

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0069786

(43) 공개일자 2022년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/08 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01) B01D 71/26 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 69/087 (2013.01)

B01D 53/228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0055583

(22) 출원일자 2021년04월29일

심사청구일자 2021년04월29일

(30) 우선권주장

1020200156596 2020년11월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

김태현

인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203동 1101호(송도동, 송도자이하버뷰2단지아파트)

최옥

인천광역시 남동구 호구포로 803, 2202동 201호(구월동, 롯데캐슬골드2단지아파트)

(74) 대리인

특허법인이름리온

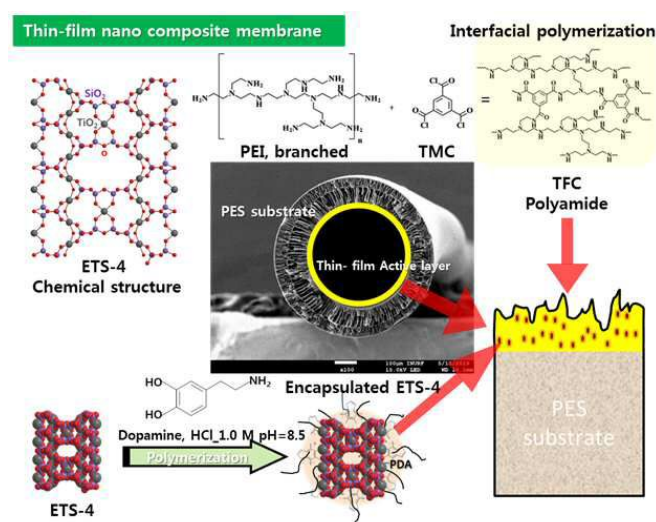
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 중공사 복합막, 그 제조방법, 상기 중공사 복합막을 포함하는 기체 분리막

(57) 요약

본 발명은 중공사 복합막, 그 제조방법, 상기 중공사 복합막을 포함하는 기체 분리막에 관한 것으로, 보다 구체적으로 다공성 지지체 중공사막의 내표면 상에 계면 중합에 의해 폴리도파민으로 캡슐화된 미세다공성 무기충전체를 포함하는 폴리아미드층이 형성된 중공사 복합막을 제조함으로써 비표면적을 증대시키고, 무기충전체의 균일한 분산으로 기체분자의 이동통로 및 흡착을 용이하게 하여 기체 투과도 및 선택도를 현저하게 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라 소량의 무기충전체 사용으로도 균일한 복합막 형성이 가능하며, 가격 경쟁력을 극대화할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 67/0093 (2013.01)

B01D 69/10 (2013.01)

B01D 69/12 (2013.01)

B01D 71/26 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345295548
과제번호	NRF-2017R1A6A1A06015181
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구사업
연구과제명	블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

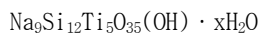
청구항 1

다공성 지지체 중공사막; 및

상기 다공성 지지체 중공사막의 내표면에 형성되고, 폴리도파민으로 캡슐화된 미세다공성 무기충전제를 포함하는 폴리아미드층;을 포함하고,

상기 미세다공성 무기충전제는 하기 화학식 1로 이루어진 티타노실리케이트(Engelhard titanosilicate-4, ETS-4)인 것인 중공사 복합막.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, x는 1 내지 20의 정수이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체 중공사막은 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리에테르이미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리아크릴로니트릴 및 셀룰로오스아세테이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자로 이루어진 것인 중공사 복합막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체 중공사막은 내경이 100 내지 400 μm 이고, 평균두께가 100 내지 300 μm 인 것인 중공사 복합막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 티타노실리케이트는 Si/Ti의 중량비가 2 내지 4이고, 기공 직경이 0.3 내지 0.4 nm인 것인 중공사 복합막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 폴리도파민은 미세다공성 무기충전제 100 중량%에 대하여 1 내지 5 중량%를 포함하는 것인 중공사 복합막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리아미드층은 폴리에틸렌이민 및 1,3,5-벤젠트리카르보닐트리클로라이드가 1 내지 5: 1 몰비로 계면 중

합되어 형성된 것인 중공사 복합막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 폴리아미드층은 폴리아미드층 100 중량%에 대하여 미세다공성 무기충전제를 0.05 내지 1 중량%를 포함하는 것인 중공사 복합막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 폴리아미드층은 두께가 50 내지 200 nm인 것인 중공사 복합막.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중에서 선택된 어느 한 항의 중공사 복합막을 포함하는 기체 분리막.

