소자
기 여 율 1/2
과제수행기관명 건국대학교
연구기간 2019.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

2차원 나노소재; 상기 2차원 나노소재의 표면 상에 성장되고 이미다졸기를 포함하는 금속 유기 골격체; 및 이미다졸기를 갖는 제1반복단위 및 옥시에틸렌기를 갖는 제2반복단위를 포함하는 중합체;를 포함하는 기체 분리막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 2차원 나노소재 및 금속 유기 골격체의 중량 합은 전체 기체 분리막 중량 대비 0.5중량% 내지 10중량%인 기체 분리막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 2차원 나노소재는 그래핀 옥사이드 또는 보론 나이트라이드인 기체 분리막.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 제올라이트 이미다졸레이트 골격체(ZIF, zeolitic imidazolate framework)인 기체 분리막.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

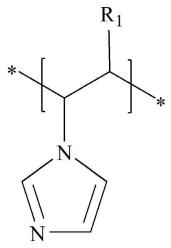
상기 이미다졸기를 갖는 제1반복단위는 비닐이미다졸 단량체에서 유래된 것이고, 상기 옥시에틸렌기를 갖는 제2단량체는 폴리(옥시에틸렌메타크릴레이트)(poly(oxyethylene methacrylate)) 단량체에서 유래된 것인 기체 분리막.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

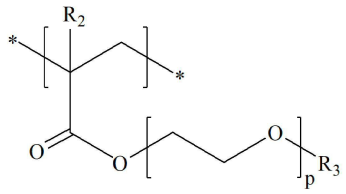
제1반복단위는 하기 화학식 1로 나타내고, 제2반복단위는 화학식 2로 나타내는 기체 분리막.

[화학식 1]



[R_1 은 수소 또는 C_{1-6}의 알킬기이다]

[화학식 2]



[p 는 5 내지 100 이며, R_2 및 R_3 은 독립적으로 수소 또는 C_{1-6}의 알킬기이다]

청구항 7

제 1 항에 있어서,

두께가 50nm 내지 1um 인 기체 분리막.

청구항 8

하기 단계를 포함하는 기체 분리막의 제조 방법:

a) 2차원 나노소재에 이미다졸기를 포함하는 유기 리간드 전구체 및 금속 전구체를 첨가하여, 2차원 나노소재에 성장된 금속 유기 골격체 용액을 제조하는 단계; 및

b) 이미다졸기를 갖는 제1반복단위 및 옥시에틸렌기를 갖는 제2반복단위를 포함하는 중합체 용액; 및 상기 a) 단계의 용액을 용매에 첨가하는 단계.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 용매는 에탄올, 물 또는 에탄올 및 물의 혼합물인 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 2차원 나노소재; 금속 유기 골격체 및 중합체를 포함하는 기체 분리막에 관한 것으로, 구체적으로는 2차원 나노소재; 상기 2차원 나노소재의 표면 상에 성장되고 이미다졸기를 포함하는 금속 유기 골격체; 및 이미다졸기를 갖는 제1반복단위 및 옥시에틸렌기를 갖는 제2반복단위를 포함하는 중합체;를 포함하는 기체 분리막, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 기체 정제 및 분리는 석유화학 산업이 현대를 주도하는 산업의 가장 큰 비중을 차지함에 따라 에너지 효율적인 기체 분리에 관한 관심이 증폭되고 있다. 그 중에서, 가장 에너지 효율적으로 기체를 분리할 수 있는 기술 중 하나는 분리막을 통한 정제이다.

[0003] 이러한 분리막을 통한 정제에 사용되는 기체 분리막의 성능을 향상시키기 위해 다양한 연구가 진행되고 있는데, 일부 연구자들은 탄소나노튜브, 그래핀 옥사이드, MOF, 제올라이트 및 금속산화물과 같은 무기 충진재를 중합체 매트릭스에 도입하여 혼합 매질 분리막(Mixed Matrix membrane, MMM)을 개발하였다. 이는 중합체의 자유 부피를 통하여 기체가 투과하는 원리를 활용한 것이다. 그러나, MMM은 종종 무기 충진제와 중합체 매트릭스 사이의 계면에서 결함이 발생하여 선택성 및 성능의 장기 안정성이 떨어졌으며, 기체 투과도와 선택도가 동시에 모두 높은 값을 나타낼 수 없었다. 또한, 다공성 지지체 상에 수백 나노미터 수준의 얇은 필름의 형태로 막을 제조하기 어려워 산업에 적용하는데 한계가 있다.

[0004] 이에, 기체 투과도와 선택도를 모두 증가시키면서, 얇은 필름의 형태의 기체 분리막이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 높은 기체 투과도 및 선택도 특히, 이산화탄소 투과도 및 선택도를 나타내는 기체 분리막 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은, 2차원 나노소재; 상기 2차원 나노소재의 표면 상에 성장되고 이미다졸기를 포함하는 금속 유기 골격체; 및 이미다졸기를 갖는 제1반복단위 및 옥시에틸렌기를 갖는 제2반복단위를 포함하는 중합체;를 포함하는 기체 분리막을 제공한다.

[0007] 또한, 본 발명은, a) 2차원 나노소재에 이미다졸기를 포함하는 유기 리간드 전구체 및 금속 전구체를 첨가하여, 2차원 나노소재에 성장된 금속 유기 골격체 용액을 제조하는 단계; 및 b) 이미다졸기를 갖는 제1반복단위 및 옥시에틸렌기를 갖는 제2반복단위를 포함하는 중합체 용액; 및 상기 a) 단계의 용액을 용매에 첨가하는 단계를 포함하는 기체 분리막의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명의 금속 유기 골격체가 2차원 나노소재에 성장되어 있는 구조, 기체를 선택적으로 투과시킬 수 있는 금속 유기 골격체의 기공 크기, 및 중합체와 금속 유기 골격체의 이미다졸기에 대한 화학적 유사성으로 인해 본 발명의 기체 분리막은 높은 기체 투과도를 가지면서 동시에 높은 기체 선택도를 가질 수 있다.

[0009] 또한, 중합체가 2차원 나노소재와 금속 유기 골격체의 매트릭스 역할을 하여 계면 결함을 줄일 수 있으며, 매우 얇은 두께의 기체 분리막을 제조할 수 있다.

