

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0093525

(43) 공개일자 2021년07월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 220/28 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)

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

C08F 220/06 (2006.01) C08J 9/36 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01) C08K 3/28 (2006.01)

C08K 3/38 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 220/285 (2020.02)

B01D 53/228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0007186

(22) 출원일자 2020년01월20일

심사청구일자 2020년01월20일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김중학

서울특별시 양천구 목동로 186, 717동 906호 (목동, 목동신시가지아파트7단지)

박철훈

서울특별시 서대문구 성산로17길 7-26, 201호(연희동, 삼성연희궁빌라)

김나운

서울특별시 동작구 사당로8길 71, 201호(사당동, 그린홈)

(74) 대리인

특허법인다나

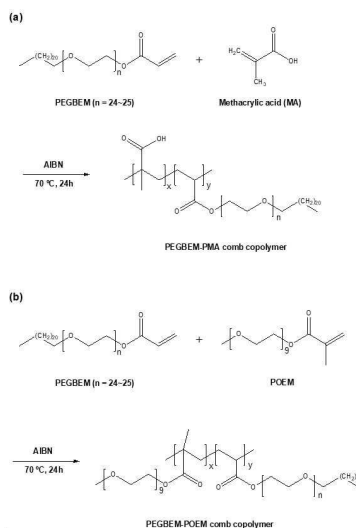
전체 청구항 수 : 총 10 항

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

(57) 요약

본 발명은 일산화탄소가 포함된 혼합 기체에서 높은 일산화탄소 선택능을 지니는 고분자 분리막 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 고분자 분리막은 혼합기체에서 일산화탄소를 효과적으로 분리할 수 있고, 모듈화 및 스케일업이 용이하며, 경제성이 우수하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 69/10 (2013.01)
B01D 69/12 (2013.01)
C08F 220/06 (2013.01)
C08J 9/365 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)
C08K 3/28 (2013.01)
C08K 3/38 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711093626
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	CO 흡진수송 고체 전해질 분리막 소재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.04.15 ~ 2020.02.14

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345294019
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학개인지초연구사업
연구과제명	물질이동과 전기전달의 대비논법을 통한 가속화된 이중상 멤브레인 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

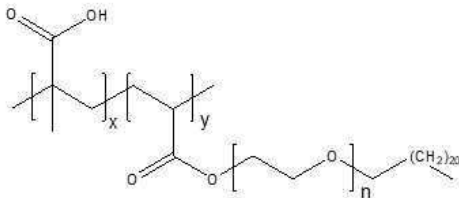
명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1]의 가지형 공중합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, $x : y$ 는 1:0.5 내지 1:0.05, n 은 24 내지 25이다.

청구항 2

[화학식 1]의 가지형 공중합체와 은염 및 금속산화물을 포함하는 분리막 제조용 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서,

은염은 실버 테트라플루오로보레이트(AgBF_4) 또는 질산은(AgNO_3)인, 분리막 제조용 조성물.

청구항 4

제 2항에 있어서,

금속 산화물은 산화 마그네슘(MgO), 산화 알루미늄(Al_2O_3), 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO), 산화철(FeO), 산화 타이타늄(TiO_2) 또는 산화지르코늄(ZrO_2)인, 분리막 제조용 조성물.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 가지형 공중합체는 폴리(에틸렌 글리콜)비헤닐 에테르 메타크릴레이트:메타크릴산(PegBEM:MA)의 비율이 9:1 내지 5:5의 중량비인, 분리막 제조용 조성물.

청구항 6

고분자 다공성 지지체; 및

상기 지지체 상에 형성된 [화학식 1]의 가지형 공중합체, 은염 및 금속산화물을 포함하는 코팅층;

을 포함하는 고분자 분리막.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 고분자 다공성 지지체는 폴리설향(poly sulfone), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 셀룰로스 아세테이트(cellulose acetate) 또는 폴리에테르설향(polyether sulfone) 소재인, 고분자 분리막.

청구항 8

제 6항에 있어서,

고분자 다공성 지지체는 시트형 또는 중공사형 지지체막인, 고분자 분리막.

청구항 9

제1항 내지 제8항 어느 한 항에 따른 고분자 분리막을 이용하여 일산화탄소 기체가 포함된 혼합기체에서 일산화탄소 기체를 분리하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 혼합기체는 일산화탄소/이산화탄소 및 일산화탄소/질소 기체인, 일산화탄소 기체를 분리하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일산화탄소가 포함된 혼합 기체에서 높은 일산화탄소 선택능을 지니는 고분자 분리막 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002]

배경 기술

[0003] 철강 부생 가스는 일산화탄소(CO)와 함께 다량의 이산화탄소(CO₂)와 질소(N₂)를 포함하는데, 현재까지 CO 분리는 대부분 증류법이나 흡착법 등으로 분리가 되어 왔다. 그러나 이러한 공정들에 비해 막분리법을 적용하면 에너지 측면에서나 비용 측면에서 매우 유리하다. 그러나 일반적인 고분자 분리막을 이용해서 CO₂나 N₂보다 CO를 먼저 분리해내는 것은 매우 어렵다. 대부분의 고분자에 대한 CO의 용해도가 낮고 CO₂, N₂와 기체 분자의 크기도 유사하기 때문이다.

[0004] CO 분리용 분리막에 관한 종래 기술로는 이온성 액체를 이용한 함침막(supported ionic liquid membranes, SILM)이 있는데, 이는 폴리설향 등의 기계적 강도가 우수한 지지체 내에 이온성 액체를 함침하여 제조한 액체 분리막(liquid membrane)이다. 이러한 분리막의 형태는 압력이 지속적으로 가해지면 함침된 액체가 누출이 될 수 있다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복할 수 있는 고체 상태의 고분자 분리막으로는 현재까지 개발된 CO 분리용 분리막이 없으며, 이는 일반적인 고분자를 통해서 CO를 N₂나 CO₂에 비해 선택적으로 분리하기 매우 어렵기 때문이다. CO₂를 CO보다 빠르게 투과시켜 분리하는 기술은 보고된 바 있지만, 이 경우 부생가스에서 순수한 CO를 분리해내기 위해서 다단계의 분리 공정이 필요하게 된다.