청구항 10

다공성 지지체 중공사막을 제조하는 단계;

하기 화학식 1로 이루어진 티타노실리케이트(Engelhard titanosilicate-4, ETS-4)를 제조하는 단계;

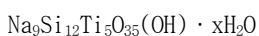
상기 티타노실리케이트에 폴리도파민을 혼합하여 폴리도파민으로 캡슐화된 미세다공성 무기충전제를 제조하는 단계;

상기 다공성 지지체 중공사막의 내표면 상에 상기 폴리도파민으로 캡슐화된 미세다공성 무기충전제, 수성 단량체 용액 및 유기 단량체 용액을 투입하고, 계면중합 반응시켜 폴리아미드층이 형성된 중공사 복합막을 제조하는 단계; 및

상기 중공사 복합막을 열처리하는 단계;

를 포함하는 중공사 복합막의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, x는 1 내지 20의 정수이다.)

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 다공성 지지체 중공사막을 제조하는 단계는,

고분자, 기공 형성제 및 유기 용매를 혼합하여 도프 용액을 제조하는 단계; 상기 도프 용액을 방사노즐로 공급한 후 토출하여 중공사를 제조하는 단계;

상기 토출된 중공사를 내부응고제에 접촉시켜 다공성 지지체 중공사막을 형성하는 단계; 및

상기 다공성 지지체 중공사막을 세척한 후 건조하는 단계;

를 더 포함하는 것인 중공사 복합막의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 수성 단량체 용액은 폴리에틸렌이민을 포함하는 것인 중공사 복합막의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 유기 단량체 용액은 1,3,5-벤젠트리카르보닐트리클로라이드를 포함하는 것인 중공사 복합막의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 중공사 복합막을 열처리하는 단계에서 열처리하는 60 내지 100 ℃에서 5 내지 20분 동안 수행하는 것인 중공사 복합막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중공사 복합막, 그 제조방법, 상기 중공사 복합막을 포함하는 기체 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지난 30년 동안 분리막 공정은 다른 분리정제 기술과 비교하여 높은 에너지 효율 및 단순한 운전방법 그리고 신뢰성 등의 장점을 가지고 있어 화학, 담수화 플랜트, 식음료 산업, 제약 산업 및 가스 정제와 같은 다양한 분야에서 핵심요소로 개발되었다.

[0003] 기체 분리나 역삼투 공정 등과 같은 일반적인 분리막 공정의 경우 투과도와 선택도 사이에서 트레이드-오프 현상(trade-off phenomenon)을 나타내고 있으며, 이러한 분리막 공정에서 더 낮은 에너지의 소비와 공정비용 감소를 위해서는 보다 높은 투과도 및 선택도를 갖는 분리막 소재를 필요로 한다. 이러한 분리막 중 특히 유기 고분자 분리막은 분리하고자 하는 목적에 따라 다양한 물리-화학적 특성을 갖는 다양한 소재의 선택이 용이하며 분리막의 제조에 있어서도 저렴한 장점을 가지고 있어 많은 분리공정에 활용되어져 왔다.

[0004] 분리공정에서 투과도 또는 선택도를 향상시키고자 하는 많은 노력들이 이루어지고 있으며, 이러한 연구 중에 최근 고투과 특성을 갖는 미세 다공성 물질 또는 무기 물질을 유기 고분자에 첨가제로 넣어서 제조한 MMMs(mixed matrix membranes)을 사용하여 기체 분리 성능에 대한 투과도와 선택도를 높이기 위한 많은 연구가 진행 중에 있다.

[0005] 그 중 다공성의 MOF(Metal-organic framework)를 사용한 MMMs의 제조를 통한 기체 분리가 많이 연구되고 있으며, 이러한 예로서 폴리아크릴산(poly(acrylic acid), PAA)에 MOF를 혼합하여 H₂/CO₂의 선택도가 20.3인 우수한 결과를 도출하였고, 폴리설폰 중공사막(hollow fiber membrane) 지지체에 MOF와 함께 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS)을 코팅하여 역시 H₂/CO₂에 대해 21.03의 높은 선택도를 얻었다.