[0010] 나아가, 본 발명의 기체 분리막을 제조시 에탄올 및/또는 물을 용매로 사용한다면, 본 발명의 중합체와 2차원 나노소재 및 금속 유기 골격체 모두 에탄올과 물에 대한 용해도가 높으므로, 이를 쉽게 혼합하여 균질한 용액을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 <제조예 1>에 따른 그래핀 옥사이드-금속 유기 골격체의 합성 모식도(도 1의 (a)), 그래핀 옥사이드-금속 유기 골격체의 SEM 사진(도 1의 (b) 및 (c)) 및 TEM 사진(도 1의 (d) 및 (e))이다.

도 2는 <제조예 1>에 따른 그래핀 옥사이드-금속 유기 골격체를 확인한 FT-IR 그래프(도 2의 (a) 및 (b)), 및 XPS 그래프(도 2의 (c) 내지 (f))이다.

도 3은 <제조예 2>에 따른 PVI-POEM 중합체 합성 경로(도 3의 (a)), PVI-POEM 중합체의 FT-IR 그래프(도 3의 (b))이다.

도 4는 <제조예 3>에 따라 제조된 실시예 3 의 분리막 표면 SEM 사진(도 4의 (a)) 및 cross-sectional FE-SEM 사진(도 4의 (b) 내지 (d))이다.

도 5는 비교예 및 실시예의 DSC 그래프(도 5의 (a) 및 (b)) 및 XRD 그래프(도 5의 (c) 및 (d))이다.

도 6은 실험예 4에 따른 비교예 및 실시예의 이산화탄소 분리 성능을 나타낸 그래프이다(도 6의 (a) 및 (b) 는 비교예, 도 6의 (c) 및 (d) 는 실시예를 나타낸 것이다).

도 7은 본 발명에 따른 기체 분리 성능 메커니즘을 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다.

[0013] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0014] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부

품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0015] 본 발명은, 중합체 매트릭스를 포함하는 기체 분리막에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은, 2차원 나노소재; 상기 2차원 나노소재의 표면 상에 성장되고 이미다졸기를 포함하는 금속 유기 골격체; 및 이미다졸기를 갖는 제1반복단위 및 옥시에틸렌기를 갖는 제2반복단위를 포함하는 중합체;를 포함하는 기체 분리막을 제공한다.

[0016] 중합체 매트릭스를 기반으로 한 기체 분리막은 중합체의 자유 부피를 통하여 기체가 투과되는 원리를 활용한다. 다양한 기체 중 이산화탄소의 경우, 폴리에틸렌글리콜 또는 아민 등과 같이 루이스 산-염기 상호작용(Lewis acid-base interaction)에 의해 이산화탄소의 용해도가 매우 높은 중합체의 작용기에 선택적으로 녹을 수 있다. 이에 의해 P = D(diffusivity) x S(solubility)의 식에 의해 높은 투과도 및 선택도를 보여줄 수 있다.

[0017] 보다 자세하게 이산화탄소와 PEG의 경우를 예로 들면, 이산화탄소의 O=C=O 분자 구조에서 C는 상대적으로 전자를 받아들일 수 있는 루이스 산으로 작용하고, PEG의 C-O-C 분자 구조에서 O는 상대적으로 전자를 제공해줄 수 있는 루이스 염기로 작용하기 때문에 두 분자의 상호작용에 의해 PEG 에 대한 이산화탄소의 용해도가 높아지는 것이다.

[0018] 상기 원리는 이산화탄소를 대표적인 예로 기재한 것이며, 다른 종류의 기체에도 마찬가지로 적용할 수 있다.

[0019] 본 발명에서, 2차원 나노소재 및 금속 유기 골격체의 중량 합은 전체 기체 분리막 중량 대비 0.5중량% 내지 10중량%일 수 있다. 보다 구체적으로는 0.5중량% 내지 9중량%, 0.5중량% 내지 8중량%, 0.5중량% 내지 6중량% 또는 0.8중량% 내지 6중량%일 수 있고, 바람직하게는 1중량% 내지 5중량%일 수 있다. 상기 함량이 지나치게 증가할 경우, 기체 분리막에 계면 결함이 나타나는 문제가 발생할 수 있다.

[0020] 본 발명의 기체 분리막은 2차원 나노소재; 및 2차원 나노소재의 표면 상에 성장되고 이미다졸기를 포함하는 금속 유기 골격체(이하, GO-MOF라고 한다)를 포함한다.

[0021] 2차원 나노소재는 표면 상에 금속 유기 골격체를 성장시킬 수 있으며, 일 실시예에서 다공성일 수 있다.

[0022] 2차원 나노소재의 예로 그래핀 옥사이드 또는 보론 나이트라이드(boron nitride) 일 수 있으며, 바람직하게는 그래핀 옥사이드이다.

[0023] 그래핀 옥사이드는 그래핀 계열의 물질이고, -COOH, C-O-C, -OH의 작용기들이 존재하며, 금속 유기 골격체의 금속 전구체와 유기 리간드 전구체가 이러한 작용기에 반응하여 그래핀 옥사이드의 표면상에 금속 유기 골격체를 성장시킬 수 있다.

[0024] 금속 유기 골격체(metal organic frameworks, MOF)는 금속 이온 또는 금속 이온 클러스터가 유기 리간드와 배위결합을 통해 형성된 결정성 유무기 하이브리드 물질이다.

[0025] 금속 유기 골격체로서는 공지된 다양한 물질을 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 금속 유기 골격체에 사용되는 금속 이온은 Fe^{2+}, CO^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0026] 바람직한 금속 유기 골격체로는 MOF 부류 중에서도 높은 열적·화학적 안정성을 가진 것으로 알려진 제올라이트 이미다졸레이트 골격체(zeolitic imidazolate framework, ZIF) 계열이며, 가장 바람직하게는 ZIF-8 또는 ZIF-67일 수 있다. 특히, 상기 제올라이트 이미다졸레이트 골격체는 2-메틸이미다졸로 제조될 수 있다.