[0005] 따라서, 막분리법을 이용해 CO만을 선택적으로 분리해내기 위해서는 다른 기체의 투과는 억제하면서 CO의 투과만 촉진하는 분리막의 개발이 필요하다.

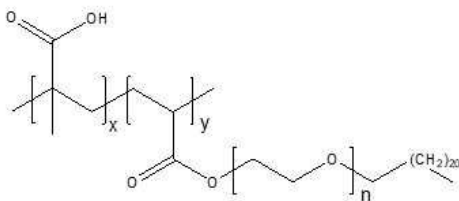
발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명자들은 일산화탄소가 혼합된 기체에서 일산화탄소를 선택적으로 분리할 수 있는 고분자 분리막을 합성하고자 예의 연구한 결과, 이산화탄소 투과도가 낮은 공중합체를 합성하고, 이 고분자 공중합체를 이용하여 일산화탄소를 선택적으로 투과시키는 고분자 분리막을 제조하였다.

[0008] 이에, 본 발명의 목적은, 하기 [화학식 1]의 가지형 공중합체:

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은, [화학식 1]의 가지형 공중합체와 은염 및 금속산화물을 포함하는 분리막 제조용 조성물을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은, 고분자 다공성 지지체; 및

[0014] 상기 지지체 상에 형성된 [화학식 1]의 가지형 공중합체, 은염 및 금속산화물을 포함하는 코팅층;

[0015] 을 포함하는 고분자 분리막을 제공하는 것이다.

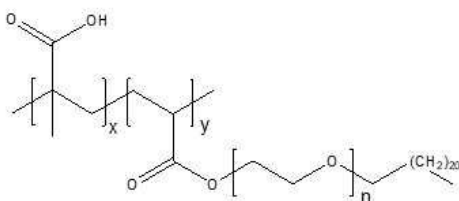
[0016] 본 발명의 또 다른 목적은, 고분자 분리막을 이용하여 일산화탄소 기체가 포함된 혼합기체에서 일산화탄소 기체를 분리하는 방법을 제공하는 것이다.

[0018] 그러나 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0020] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 하기 [화학식 1]의 가지형 공중합체:

[0021] [화학식 1]



[0022]

- [0023] 를 제공한다.
- [0024] 상기 화학식 1에서, $x : y$ 는 1:0.5 내지 1:0.05, n 은 24 내지 25이다.
- [0025] 또한, 본 발명은, [화학식 1]의 가지형 공중합체와 은염 및 금속산화물을 포함하는 분리막 제조용 조성물을 제공한다.
- [0027] 또한, 본 발명은 고분자 다공성 지지체; 및
- [0028] 상기 지지체 상에 형성된 [화학식 1]의 가지형 공중합체, 은염 및 금속산화물을 포함하는 코팅층;
- [0029] 을 포함하는 고분자 분리막을 제공한다.
- [0030] 또한, 본 발명은, 고분자 분리막을 이용하여 일산화탄소 기체가 포함된 혼합기체에서 일산화탄소 기체를 분리하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따른 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막 및 이의 제조 방법은 CO 투과도가 높은 고분자 분리막을 제공하며, 상기 분리막은 기존의 액체막에 비해서도 월등히 높은 CO 분리 성능을 보이며, 제조가 간단하고 스케일업이 용이하여 혼합가스에서 고순도의 CO 기체를 분리하는데 유용하게 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

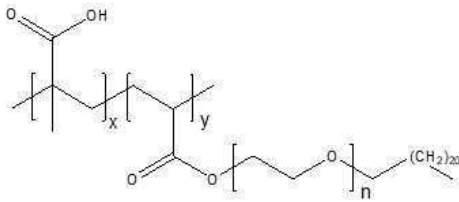
- [0034] 도 1은, (a) PEGBEM-PMA 및 (b) PEGBEM-POEM 공중합체 (대조군)의 합성 매커니즘을 나타낸 그림이다.
- 도 2는, MgO-NS의 SEM 및 TEM 사진이다((a) 저 배율의 SEM 사진, (b) 고 배율의 SEM 사진, (c) TEM 사진).
- 도 3은, PEGBEM-PMA 가지형 공중합체를 분석한 그래프이다((a) FT-IR 스펙트럼, (b) XRD 패턴 그래프).
- 도 4는, PEGBEM-PMA 가지형 공중합체와 은염의 상호작용을 SAXS를 통해 분석한 그래프이다((a) PEGBEM-PMA, (b) 다양한 비율의 PEGBEM-PMA/AgBF₄/MgO-NS 복합막).
- 도 5는, PEGBEM-PMA 공중합체와 복합체 사이의 상호작용 및 MgO-NS의 역할을 확인한 XPS 결과이다((a) (i) PEGBEM-PMA (5:5)/AgBF₄/MgO-NS, (ii) PEGBEM-PMA (7:3)/AgBF₄/MgO-NS 및 (iii) PEGBEM-PMA (9:1)/AgBF₄/MgO-NS. (b) (i) PEGBEM-PMA (7:3), (ii) PEGBEM-PMA (7:3)/AgBF₄ 및 (iii) PEGBEM-PMA (7:3)/AgBF₄/MgO-NS).
- 도 6은, CO 퍼지 후 PEGBEM-PMA (7:3)/AgBF₄/MgO-NS의 시간에 따른 라만 스펙트럼 그래프이다.
- 도 7은, 고분자막의 압력에 따른 CO₂ 흡수량을 측정한 그래프이다((a) 고분자 매트릭스, (b) PEGBEM-PMA (7:3)/AgBF₄/MgO-NS 복합막).
- 도 8은, TEM을 통해 관찰한 고분자 매트릭스 및 복합막의 미세구조 사진이다((a) PEGBEM-PMA(7:3), (b) MgO-NS, (c) PEGBEM-PMA(7:3)/AgBF₄/MgO-NS).
- 도 9는, CO 투과도 대 선택도를 나타낸 그래프이다((a) CO 투과도 vs. CO/CO₂ 선택도, (b) CO 투과도 vs. CO/N₂ 선택도).
- 도 10은, PEGBEM-PMA/AgBF₄/MgO-NS 복합막의 단면 SEM 이미지이다((a) PEGBEM-POEM (5:5)/AgBF₄/MgO-NS, (b) PEGBEM-PMA (7:3)/AgBF₄/MgO-NS).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.