[0006] 또한 다른 연구에서는 Matrimid-5218에 다공성 물질인 COFs(Coalent organic frameworks)을 혼입하여 얻어진 MMMs를 통해 CO₂/CH₄ 분리에 대해 CO₂ 투과성이 15 Barrer이고, CO₂/CH₄에 대한 선택도가 32 정도인 우수한 결과를 얻었다. 이 외에도 ZIF-8(Zeolitic imidazolate framework-8)을 폴리설폰(Polysulfone), PVC-g-POEM, PIM-1(polymer intrinsic microporosity-1), 폴리벤즈이미다졸(polybenzimidazole), Matrimid-5218 등과 같이 다양한 고분자와 혼합하여 얻어진 MMMs를 활용해 H₂, CO₂, N₂, CH₄ 등의 기체 분리에 활용한 연구들도 진행되고 있

다.

[0007] 이와 같이 다양한 유-무기(organic-inorganic)물질들이 MMMs의 소재로 활용되고 있는 가운데 다양한 무기물질을 유기 고분자에 접목시켜서 무기물질이 가진 나노 다공성 특성을 잃지 않으면서 막을 얻는 박막 나노복합체(thin film nanocomposite, TFN)에 대한 많은 연구가 진행되었다. 무기물질을 분리막에 고정시키는 방법에는 무기물질을 고분자 용액 상태에서 혼합한 후 막을 제조하거나 또는 고분자 지지체 표면에 박막 형태로 무기물이 흡착된 코팅층을 형성하는 방법이 대표적이며, 주로 용액 혼합법이 많이 사용되었다.

[0008] 그러나 용액 혼합법에 의해 형성된 조밀한 막(dense membrane)의 경우 무기 충전제의 균일한 분포가 어렵기 때문에 첨가된 대부분의 나노입자들이 투과도/선택도에 영향을 미치는 분리 계수(separation factor)로 작용하지 않는 문제가 있다. 뿐만 아니라 제막(membrane-casting)을 하는데 있어서 많은 양의 무기물이 사용되기 때문에 가격적인 경쟁력이 떨어지는 문제가 있다.

[0009] 따라서 무기물 및 유기 고분자를 포함하는 박막 나노복합체를 형성하되, 기존 용액 혼합법이 가진 문제들을 보완할 수 있는 새로운 기술 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1920716호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 본 발명은 다공성 지지체 중공사막의 내표면 상에 계면 중합에 의해 폴리도파민으로 캡슐화된 미세다공성 무기충전제를 포함하는 폴리아미드층이 형성된 중공사 복합막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명은 중공사 복합막을 포함하여 기체 투과도 및 선택도가 향상된 기체 분리막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명은 계면 중합법을 이용한 중공사 복합막의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 다공성 지지체 중공사막; 및 상기 다공성 지지체 중공사막의 내표면에 형성되고, 폴리도파민으로 캡슐화된 미세다공성 무기충전제를 포함하는 폴리아미드층;을 포함하고, 상기 미세다공성 무기충전제는 하기 화학식 1로 이루어진 티타노실리케이트(Engelhard titanosilicate-4, ETS-4)인 것인 중공사 복합막을 제공한다.

[0015] [화학식 1]

[0016] $\text{Na}_9\text{Si}_{12}\text{Ti}_5\text{O}_{35}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$

[0017] (상기 화학식 1에서, x는 1 내지 20의 정수이다.)

[0018] 또한 본 발명은 상기 중공사 복합막을 포함하는 기체 분리막을 제공한다.