[0027] 본 발명의 2차원 나노소재 그 자체는 기체가 투과될 수 없는 형태로, 기체 분자들은 2차원 나노소재의 표면 주변을 돌아서 투과해야만 한다. 이 때, 2차원 나노소재의 표면 상에 금속 유기 골격체가 성장되어 있고, 이러한 금속 유기 골격체는 기체가 투과될 수 있으므로, 결과적으로 금속 유기 골격체를 통해 기체가 투과될 수 밖에 없는 구조를 가져, 금속 유기 골격체의 기공 사이로 최적화된 루트로 기체가 투과할 수 있다.

[0028] 또한, 이러한 금속 유기 골격체의 기공은 원하는 기체만 투과할 수 있을 정도의 기공 크기를 갖기 때문에 높은 기체 선택도 및 투과도를 달성할 수 있다.

[0029] 예를 들어, 제올라이트 이미다졸레이트 골격체의 기공 크기가 약 3.4-3.6 Å (1 Å= 0.1 nm) 정도로 이산화탄소만 선택적으로 투과시킬 수 있는 적절한 기공 크기를 나타내므로, 이산화탄소의 높은 투과도 및 선택도를 나타낼 수 있다.

[0030] 한편, 본 발명의 기체 분리막은 이미다졸기를 갖는 제1반복단위 및 옥시에틸렌기를 갖는 제2반복단위를 포함하

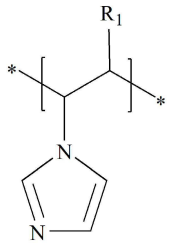
는 중합체를 상기 2차원 나노소재 및 금속 유기 골격체와 함께 포함한다.

[0031] 본 발명의 기체 분리막이 제조될 때, 상기 중합체는 기체 분리막 내에서 매트릭스로 작용하고 2차원 나노소재와 금속 유기 골격체는 상기 중합체 매트릭스 내에 충진재로 포함된다. 중합체 매트릭스는 2차원 나노소재 및 금속 유기 골격체를 분산시키는 역할을 하고, 높은 점착성과 고무 같은 특성 때문에 기체 분리막의 계면 결함을 방지할 수 있다. 또한, 상기 중합체는 에탄올과 물에 대한 용해도가 매우 높으며, 2차원 나노소재 및 금속 유기 골격체 또한 해당 용매에 분산이 매우 잘되기 때문에 쉽게 혼합될 수 있다. 이에, 에탄올 및/또는 물을 용매로 사용하는, 기체 분리막을 제조하는 과정에서, 균질한 용액을 제조할 수 있다.

[0032] 아울러, 상기 중합체는 이미다졸기를 포함하고, 본 발명의 금속 유기 골격체 또한 이미다졸기를 포함하므로, 중합체와 금속 유기 골격체 모두 이미다졸기를 가지는 점에서 화학적 유사성을 가질 수 있다.

[0033] 본 발명의 중합체에서, 제1반복단위는 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

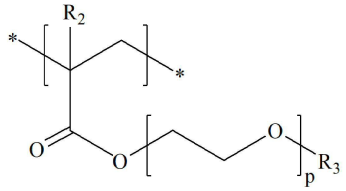
[0034] [화학식 1]

[0035] 

[0036] 여기서, R_1 은 수소 또는 C_{1-6}의 알킬기이고, 바람직하게는 수소 또는 C_{1-3}의 알킬기이며, 가장 바람직하게는 수소이다.

[0037] 본 발명의 중합체에서, 제2반복단위는 화학식 2로 나타낼 수 있다.

[0038] [화학식 2]

[0039] 

[0040] 여기서, p 는 5 내지 100 이며, R_2 및 R_3 은 독립적으로 수소 또는 C_{1-6}의 알킬기이다.

[0041] 바람직하게는 p 는 5 내지 80, 5 내지 60, 5 내지 30, 또는 5 내지 10 이며, 가장 바람직하게는 p는 9이다. 또한, 바람직하게는 R_2 및 R_3 은 독립적으로 수소 또는 C_{1-3}의 알킬기이고, 가장 바람직하게는 R_2 및 R_3 은 모두 메틸기이다.

[0042] 본 발명의 중합체는 이미다졸기를 포함하는 단량체와 옥시에틸렌기를 포함하는 단량체로부터 중합될 수 있으며, 중합 방법으로는 자유 라디칼 중합법으로 제조될 수 있다.

[0043] 본 발명의 중합체는 상기 이미다졸기를 갖는 제1반복단위는 비닐이미다졸 단량체에서 유래된 것이고, 상기 옥시에틸렌기를 갖는 제2단량체는 폴리(옥시에틸렌메타크릴레이트)(poly(oxyethylene methacrylate)) 단량체에서 유래된 것일 수 있다.

[0044] 제1반복단위는 전체 중합체에 포함되는 반복단위를 기준으로 0.1 내지 20몰% 이상으로 포함될 수 있다. 중합체의 중량평균분자량은 2,000 내지 300,000 g/mol 이상일 수 있다.

[0045] 가장 바람직하게는 본 발명의 중합체는 폴리비닐이미다졸-폴리(옥시에틸렌메타크릴레이트)일 수 있다.

[0046] 상기 기체 분리막은, 두께가 50nm 내지 1um일 수 있다. 구체적으로는 50nm 내지 800nm, 80nm 내지 800nm, 또는 100nm 내지 500nm일 수 있다. 본 발명은 충분한 기체 투과도 및 선택도를 나타내면서 상기와 같이 두께가 얇은 기체 분리막을 형성할 수 있다.

[0047] 본 발명의 다른 측면은 하기 단계를 포함하는 기체 분리막의 제조 방법을 제공한다: a) 2차원 나노소재에 이미다졸기를 포함하는 유기 리간드 전구체 및 금속 전구체를 첨가하여, 2차원 나노소재에 성장된 금속 유기 골격체 용액을 제조하는 단계; 및 b) 이미다졸기를 갖는 제1반복단위 및 옥시에틸렌기를 갖는 제2반복단위를 포함하는 중합체 용액; 및 상기 a) 단계의 용액을 용매에 첨가하는 단계.