[0036] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 하기 [화학식 1]의 가지형 공중합체:

[0037] [화학식 1]



[0038]

[0039] 를 제공한다.

[0040] 상기 화학식 1에서, $x : y$ 는 1:0.5 내지 1:0.05, n 은 24 내지 25이다.

[0041] 여기에서, "공중합체"는 하나 이상의 종의 단량체로부터 유도된 중합체를 말한다. 단량체를 공중합체로 중합시키는 것을 공중합 이라고 한다. 고분자 내에서 각 단량체의 배열 형태에 따라 교호형, 블록형, 랜덤형, 가지형, 가교형 등으로 분류된다.

[0042] 본 발명은, 상기 [화학식 1]의 가지형 공중합체와 은염 및 금속산화물을 포함하는 분리막 제조용 조성물을 제공한다.

[0043] 여기에서, "염"은 금속염을 말하며, 금속을 포함하고 있는 산이 중화 반응을 하여 물과 함께 생기는 금속 화합물을 말한다.

[0044] 본 발명의 구현 예로서, 상기 은염은 실버 테트라플루오로보레이트(AgBF_4) 또는 질산은(AgNO_3)일 수 있다.

[0045] 본 발명의 또 다른 구현 예로서, 상기 금속 산화물은 산화 마그네슘(MgO), 산화 알루미늄(Al_2O_3), 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO), 산화철(FeO), 산화타이타늄(TiO_2) 또는 산화지르코늄(ZrO_2)일 수 있다.

[0046] 본 발명의 구현 예로서, 상기 가지형 공중합체는 폴리(에틸렌 글리콜)비헤닐 에테르 메타크릴레이트:메타크릴산(PEGBEM:MA)의 비율이 9:1 내지 5:5, 바람직 하게는 8:2 내지 6:4, 예컨대, 7:3의 중량비일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 본 발명은, 고분자 다공성 지지체; 및

[0048] 상기 지지체 상에 형성된 [화학식 1]의 가지형 공중합체, 은염 및 금속산화물을 포함하는 코팅층;

[0049] 을 포함하는 고분자 분리막을 제공한다.

[0050] 본 발명의 구현 예로서, 상기 다공성 지지체는 폴리설펜(poly sulfone), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 셀룰로스 아세테이트(cellulose acetate) 또는 폴리에테르설펜(polyether sulfone) 소재일 수 있다.

[0051] 본 발명의 구현 예로서, 고분자 다공성 지지체는 시트형 또는 중공사형태일 수 있다.

[0052] 여기에서, "중공사형"은 분리막의 형태 중 하나로, 중공의 사상 또는 가는 원통상으로 성형한 막을 말한다. 보통 다수의 중공사 막을 묶어서, 한쪽 혹은 양단을 수지 등으로 고정하여 사용한다.

[0053] 본 발명은, 상기의 방법으로 제조된 고분자 분리막을 이용하여 일산화탄소 기체가 포함된 혼합 기체에서 일산화탄소 기체를 분리할 수 있으며, 바람직하게는, CO/CO_2 , CO/N_2 혼합 기체일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0057] <실시예 1> PEGBEM-PMA 가지형 공중합체 합성

[0058] PEGBEM-PMA 가지형 공중합체는 메타크릴산(MA) 및 폴리(에틸렌 글리콜)비헤닐 에테르 메타크릴레이트 (PEGBEM)의 자유 라디칼 중합을 통해 합성되었다 (도 1). 단량체의 비율(PEGBEM:MA)을 각각 9:1, 7:3 및 5:5로 한 세 가지 공중합체를 합성하였으며, 단량체의 중량 총합을 10g으로 하여 반응을 진행하였다. MA 단량체가 전체의 50 중량 %를 초과하면 합성된 고분자의 낮은 용해도로 인해 반응을 균일하게 진행할 수 없었다. 50 mL의 에틸 아세테이트에 두 단량체를 용해한 후, 개시제인 아조비스이소부티로니트릴 (Azobisisobutyronitrile, AIBN) 0.01 g을 첨가하고 교반하였다. 1시간 동안 N_2 퍼징 한 후, 용액을 교반하면서 70 °C의 오일 배스에서 24시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 후, 미반응된 물질을 제거하기 위해 반응이 종료된 용액을 과량의 노말-헥세인(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.

[0059] 대조군으로서 MA 대신 CO_2 친화도가 높은 단량체인 POEM (poly(oxyethylene methacrylate)을 포함한 고분자인 PEGBEM-POEM을 합성하였다 (도 1). 두 단량체의 비율을 5:5로 하여 PEGBEM-PMA와 동일한 방법으로 반응시켜 공중합체를 얻었다. 이 고분자는 CO_2/N_2 선택도가 84.7로 높은 CO_2 선택 분리 성능을 나타냈다.