[0019] 또한 본 발명은 다공성 지지체 중공사막을 제조하는 단계; 하기 화학식 1로 이루어진 티타노실리케이트(Engelhard titanosilicate-4, ETS-4)를 제조하는 단계; 상기 티타노실리케이트에 폴리도파민을 혼합하여 폴리도파민으로 캡슐화된 미세다공성 무기충전제를 제조하는 단계; 상기 다공성 지지체 중공사막의 내표면 상에 상기 폴리도파민으로 캡슐화된 미세다공성 무기충전제, 수성 단량체 용액 및 유기 단량체 용액을 투입하고, 계면 중합 반응시켜 폴리아미드층이 형성된 중공사 복합막을 제조하는 단계; 및 상기 중공사 복합막을 열처리하는 단계;를 포함하는 중공사 복합막의 제조방법을 제공한다.

[0020] [화학식 1]

[0021] $\text{Na}_9\text{Si}_{12}\text{Ti}_5\text{O}_{35}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$

[0022] (상기 화학식 1에서, x는 1 내지 20의 정수이다.)

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 중공사 복합막은 다공성 지지체 중공사막의 내표면 상에 계면 중합에 의해 폴리도파민으로 캡슐화된 미세다공성 무기충전제를 포함하는 폴리아미드층이 형성된 중공사 복합막을 제조함으로써 비표면적을 증대시키고, 무기충전제의 균일한 분산으로 기체분자의 이동통로 및 흡착을 용이하게 하여 기체 투과도 및 선택도를 현저하게 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라 소량의 무기충전제 사용으로도 균일한 복합막 형성이 가능하며, 가격 경쟁력을 극대화할 수 있다.

[0024] 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

[0025] 도 1은 본 발명에 따른 중공사 복합막의 형성과정을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 ETS-4의 XRD 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 ETS-4의 SEM(a) 및 EDX 분석(b) 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 PD-ETS-4의 TEM(a, b)과 EDX 맵핑 결과로 Si(c), Ti(d), N(e), O(f), Si, Ti, N 및 O의 원소 이미지(g)를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 ETS-4 및 PD-ETS-4의 TGA 결과 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 PD-ETS-4, PES 중공사막, PT, ETS-4-PT의 ATR-FTIR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 비교예 1에서 제조된 PES 중공사막(a) 및 실시예 1에서 제조된 PD-ETS-4-PT(b)에 대한 XPS 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 비교예 1 내지 3 및 실시예 1에서 제조된 PES 중공사막(a, e), PT(b, f), ETS-4-PT(c, g), PD-ETS-4(d, h), 고정 ETS-4 나노입자(i)의 FE-SEM 단면 및 표면 이미지와 고정 ETS-4 나노입자의 EDX 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 비교예 1 내지 3 및 실시예 1에서 제조된 PES 중공사막, PT, ETS-4-PT, PD-ETS-4에 대하여 AFM의 접촉각과 3차원 이미지를 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 비교예 2, 3 및 실시예 1에서 제조된 PT, ETS-PT 및 PD-ETS-4에 대하여 작동압력(0.2 내지 2.0 bar)에 따른 CO_2 가스 투과성(a), 작동 압력에 따른 N_2 가스 투과성(b), 가스 운송 직경의 함수로서 다양한 가스(H_2 , CO_2 , N_2 , CH_4)의 투과성(c), 작동 압력에 따른 CO_2/N_2 이상 기체 선택성(d), 다양한 이상기체 선택성(e) 및 H_2 투과성에 따른 H_2/CO_2 선택성(f)을 분석한 결과 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하 본 발명을 실시예 및 도면과 함께 상세하게 설명한다.

[0027] 본 발명은 중공사 복합막, 그 제조방법, 상기 중공사 복합막을 포함하는 기체 분리막에 관한 것이다.

[0028] 앞서 설명한 바와 같이, 기존의 박막 나노복합체는 용액 혼합법에 의해 박막을 형성하였으나, 무기충전제의 균일한 분포가 어려워 기체 투과도 및 선택도에 영향을 미치는 분리계수로의 작용이 용이하지 않았으며, 제막하는데 많은 양의 무기물이 사용되어 가격 경쟁력이 떨어지는 문제가 있었다.