[0048] 상기 a) 단계에서 유기 리간드 전구체는 2-메틸이미다졸일 수 있고, 금속 전구체의 금속 이온은 Co^{2+} 또는 Zn^{2+} 일 수 있다.

[0049] a) 단계는 2차원 나노소재에 이미다졸기를 포함하는 유기 리간드 전구체 용액을 먼저 첨가한 후, 그 다음에 금속 전구체 용액을 첨가하는 단계일 수 있다. 상기 a) 단계에서 사용된 용매는 메탄올일 수 있다.

[0050] 상기 2차원 나노소재는 그래핀 옥사이드 또는 보론 나이트라이드일 수 있고, 바람직하게는 그래핀 옥사이드이다.

[0051] 상기 b) 단계의 이미다졸기를 갖는 제1반복단위 및 옥시에틸렌기를 갖는 제2반복단위를 포함하는 중합체 용액은 하기와 같은 단계에 의해 제조될 수 있다:

[0052] b-1) 이미다졸기를 갖는 단량체와 옥시에틸렌기를 갖는 단량체를 용매에 녹이는 단계,

[0053] b-2) 중합 개시제를 준비하는 단계, 및

[0054] b-3) b-1)의 용액에 b-2)의 용액을 혼합하는 단계.

[0055] 상기 이미다졸기를 갖는 단량체는 비닐이미다졸일 수 있고 옥시에틸렌기를 갖는 단량체는 폴리(옥시에틸렌메타크릴레이트)일 수 있다. 상기 중합 개시제는 AIBN(Azobisisobutyronitrile)일 수 있으며, 상기 b-1) 단계에서의 용매는 에탄올일 수 있다.

[0056] 상기 b) 단계에서 용매는 물, 에탄올 또는 이의 혼합물일 수 있다. 본 발명의 중합체는 이러한 용매에 대해 높은 용해도를 나타내고, 2차원 나노소재 및 금속 유기 골격체 모두 이러한 용매에 대해 높은 분산도를 나타낼 수 있어, 본 발명의 기체 분리막은 상기 용매에서 용이하게 제조될 수 있다.

[0057] 본 발명의 기체 분리막의 제조 방법에서, 상기 2차원 나노소재, 금속 유기 골격체 및 중합체에 대한 구체적인 내용은 상기 기체 분리막 부분에 서술한 바와 같다.

[0058] 또한, 본 발명의 기체 분리막은 다공성 지지체, 특히, 다공성의 폴리설폰 지지체 상에 바 코팅(bar coating)으로 코팅될 수 있고, 본 발명의 기체 분리막은 선택층으로서 작용할 수 있다.

[0059] 다공성의 폴리설폰 지지체는 수만 GPU의 매우 높은 기체 투과도를 가지지만 선택적인 분리 성능은 가지지 못하므로, 이러한 다공성 폴리설폰 지지체 상에 본 발명의 기체 분리막이 선택층으로 코팅되어 매우 얇은 기체 분리막을 제조하여 기체 투과도 및 선택도를 모두 높일 수 있다.

[0060] 상기 기체 분리막이 코팅된 다공성 지지체의 기체 투과도는 20 내지 30 ℃의 온도 및 1 바아(bar)의 압력 조건에서 측정한 이산화탄소 단일 기체 투과도가 700 GPU 이상이고, 이산화탄소 단일 기체 투과도 값을 질소 단일 기체 투과도 값으로 나눈 CO_2/N_2 선택도가 40 이상, 이산화탄소 단일 기체 투과도 값을 메탄 단일 기체 투과도 값으로 나눈 CO_2/CH_4 선택도가 15 이상일 수 있다.

[0061] 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하기로 한다.

[0062] 이하 본 발명에 따르는 실시예 등을 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0063] **실시예**

[0064] **제조예 1: 그래핀 옥사이드의 표면에 성장된 제올라이트 이미다졸레이트 골격체(GO-ZIF)의 제조**

[0065] ① 8 mg의 GO(그래핀 옥사이드)를 8 mL의 혼합 용매(H_2O:MeOH = 1:4)에 녹였다. ② 0.63 g 의 2MI(2-메틸이미다졸)를 25 mL의 메탄올에 녹였으며, 이를 ①에서 제조된 용액에 첨가한 뒤 30분간 소니케이션을 진행하였다. 2시간동안 교반한 후 $Zn(NO_3)_2$ $6H_2O$ (zinc nitrate hexahydrate) 0.366 g을 10 mL의 메탄올에 녹인 용액을 첨가하였다. 그 다음에 3시간동안 교반한 후 $Co(NO_3)_2$ $6H_2O$ (cobalt nitrate hexahydrate) 0.0896 g이 10 mL의 메탄올

에 녹아있는 용액을 첨가하였다. 최종 결과물은 원심분리기로 얻었다.

[0066] **제조예 2: 중합체 (PVI-POEM(Polyvinylimidazole-Poly(oxyethylene methacrylate))) 제조**

[0067] ① 3 g 의 VI(비닐이미다졸)와 7 g 의 POEM(폴리(옥시에틸렌메타크릴레이트)) 을 35 mL 의 에탄올에 녹이고, ② 0.01 g 의 AIBN을 2 mL의 DMF에 따로 녹였다. ②에서 제조된 용액을 ①에서 제조된 용액에 첨가하였고, 질소 기체로 1시간 정도 퍼징하여, 플라스크 내부 기체를 질소로 채웠다. 이를 약 70℃에서 24시간 반응시킨 후, 반응 완료된 용액을 과량의 n-헥산에 침전시켰다(>300 mL). 그 후, 50℃ 오븐에 24시간 건조시켰다.

[0068] **제조예 3: 기체 분리막의 제조**

[0069] 제조예 1의 GO-ZIF와 제조예 2의 중합체를 하기 표 1의 비율에 따라 용매(ethanol:H_2O=7:3)에 녹이고 혼합하여 실시예 1 내지 6을 제조하였다.

[0070] 또한, 제조예 2의 중합체와 그래핀 옥사이드 그 자체를 하기 표 1의 비율에 따라 용매(ethanol:H_2O=7:3)에 녹이고 혼합하여 비교예 1 내지 4를 제조하였다.