[0061] <실시예 2> 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막 제조

[0062] PEGBEM-PMA고분자 매트릭스 내에 MgO -NS 및 $AgBF_4$ 를 포함하는 분리막이 복합막 (composite membrane) 형태로 제조되었다. MgO -NS의 SEM 및 TEM 사진을 촬영하였다(도 2). PEGBEM-PMA고분자를 에탄올에 10 중량%로 용해하였다. 이 용액에 $AgBF_4$ 와 MgO -NS를 첨가하여 교반을 통해 코팅 용액을 제조하였다. 모든 샘플의 고분자: $AgBF_4$: MgO -NS의 중량비는 1:3:0.05로 고정하였다. 제조된 용액을 RK 코터를 사용하여 폴리 설편 지지체막 상에 코팅하였다. 분리막을 완전히 건조시키기 위해 진공 오븐에서 1일 동안 보관하였다.

[0064] <실험예 1> PEGBEM-PMA가지형 공중합체 분석

[0065] PEGBEM-PMA 공중합체는 단량체 비율 9:1, 7:3 및 5:5로 각각 합성하였다. MA 단량체가 전체의 50 중량%를 초과하면 낮은 용해도로 인해 자유 라디칼 중합을 수행할 수 없었다. PEGBEM은 20개의 연속적인 메틸렌기와 24개의 에틸렌 옥사이드 그룹에 의한 결정상의 형성으로 인해 중합 시 높은 기계적 강도를 가진다. 대조군으로 PEGBEM-POEM 가지형 공중합체를 합성하여 기체 분리 성능 비교에 활용하였다. 이전 연구에서 5:5의 중량 비율을 갖는 PEGBEM-POEM 막은 높은 CO_2/N_2 선택성을 보여주었다. PEGBEM-PMA 가지형 공중합체의 성공적인 중합은 FT-IR 측정에 의해 확인되었다 (도 3).

[0066] 도 3b의 WAXS 패턴을 통해 PEGBEM-PMA 공중합체의 미세 구조 및 분리막 복합체의 결정성을 확인할 수 있다. PEGBEM-PMA 고분자의 MA 함량이 증가함에 따라 더 피크의 중심이 더 낮은 각도로 이동하며, 이로부터 고분자 사슬 내의 먼간거리(d-spacing)이 점차 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 사슬 사이 거리의 증가는 MA가 적층된 PEGBEM 영역에 도입됨으로써 발생한다. PEGBEM은 연속적인 메틸렌과 에틸렌 옥사이드 사슬에 의해 나노 구조를 형성하는 데 핵심적인 역할을 한다. $AgBF_4$ 및 MgO -NS가 도입되면 피크의 세기가 급격히 감소하는데 이는 Ag 이온과 PEGBEM-PMA의 에테르 또는 에스테르 작용기 사이의 배위결합에 의한 일시적인 가교에 의한 것이다.

[0067] PEGBEM-PMA가지형 공중합체와 은 염의 상호작용을 SAXS 분석을 통해 확인하였다 (도 4). 도 4a에서, PEGBEM-PMA 가지형 공중합체는 눈에 띄는 피크를 나타내지 않았으나 은 염이 포함된 경우 (도 4b) PEGBEM-PMA (9:1) 및 PEGBEM-PMA (7:3) 샘플에서 단일 피크가 분명하게 관찰되었으며, Bragg 공식으로부터 계산한 d-spacing은 7.5 nm였다. 이로부터 $AgBF_4$ 와 MgO -NS의 도입이 상호작용을 통해 PEGBEM-PMA중합체 나노 구조의 규칙성을 향상시키는 것을 알 수 있다. 반면 PEGBEM에 포함 된 작용기의 양이 상대적으로 적은 PEGBEM-PMA (5:5)에서는 이러한 밴드가 나타나지 않았으며, 이로부터 PEGBEM의 비율이 낮은 고분자 매트릭스는 매트릭스와 첨가제 사이의 상호작용이 약해 효과적이지 않음을 예상할 수 있다.