[0029] 이에 본 발명에서는 이러한 단점을 보완하고자 중공사 복합막은 다공성 지지체 중공사막의 내표면 상에 계면 중합에 의해 폴리도파민으로 캡슐화된 미세다공성 무기충전제를 포함하는 폴리아미드층이 형성된 중공사 복합막을 제조함으로써 비표면적을 증대시키고, 무기충전제의 균일한 분산으로 기체분자의 이동통로 및 흡착을 용이하게 하여 기체 투과도 및 선택도를 현저하게 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라 나노미터 두께의 무기충전제를 포함한

폴리아미드층을 형성하여 소량의 무기충전제 사용으로도 균일한 복합막 형성이 가능하며, 가격 경쟁력을 극대화할 수 있다.

- [0030] 구체적으로 본 발명은 다공성 지지체 중공사막; 및 상기 다공성 지지체 중공사막의 내표면에 형성되고, 폴리로파민으로 캡슐화된 미세다공성 무기충전제를 포함하는 폴리아미드층;을 포함하고, 상기 미세다공성 무기충전제는 하기 화학식 1로 이루어진 티타노실리케이트(Engelhard titanosilicate-4, ETS-4)인 것인 중공사 복합막을 제공한다.
- [0031] [화학식 1]
- [0032] $\text{Na}_9\text{Si}_{12}\text{Ti}_5\text{O}_{35}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- [0033] (상기 화학식 1에서, x는 1 내지 20의 정수이다.)
- [0034] 상기 다공성 지지체 중공사막은 다른 종류의 분리막에 비해 단위 부피 당 훨씬 큰 비표면적을 가지고 있어 높은 가스 투과가 가능하며 대규모 공정에 적용 가능한 이점이 있다. 또한 이러한 상기 다공성 지지체 중공사막의 내표면 상에 높은 가스 투과도 및 선택도를 갖는 무기충전제를 포함한 폴리아미드층을 형성함으로써 실제 기체 분리공정에 적용 가능한 수준의 우수한 가스 투과도 및 선택성을 갖는 이점이 있다.
- [0035] 상기 다공성 지지체 중공사막은 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리에테르이미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리아크릴로니트릴 및 셀룰로오스아세테이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자로 이루어진 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 다공성 지지체 중공사막은 폴리에테르술폰, 폴리술폰 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 폴리에테르술폰일 수 있다. 상기 폴리에테르술폰은 다른 고분자들에 비해 고분자 사실간의 인력이 높아 높은 기체 투과도는 낮지만 상대적으로 높은 선택도를 가질 수 있다.
- [0036] 상기 다공성 지지체 중공사막은 내경이 100 내지 400 μm 이고, 평균 두께가 100 μm 내지 300 μm 일 수 있고, 바람직하게는 상기 내경이 200 내지 300 μm 이고, 평균 두께가 100 내지 200 μm 일 수 있다. 이때, 상기 다공성 지지체 중공사막의 내경 및 평균 두께가 상기 범위를 모두 만족하지 않는 경우 기체분자가 투과 및 흡착되는 표면적이 줄어들고, 무기충전제가 표면에 균일하게 분포되지 않아 결과적으로 기체 투과도 및 선택도가 저하될 수 있다.