[0071] 예를 들어, 실시예 1은 PVI-POEM 과 1중량%의 GO-ZIF를 포함하는 것이고, 비교예 1은 PVI-POEM 과 1중량%의 그래핀 옥사이드를 포함하는 것이다.

[0072] 그 후, 폴리(1-트리메틸실릴-1-프로파인)(poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), PTMSP)의 용액을 다공성 폴리설폰 지지체의 표면에 코팅한 후 실온에서 건조하였다. 상기 제조예 2, 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4의 용액을 바 코팅(bar coating) 방법으로 PTMSP 거터층이 코팅된 다공성 폴리설폰 지지체의 표면에 코팅하였다.

[0073] PTMSP 거터층은 코팅 용액이 다공성 지지체의 기공 내로 침투하는 것을 방지함으로써 선택층이 균일하고 매우 얇은 두께로 코팅될 수 있도록 한다. 제조된 각각의 멤브레인을 12시간동안 50℃ 진공 오븐에서 건조시켰다.

표 1

[0074]

	성분	P(CO_2) (GPU)	P(N_2) (GPU)	P(CH_4) (GPU)	α (CO_2/N_2)	CO_2/CH_4
제조예 2	PVI-POEM	626.4	17.3	43.1	36.2	14.5
비교예 1	PVI-POEM+GO 1%	676.1	17.5	45.2	38.5	15
비교예 2	PVI-POEM+GO 2%	706.8	19.6	52.2	36.1	13.5
비교예 3	PVI-POEM+GO 3%	670.3	17.3	47.3	38.7	14.2
비교예 4	PVI-POEM+GO 5%	626.2	16.8	49.2	37.2	12.7
실시예 1	PVI-POEM+GO-ZIF 1%	739.1	16.6	45	44.5	16.4
실시예 2	PVI-POEM+GO-ZIF 2%	777.7	16.3	46.6	47.7	16.7
실시예 3	PVI-POEM+GO-ZIF 3%	835.1	17.7	46.1	47.1	18.1
실시예 4	PVI-POEM+GO-ZIF 5%	995.1	21.7	56.8	45.9	17.5
실시예 5	PVI-POEM+GO-ZIF 10%	1947	245	610	8.0	3.2
실시예 6	PVI-POEM+GO-ZIF 20%	4416	3847	4200	1.1	1.1

[0075] **실험예 1 - 제조예 1에 따른 GO-ZIF 분석**

[0076] 그래핀 옥사이드의 표면에는 -COOH, -OH, C-O-C와 같은 친수성 작용기가 있으며, 이러한 작용기와 제올라이트 이미다졸레이트 골격체의 Co^{2+} 또는 Zn^{2+} 이온 및 2-메틸이미다졸이 상호작용하여 결합함으로써 그래핀 옥사이드 표면상에 제올라이트 이미다졸레이트 골격체가 형성될 수 있다. 도 1에서 제조예 1에 따라 제올라이트 이미다졸레이트 골격체가 잘 합성되었음을 확인할 수 있다. 또한, 도 1의 (e)에서 오렌지색 화살표에 나타난 바와 같이, 제올라이트 이미다졸레이트 골격체 간 연결성이 매우 좋다는 것을 확인할 수 있다. 제올라이트 이미다졸레이트 골격체는 다공성의 기공 크기가 약 3.4-3.6 Å으로 이산화탄소, 메탄, 질소의 운동지름(kinetic diameter, 다른 분자와 충돌을 일으킬 수 있는 동역학적 지름)이 각각 3.3, 3.64, 3.8 Å인 것을 고려하면, 이산화탄소를 메탄과 질소로부터 분리하기에 적합한 크기이다.

[0077] 또한, 도 2의 FT-IR 그래프에서 2-메틸이미다졸의 이미다졸 고리와 Co-O, Co-N의 결합이 모두 확인된 것으로 보아 제조예 1에 따라 그래핀 옥사이드 표면상에 제올라이트 이미다졸레이트 골격체가 잘 합성되었으며 이는 실제로 그래핀 옥사이드가 없는 제올라이트 이미다졸레이트 골격체 자체의 FT-IR 과 비교해보아도 거의 비슷한 밴드

를 보여주었다. 특히, 도 2의 XPS 그래프에서 Co와 Zn 원소의 유무를 확인할 수 있으며, 이미다졸 고리의 C-N 결합을 확인할 수 있다.

[0078] **실험예 2 - 제조예 2에 따른 중합체 분석**

[0079] 도 3에 나타난 바와 같이, 제조예 2에 따라 PVI-POEM 공중합체가 제조되었음을 확인할 수 있다. 도 3의 (b)의 단량체와 중합체의 FT-IR 그래프를 통해, 폴리비닐이미다졸의 대표 밴드인 이미다졸 고리의 방향족 C-H 진동 밴드가 약 654 cm^{-1}에서 확인되었고 이는 중합 후에도 관찰되었다.

[0080] 또한, 도 3으로부터 POEM의 대표적인 작용기인 PEG(폴리에틸렌글리콜)의 C-O-C 결합이 약 1098 cm^{-1}에서 관찰되는데, 이는 PVI-POEM 공중합체에도 관찰되었다. 따라서 PVI-POEM 공중합체는 이미다졸 고리와 PEG 기를 모두 가지고 있음을 확인할 수 있다. 여기서 중합체와 제올라이트 이미다졸레이트 골격체 모두 이미다졸 고리를 가지는 점에서 화학적 유사성을 가져, 중합체와 제올라이트 이미다졸레이트 골격체는 서로 상호작용할 수 있다. 또한, POEM의 PEG 기는 이산화탄소 기체의 용해도를 증가시킬 수 있다.

[0081] **실험예 3 - 제조예 3에 따른 기체 분리막 분석**

[0082] 도 4에는 실시예 3에 따른 기체 분리막의 표면 SEM 사진과 FE-SEM 사진을 나타내었다. 도 4의 (a)에서 기체 분리막의 표면에 수 마이크로미터의 GO-ZIF 입자들을 확인할 수 있으며, cross-sectional FE-SEM 사진인 도 4의 (b) 내지 (d)에서도 GO-ZIF 가 드러나 있음을 확인할 수 있다. 하지만, PVI-POEM 공중합체가 GO-ZIF 의 표면을 잘 감싸고 있기 때문에 기체 분리막은 결함없이 제조될 수 있다. 또한 그래핀 옥사이드와 제올라이트 이미다졸레이트 골격체의 밀도가 매우 낮고 부피도 크지만 중합체 및 다른 첨가제들의 농도를 조절하여 기체 분리막의 두께를 매우 얇게 조절할 수 있다.