[0069] <실험예 2> 고분자 매질의 영향

- [0070] XPS 분석을 통해 PEGBEM-PMA 공중합체와 복합체 사이의 상호작용 및 MgO-NS의 역할을 확인했다. CO₂ 및 N₂에 비해 높은 CO 분리 성능을 얻기 위해서는 CO₂ 투과는 억제하고 CO 투과 만을 선택적으로 향상시켜야 한다. 도 5a에서 MgO-NS 및 AgBF₄가 PEGBEM-PMA (7:3) 매트릭스에 도입되었을 때 가장 낮은 결합 에너지 (367.78eV)를 보인다. 이는 PEGBEM-PMA (7:3) 매트릭스에서 MgO-NS와 은 이온 사이에 정전기적 상호작용이 가장 강하다는 것을 나타낸다. 따라서, PEGBEM-PMA (7:3) 공중합체가 CO/CO₂ 및 CO/N₂ 분리막의 매트릭스로서 가장 적합하다고 판단하였다.
- [0071] 또한 MgO-NS의 효과를 조사하기 위해 MgO-NS의 존재 유무에 따라 PEGBEM-PMA (7:3)의 Ag 3d_{5/2}의 피크를 확인하였다 (도 5b). MgO-NS가 도입되었을 때 더 낮은 결합 에너지를 확인하였으며 따라서 고분자 매트릭스의 조성 및 MgO-NS의 도입 모두가 은 이온의 활성 및 안정성에 결정적임을 확인하였다.
- [0072] PEGBEM-PMA (7:3)/AgBF₄/MgO-NS 분리막과 CO 분자의 직접적인 상호작용을 라만 분석을 통해 확인하였다 (도 6). 측정 전에 PEGBEM-PMA (7:3)/AgBF₄/MgO-NS 샘플을 CO기체에 하루 동안 노출시켰으며, 시간에 따른 라만 스펙트럼의 변화를 확인하였다. CO 환경에서는 1400에서 1600cm⁻¹ 사이에 나타나는 라만 밴드가 사라지고, 공기 중에 노출되면 몇 분 후 다시 나타나기 시작한다. 이로부터 PEGBEM-PMA 분리막에 포함된 CO 운반체와 CO 분자 사이의 상호 작용을 통한 일시적인 결합을 확인할 수 있다.
- [0073] 분리막의 CO₂ 흡수량 측정을 통해 CO₂ 분자와 공중합체의 상호작용을 확인하였다 (도 7a). CO₂ 투과도가 가장 낮을 것으로 예상한 PEGBEM-PMA (7:3) 고분자 매트릭스와 비교를 위해 대조군인 PEGBEM-POEM (5:5) 및 PEBAX 1657 (상용 블록 공중합체)의 압력에 따른 CO₂ 흡수량 변화를 확인하였다. PEGBEM-PMA 공중합체의 CO₂ 흡수량은 대조군에 비해 0.021mmol/g로 현저히 낮았으며 따라서 효과적으로 CO₂ 투과를 억제할 수 있다.
- [0074] 도 7b에서 PEGBEM-PMA (7:3)/AgBF₄/MgO-NS 분리막의 CO₂ 및 CO 흡수량을 확인하였다. CO의 흡수량이 CO₂의 흡수량보다 더 높게 관찰되었으며 이는 은 염의 존재로 인해 CO 분자에 대한 친화성이 증가되었기 때문이다. 따라서 PEGBEM-PMA (7:3)/AgBF₄/MgO-NS 분리막에서는 CO의 확산이 은 염을 통해 촉진되어 CO₂보다 더 빠르게 투과할 수 있다.
- [0075] 도 8은 TEM을 통해 관찰한 고분자 매트릭스 및 복합막의 미세 구조를 나타낸다. PEGBEM-PMA (7:3)는 특별한 구조를 나타내지 않으며 MgO-NS의 경우 다공성 구조가 관찰된다. MgO-NS의 얇은 두께와 다공성 형태는 구조적 결합 없이 고분자 매트릭스와 무기 입자 사이의 계면 특성을 향상시킨다. 도 8c에서 MgO-NS와 PEGBEM-PMA의 우수한 혼화성을 확인할 수 있다.
- [0077] <실험예 3> 제조한 일산화탄소 분리용 촉진 수송 분리막의 일산화탄소 분리 성능
- [0079] PEGBEM-PMA (5:5)를 매트릭스로 사용한 경우에는 분리막이 심각한 결함을 나타내어 좋지 않은 성능을 보였다. 도 10에서 볼 수 있듯이 복합막의 선택층은 약 2 μm의 두께를 나타내었으며 MgO-NS가 매트릭스 내에 잘 분산되어 있음을 확인했다.

표 1

샘플	N ₂ (GPU)	CO ₂ (GPU)	CO (GPU)	α (CO/N ₂)	α (CO/CO ₂)
PEBAX 1657	0.7	20	0.4	0.57	0.02
PEGBEM-POEM(5:5)	0.26	20.5	0.2	0.7	0.01
PEGBEM-PMA(9:1)	3.8	13.5	2.3	0.6	0.17
PEGBEM-PMA(7:3)	6.2	7.5	4.7	0.7	0.6
PEGBEM-PMA(5:5)	결함 있음(Defective)				
PEBAX/AgBF ₄ /MgO-NS	8	30.5	37.1	4.6	1.2
PEGBEM-POEM (5:5)/AgBF ₄ /MgO-NS	2.5	21.8	4.9	2	0.2

PEGBEM-PMA (9:1)/AgBF ₄ /MgO-NS	20.6	20.8	48.5	2.3	2.3
PEGBEM-PMA (7:3)/AgBF ₄ /MgO-NS	5.3	6.5	79	14.7	12
PEGBEM-PMA (5:5)/AgBF ₄ /MgO-NS	결함 있음(Defective)				

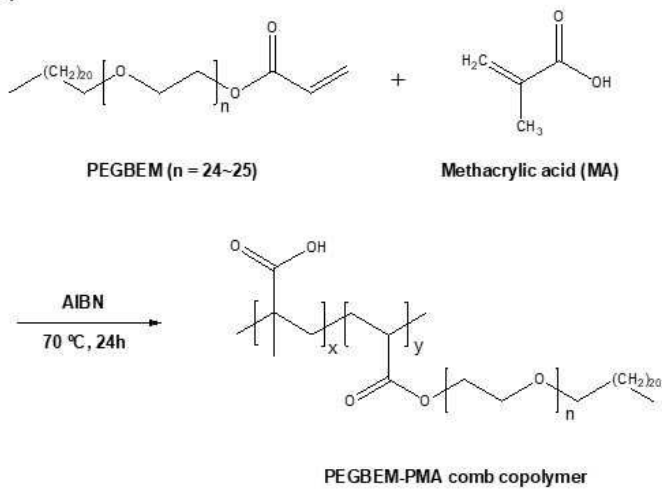
[0083] 표 1에 여러 분리막 및 고분자/AgBF₄/MgO-NS 복합막의 CO 분리 성능이 요약되어 있다. 기체 흡수량 결과에서 확인된 바와 같이, PEGBEM-POEM (5:5) 복합체는 21.8 GPU의 매우 높은 CO₂ 투과성을 보였다. 다공성 MgO-NS의 첨가로 확산도가 증가하여 순수한 PEGBEM-POEM (5:5) 분리막에 비해 N₂ 투과도가 약간 더 높아졌다. 은 이온의 촉진 수송으로 인해 CO 투과도가 N₂ 투과도에 비해 약간 더 높았으나 높은 CO₂ 친화도로 인해 CO/CO₂ 선택성은 1보다 작았다. 고분자 매트릭스가 PEGBEM-PMA일 때는, CO₂ 분자에 대해 반발력이 있는 MA에 의해 낮은 CO₂를 보였다. 동시에, 은 염 및 MgO-NS와의 우수한 혼화성으로 인해 CO 투과도가 극대화되어 CO/N₂ 선택도 14.7, CO/CO₂ 선택도 12, CO 투과도 79 GPU의 높은 성능을 확인하였다. 도 9에서 CO 투과율 vs. CO/CO₂ 및 CO/N₂ 선택도를 그래프로 나타내었으며 본 발명에서 제시하는 분리막의 성능이 이전에 개발된 CO 분리막에 비해 매우 우수한 CO 분리 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0085] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