- [0037] 상기 화학식 1로 표시되는 티타노실리케이트(Engelhard titanosilicate-4, ETS-4)는 Si/Ti의 중량비가 2 내지 4, 바람직하게는 2.5 내지 3.5, 가장 바람직하게는 3.0 내지 3.2일 수 있다. 상기 Si/Ti의 중량비는 상기 범위를 만족하는 경우 기체분자의 투과도 및 선택도를 증대시킬 수 있으며, 이상적인 가스투과 분리막의 물질로서 잠재력을 나타낼 수 있다.
- [0038] 또한 상기 티타노실리케이트는 기공 직경이 0.3 내지 0.4 nm를 가질 수 있다. 상기 티타노실리케이트는 코너 공유(corner-sharing) SiO_4 4면체(tetrahedral) 및 TiO_6 8면체(octahedral) 구조로 구성되어 있다. 이러한 균일한 기공 직경뿐만 아니라 높은 비표면적을 가져 분자체(molecular sieving)의 공극크기 보다 작은 직경의 기체 분자들을 흡수할 수 있는데, 기공 직경이 0.3 nm 보다 크기가 작은 H_2O , N_2 , NH_3 , H_2S , SO_2 같은 분자들을 흡착할 수 있다. 특히 H_2 투과도 및 H_2/CO_2 선택도를 현저하게 향상시킬 수 있다. 이러한 특성을 이용하여 상기 티타노실리케이트(ETS-4)는 연료전지, 투과증발(pervaporation) 및 수증기 분리와 같이 다양한 분야에 적용 가능한 이점이 있다.
- [0039] 이러한 상기 티타노실리케이트는 상기 폴리아미드층을 형성하는 고분자들과의 상호작용과 계면 중합을 극대화하고, 상호 정전 반발력에 의해 상기 티타노실리케이트 나노입자 간에 응집 현상을 방지하여 상기 폴리아미드층에 고르게 분산시키기 위해 상기 티타노실리케이트의 표면을 양전하를 갖는 폴리로파민으로 자가 중합에 의해 캡슐화하는 것이 바람직하다. 상기 폴리로파민(polydopamine, PD)은 해양 홍합(marine mussels)에서 추출되며, 강한 공유 및 비공유 상호작용을 통하여 유기 및 무기 표면과의 상호작용을 형성할 수 있다.
- [0040] 다시 말해, 상기 중공사 복합막에서 기체분자가 상기 폴리아미드층의 티타노실리케이트(ETS-4) 입자만을 통해서 통과할 때 효율적인 혼합매트릭스막(MMM)의 기체투과 분리막으로서의 특성을 나타낼 수 있다. 만일 상기 티타노실리케이트(ETS-4)와 폴리아미드층 사이에 열악한 상호작용이 발생할 경우 기체 분자는 상기 티타노실리케이트(ETS-4)를 통한 투과가 이루어지는 것이 아니라 상기 티타노실리케이트를 우회(tortuous pathway)하여 혼합매트릭스막 내에 존재하는 공극(void)을 통한 투과가 이루어지게 되는데, 이 경우 낮은 기체 선택도를 야기하는 문제가 있다. 이에 따라 해양 홍합에서 추출되며 강한 공유 및 비공유 상호작용을 통하여 유기 및 무기 표면과의 상호작용을 형성할 수 있는 폴리로파민을 중합하여 상기 티타노실리케이트(ETS-4)를 에워싼 형태(encapsulated)로