[0083] 도 5에는 제조예 2, 비교예 1 내지 4, 및 실시예 1 내지 4의 DSC 그래프와 XRD 그래프를 나타내었다. PVI-POEM 공중합체에 그래핀 옥사이드 혹은 GO-ZIF 를 첨가하여도 PVI-POEM 공중합체의 유리 전이 온도(Tg)에는 크게 영향을 미치지 않았음을 확인할 수 있다. 일반적으로 충진제를 첨가하면 사슬의 이동성이 감소하여 Tg가 증가하는 경향이 있는데, 본 발명에서는 오히려 실시예 4(GO-ZIF 5%)의 경우 Tg가 감소하였다. Tg의 감소는 PVI-POEM 공중합체의 사슬 이동도가 크다는 것을 의미하는데, 중합체의 자유 부피(free volume)가 높아 이에 따라 기체 투과도가 증가한 것을 의미한다. 도 5의 XRD 그래프를 통해, GO-ZIF가 첨가된 막의 결정도가 관찰되었으며, 중합체의 비결정성 영역도 확인할 수 있다.

[0084] **실험예 4 - 기체 분리막의 기체 분리 성능 평가**

[0085] 상기 제조예 3에 따라 코팅된 멤브레인에 대한 기체 분리 성능을 확인하였다. 구체적으로, 기체 투과도는 제조예 3에 따라 제조된 멤브레인의 25 ℃1 bar 에서 측정하였으며, 이로부터 기체 선택도를 구하였다.

[0086] 도 6에는 제조예 2, 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4의 기체 분리 성능 그래프를 나타내었고, 표 1에도 각 경우에 따른 기체 투과도 및 선택도를 나타내었다.

[0087] 도 6에 나타난 바와 같이, 비교예들을 비교해보면, 그래핀 옥사이드의 함량이 증가함에 따라 기체 선택도는 유지하였지만 기체 투과도는 그래핀 옥사이드 함량이 2% 보다 증가하면 감소하였다. 이는 기체가 직접 그래핀 옥사이드를 통과하지 못하고 그래핀 옥사이드의 표면을 따라서 흐르기 때문에 그래핀 옥사이드의 함량이 증가하면 전체적인 경로가 증가하여 기체 투과도가 약간 감소한 것이다. 그러나 PVI-POEM 과 용액 확산 메커니즘에 의해 기체가 투과되기 때문에 선택도는 유지되었다.

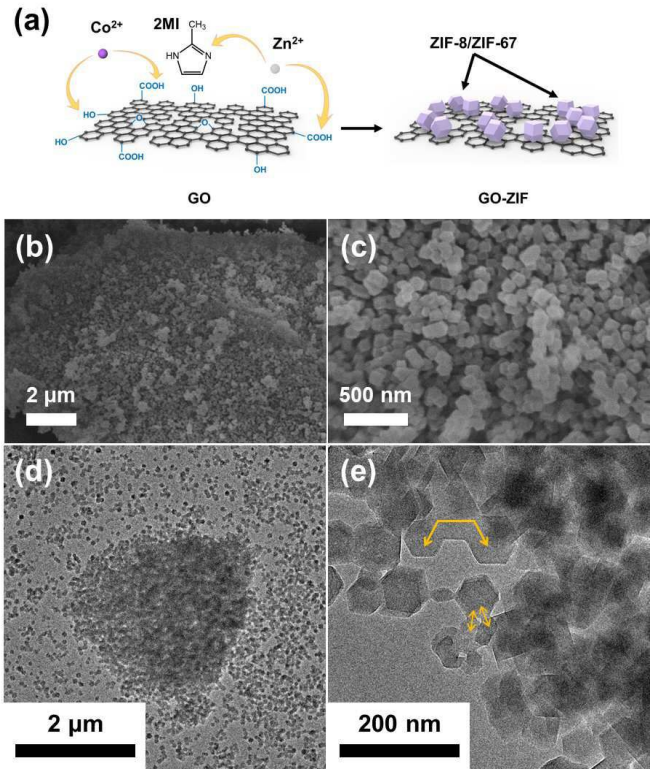
[0088] 한편, 중합체에 GO-ZIF 를 첨가한 실시예 1 내지 4에 따른 분리막은 CO_2/N_2 선택도와 CO_2 투과도가 모두 증가하였다. 실시예 4(GO-ZIF 5%)가 실시예 3(GO-ZIF 3%)에 비해 선택도와 투과도가 약간 감소하였으나, 이는 계면 결함(interfacial defect) 때문인 것으로 보인다. GO-ZIF 의 밀도가 매우 낮고 부피가 크기 때문에 GO-ZIF 의 함량이 증가하면 기체 분리막 중 아주 많은 부피를 차지하여 계면 결함이 발생할 수 있다. 실시예 5(GO-ZIF 10%) 및 실시예 6(GO-ZIF 20%)의 경우도 이산화탄소의 투과도는 매우 높으나 계면 결함이 발생하여 선택도가 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0089] 본 발명으로부터 높은 이산화탄소 투과도와 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 선택도를 달성하였으며, 특히, 실시예 4에서 약 995 GPU의 높은 이산화탄소 투과도와 각각 45.9, 17.5의 높은 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 선택도를 나타내었다. 이는 제올라이트 이미다졸레이트 골격체가 기체 분리하기 적합한 기공 크기를 가지기 때문에 분자체 효과(molecular