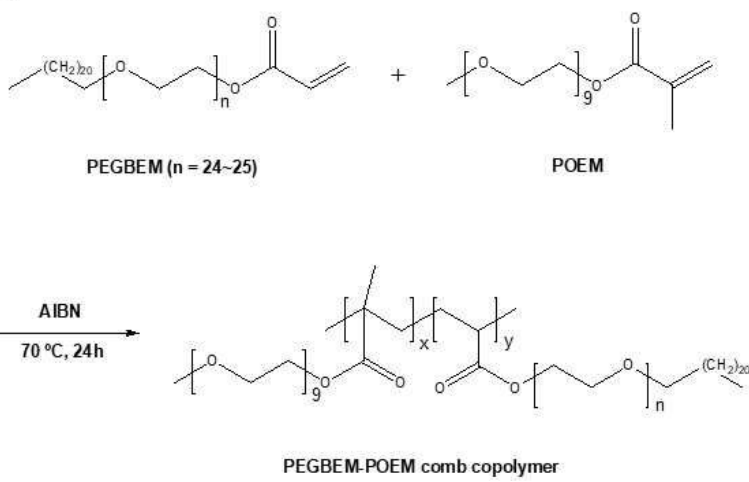
도면

도면1

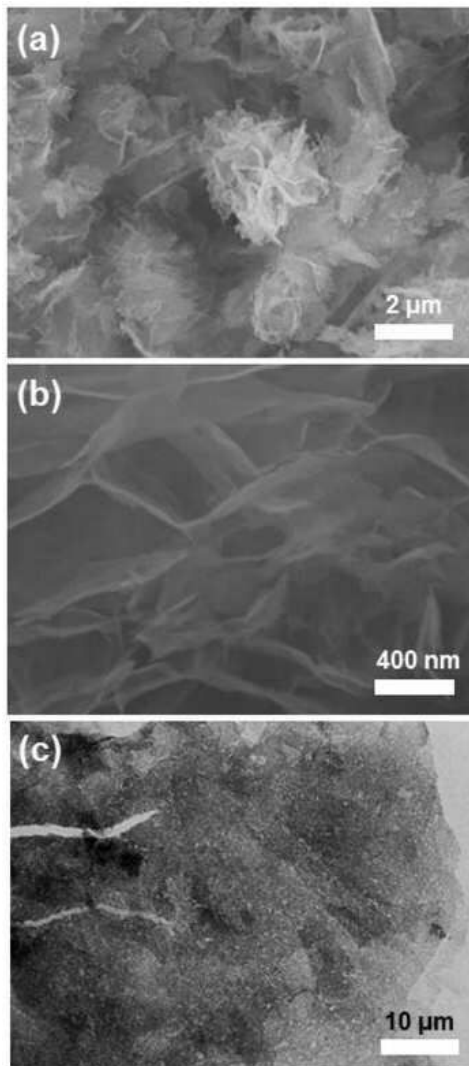
(a)



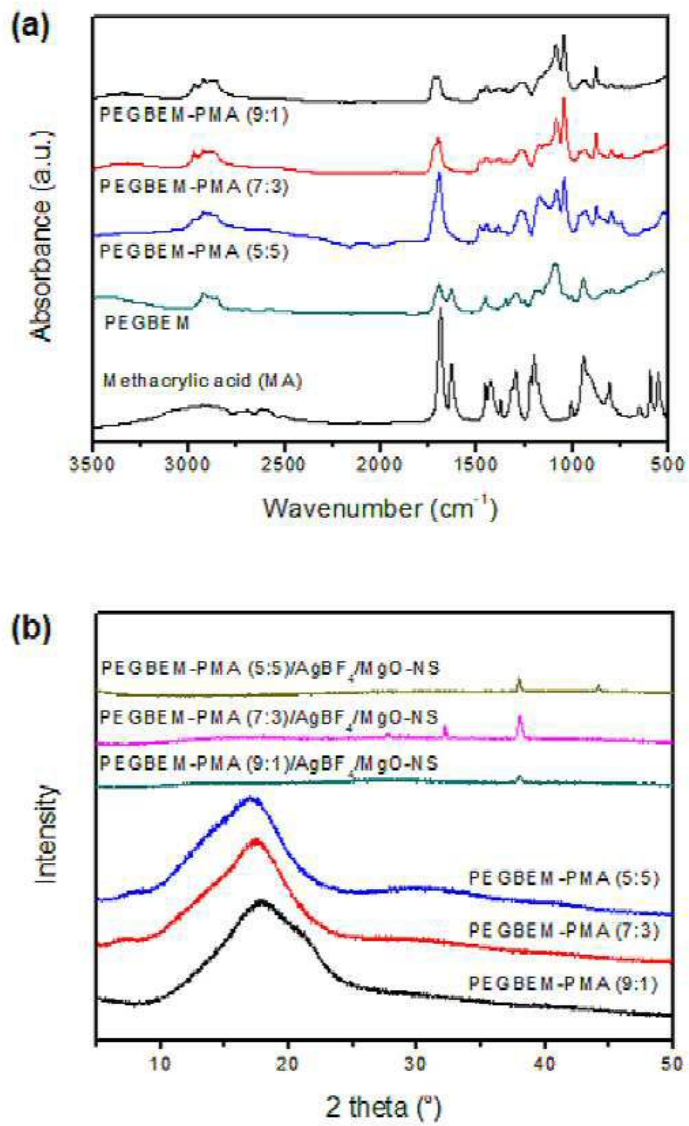
(b)