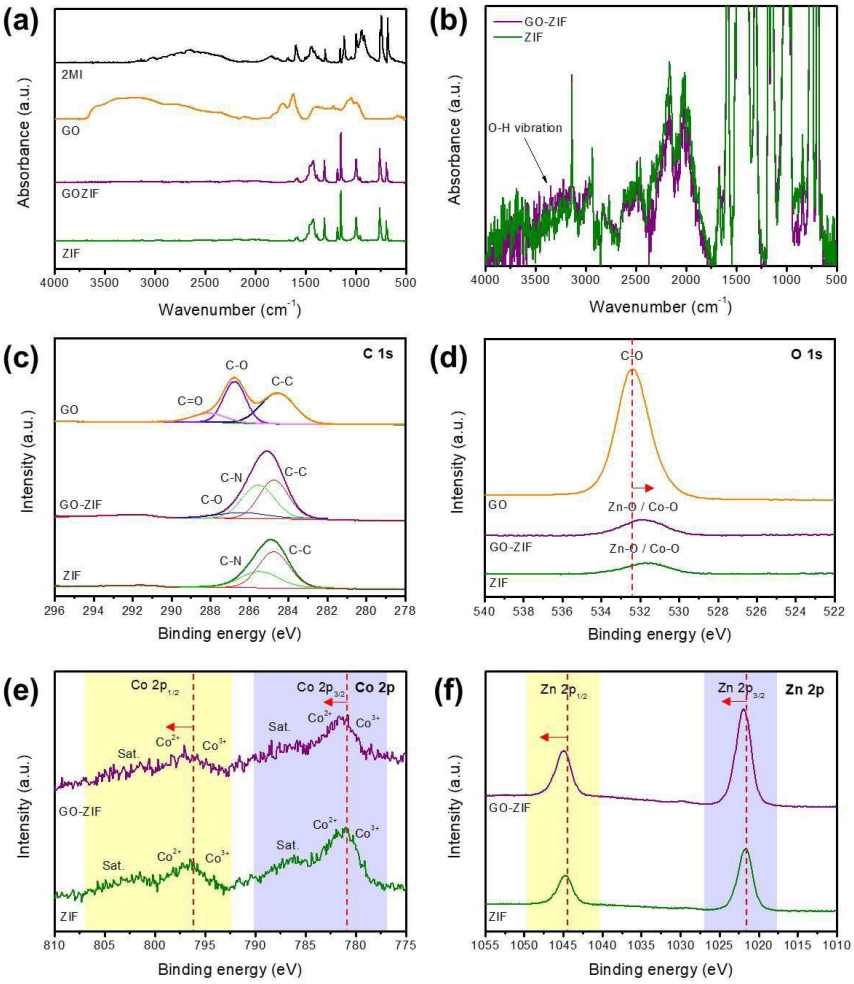
sieving effect)와 큰 공극률에 의한 투과도 및 선택도 상승에서 기인한 것이다.

도면

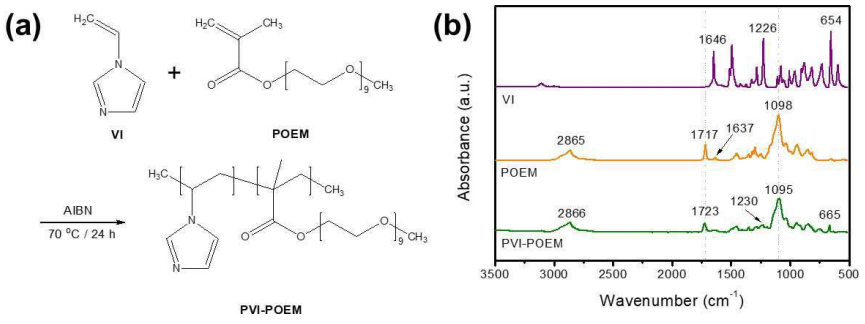
도면1



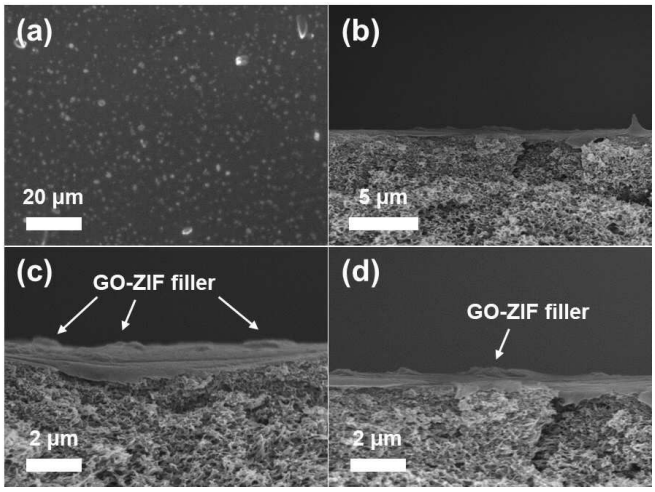
도면2


(a)
2MI
GO
GOZIF
ZIF
Absorbance (a.u.)
Wavenumber (cm-1)
(b)
GO-ZIF
ZIF
O-H vibration
Absorbance (a.u.)
Wavenumber (cm-1)
(c)
C 1s
C-O
C-C
C=O
GO
C-N
C-C
C-O
GO-ZIF
C-N
C-C
ZIF
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
(d)
O 1s
C=O
GO
Zn-O / Co-O
GO-ZIF
Zn-O / Co-O
ZIF
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
(e)
Co 2p1/2
Co 2p3/2
Co 2p
Sat.
Co2+
Co3+
GO-ZIF
ZIF
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
(f)
Zn 2p1/2
Zn 2p3/2
Zn 2p
GO-ZIF
ZIF
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)