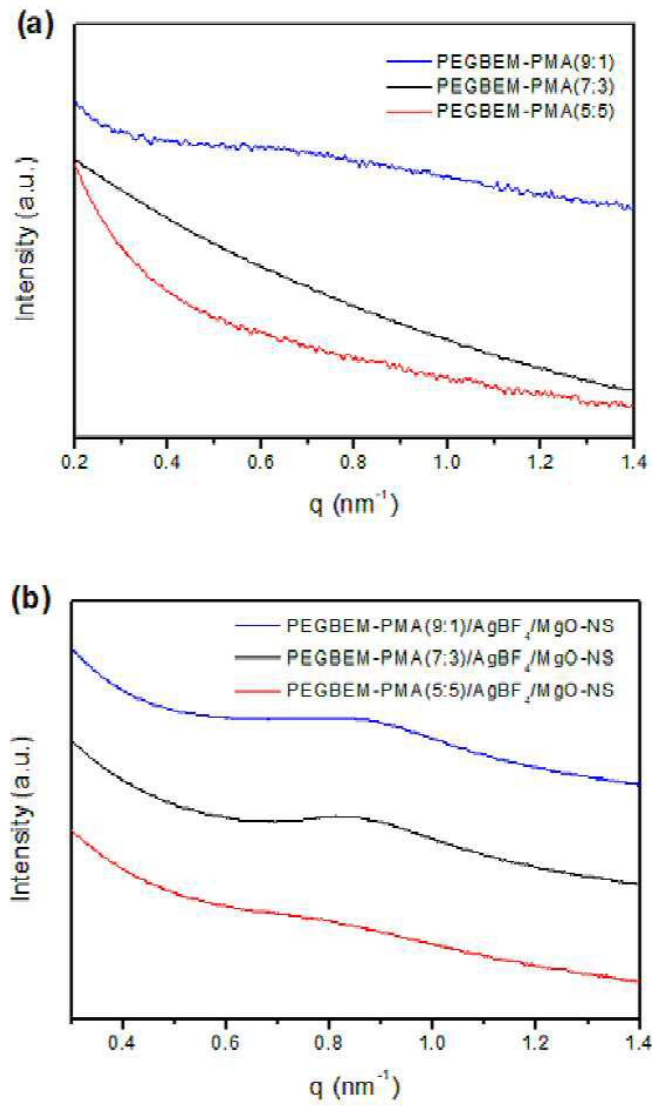
도면2



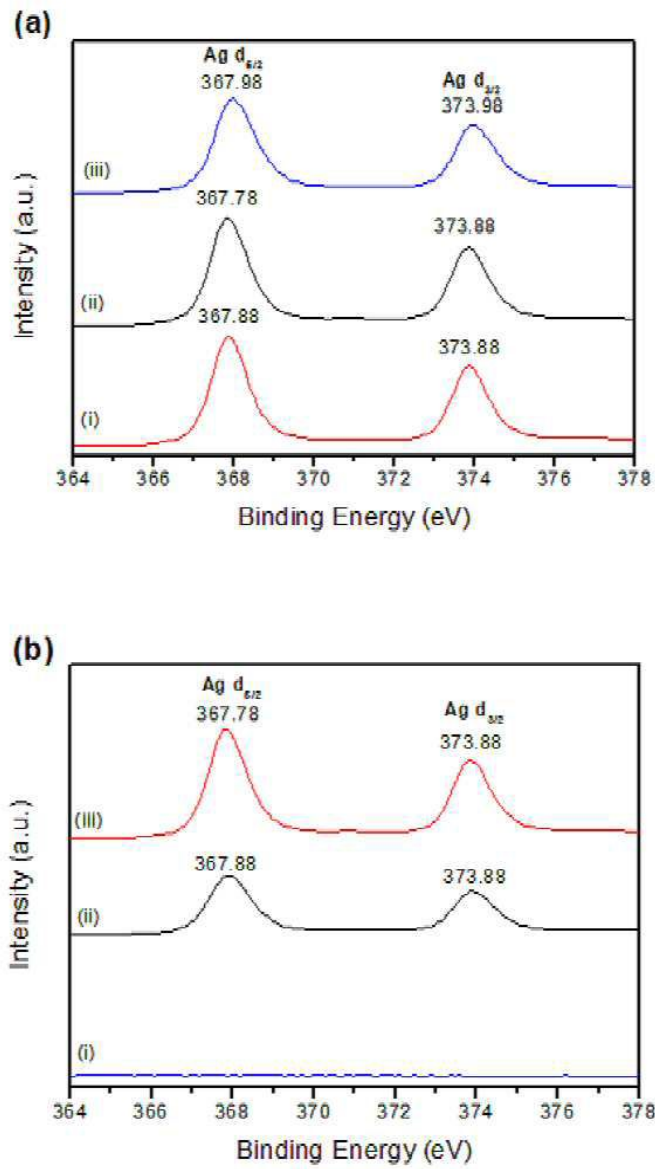
도면3



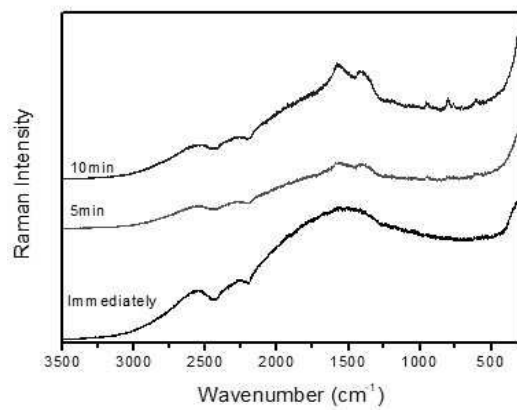
도면4