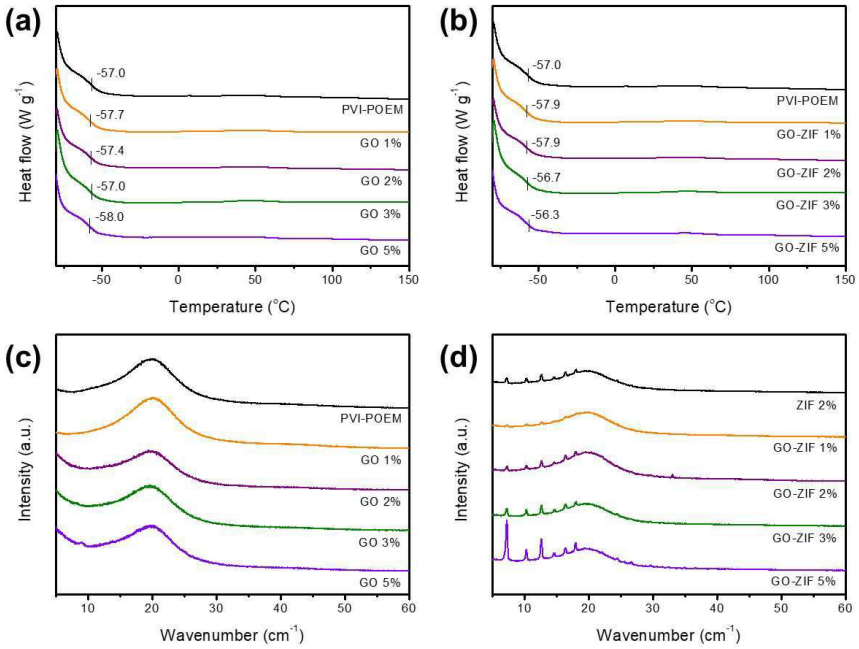
도면3


(a)
VI
POEM
AIBN
70 °C / 24 h
PVI-POEM
(b)
1646
1226
654
VI
1098
2865
1717
1637
POEM
2866
1723
1230
1095
665
PVI-POEM
Absorbance (a.u.)
Wavenumber (cm-1)

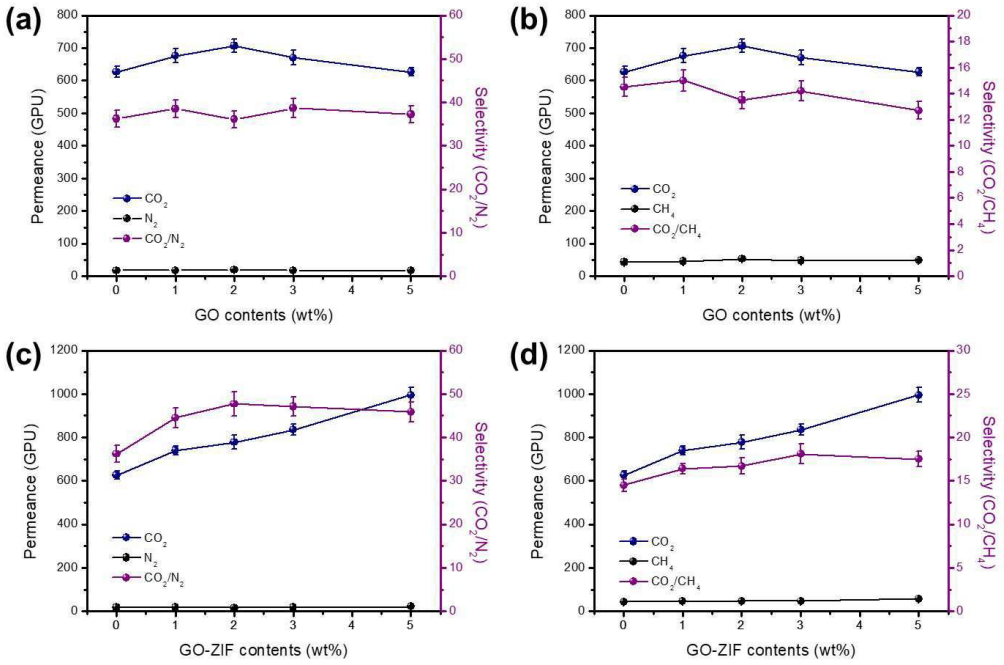
도면4


(a)
20 μm
(b)
5 μm
(c)
GO-ZIF filler
2 μm
(d)
GO-ZIF filler
2 μm

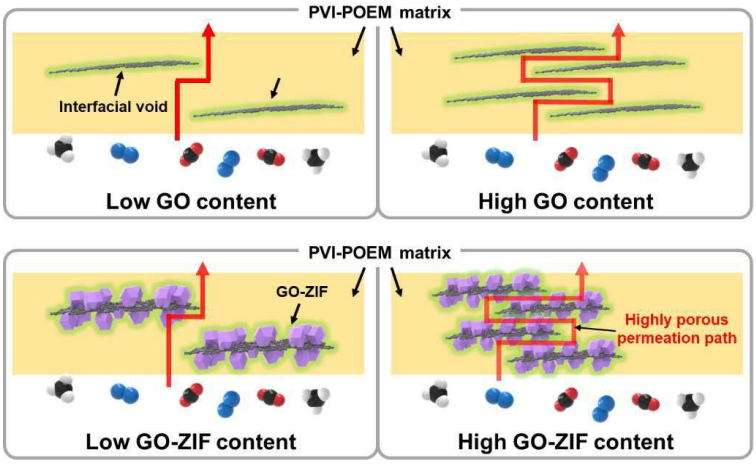
도면5


(a)
Heat flow (W g-1)
-57.0
-57.7
-57.4
-57.0
-58.0
PVI-POEM
GO 1%
GO 2%
GO 3%
GO 5%
Temperature (°C)
(b)
Heat flow (W g-1)
-57.0
-57.9
-57.9
-56.7
-56.3
PVI-POEM
GO-ZIF 1%
GO-ZIF 2%
GO-ZIF 3%
GO-ZIF 5%
Temperature (°C)
(c)
Intensity (a.u.)
PVI-POEM
GO 1%
GO 2%
GO 3%
GO 5%
Wavenumber (cm-1)
(d)
Intensity (a.u.)
ZIF 2%
GO-ZIF 1%
GO-ZIF 2%
GO-ZIF 3%
GO-ZIF 5%
Wavenumber (cm-1)

도면6


(a)
(b)
(c)
(d)
Permeance (GPU)
Selectivity (CO_2/N_2)
Selectivity (CO_2/CH_4)
GO contents (wt%)
GO-ZIF contents (wt%)
CO_2
N_2
CO_2/N_2
CH_4
CO_2/CH_4

도면7


PVI-POEM matrix
Interfacial void
Low GO content
High GO content
PVI-POEM matrix
GO-ZIF
Highly porous permeation path
Low GO-ZIF content
High GO-ZIF content