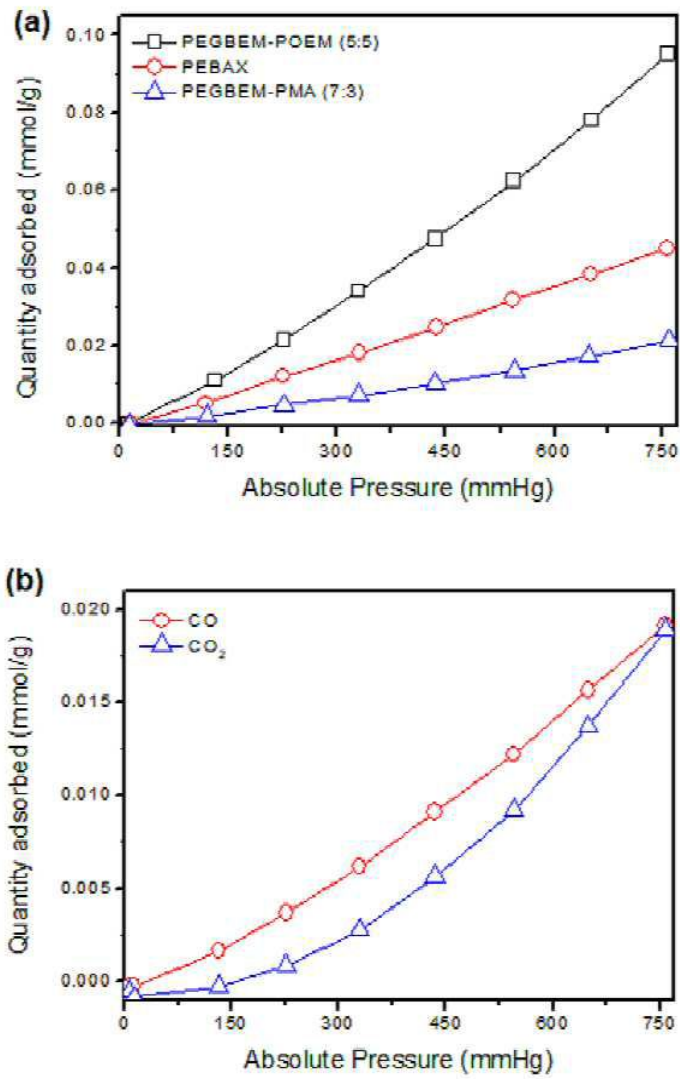
도면5



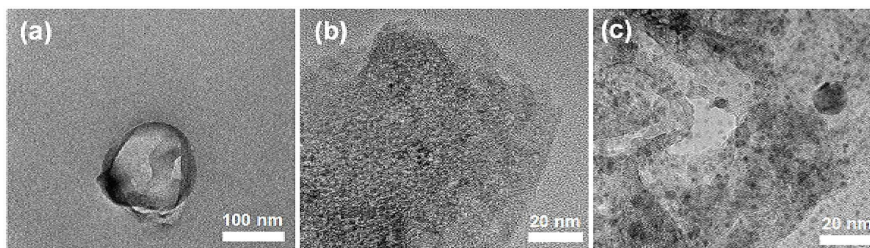
도면6



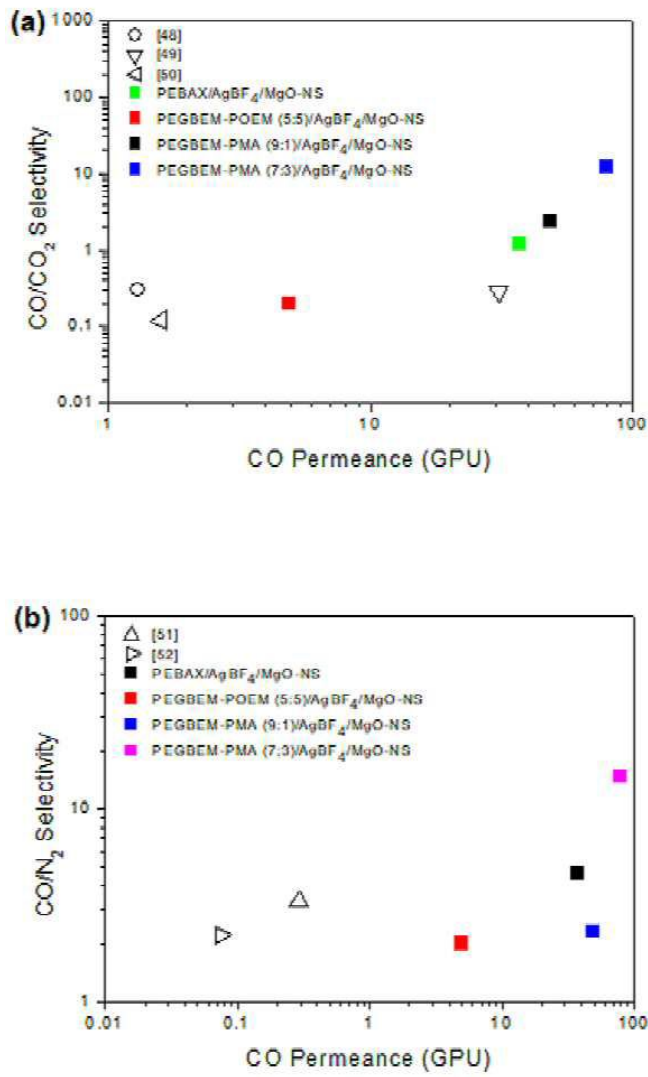
도면7



도면8



도면9



도면10