캡슐화하여 공극(void) 발생으로 인한 문제를 최소화할 수 있다.

- [0041] 상기 폴리도파민은 미세다공성 무기충전제 100 중량%에 대하여 1 내지 5 중량%, 바람직하게는 2 내지 4 중량%, 가장 바람직하게는 3 중량%를 포함할 수 있다. 이때, 상기 폴리도파민의 함량이 1 중량% 미만이면 상기 미세다공성 무기충전제의 표면을 균일한 두께로 고르게 캡슐화하는 것이 어려울 수 있고, 반대로 5 중량% 초과이면 미세다공성 무기충전제의 기공을 막아 투과도의 저하를 초래할 수 있다.
- [0042] 상기 폴리아미드층은 수성 단량체인 폴리에틸렌이민(polyethylenimine)과 유기 단량체인 1,3,5-벤젠트리카르보닐트리클로라이드(1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride)간의 축합반응(condensation)에 의한 계면 중합(interfacial polymerization, IP)법으로 형성될 수 있다. 보다 상세하게는 상기 폴리아미드층은 폴리에틸렌이민 및 1,3,5-벤젠트리카르보닐트리클로라이드가 1 내지 5: 1 몰비, 바람직하게는 1.5 내지 4 몰비, 더욱 바람직하게는 1.8 내지 3 몰비, 가장 바람직하게는 2:1 몰비로 계면 중합되어 형성된 것일 수 있다.
- [0043] 상기 폴리아미드층은 폴리아미드층 100 중량%에 대하여 미세다공성 무기충전제를 0.05 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.08 내지 0.7 중량%, 더욱 바람직하게는 0.09 내지 0.5 중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.3 중량%를 포함할 수 있다. 이때, 상기 미세다공성 무기충전제의 함량이 0.05 중량% 미만이면 기체분자의 선택적 흡수와 이동 통로의 감소로 기체 투과도 및 선택성이 현저하게 저하될 수 있고, 반대로 1 중량% 초과이면 더 이상의 향상된 기체 투과도 및 선택성을 기대할 수 없으며, 가격 경쟁력이 떨어지는 문제가 있다.
- [0044] 상기 폴리아미드층은 두께가 50 내지 200 nm, 바람직하게는 60 내지 140 nm, 더욱 바람직하게는 80 내지 110 nm, 가장 바람직하게는 96 내지 97 nm일 수 있다. 이때, 상기 폴리아미드층의 두께가 50 nm 미만이면 기체분자를 흡착하는 면적이 줄어들어 기체 선택도가 저하될 수 있고, 반대로 200 nm 초과이면 기체분자가 이동하는 통로가 길어져 충분한 투과가 어려워 기체 투과도가 저하될 수 있다.
- [0045] 이와 같이, 상기 중공사 복합막은 H_2 , CO_2 , N_2 , CH_4 에 대한 기체 투과실험을 통하여 CO_2 에 대한 촉진 수송적 특성(facilitated transport property toward CO_2)을 가질 수 있으며, 상기 티타노실리케이트(ETS-4)가 갖는 분자체(molecular sieving) 효과에 의해 특히 H_2 투과도 및 H_2/CO_2 선택도를 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0046] 도 1은 본 발명에 따른 중공사 복합막의 형성과정을 개략적으로 나타낸 도면이다. 상기 도 1을 참조하면, 다공성 지지체 중공사막의 내표면 상에 폴리에틸렌이민(polyethylenimine) 및 1,3,5-벤젠트리카르보닐트리클로라이드(1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride)간의 축합반응에 의한 계면 중합으로 폴리아미드층이 형성된 것을 보여준다. 또한 상기 폴리아미드층은 폴리도파민으로 캡슐화된 미세다공성 무기충전제(ETS-4)가 상기 폴리에틸렌이민(polyethylenimine) 및 1,3,5-벤젠트리카르보닐트리클로라이드와의 상호 결합에 의해 균일하고 고르게 분산된 것을 보여준다.
- [0047] 한편, 본 발명은 상기 중공사 복합막을 포함하는 기체 분리막을 제공한다.
- [0048] 또한, 본 발명은 다공성 지지체 중공사막을 제조하는 단계; 하기 화학식 1로 이루어진 티타노실리케이트(Engelhard titanasilicate-4, ETS-4)를 제조하는 단계; 상기 티타노실리케이트에 폴리도파민을 혼합하여 폴리도파민으로 캡슐화된 미세다공성 무기충전제를 제조하는 단계; 상기 다공성 지지체 중공사막의 내표면 상에 상기 폴리도파민으로 캡슐화된 미세다공성 무기충전제, 수성 단량체 용액 및 유기 단량체 용액을 투입하고, 계면 중합 반응시켜 폴리아미드층이 형성된 중공사 복합막을 제조하는 단계; 및 상기 중공사 복합막을 열처리하는 단계를 포함하는 중공사 복합막의 제조방법을 제공한다.
- [0049] [화학식 1]
- [0050] $Na_9Si_{12}Ti_5O_{35}(OH) \cdot xH_2O$
- [0051] (상기 화학식 1에서, x는 1 내지 20의 정수이다.)
- [0052] 상기 다공성 지지체 중공사막을 제조하는 단계는, 고분자, 기공 형성제 및 유기 용매를 혼합하여 도프 용액을 제조하는 단계; 상기 도프 용액을 방사노즐로 공급한 후 토출하여 중공사를 제조하는 단계; 상기 토출된 중공사를 내부응고제에 접촉시켜 다공성 지지체 중공사막을 형성하는 단계; 및 상기 다공성 지지체 중공사막을 세척한 후 건조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 도프 용액을 제조하는 단계에서 고분자는 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리에테르이미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리아크릴로니트릴 및 셀룰로오스아세테이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람

직하계는 상기 다공성 지지체 중공사막은 폴리에테르술폰, 폴리술폰 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하계는 폴리에테르술폰일 수 있다.

[0054] 상기 기공 형성제는 염화리튬(LiCl), 폴리에틸렌글리콜(PEG) 및 폴리비닐피롤리돈(PVP)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하계는 염화리튬(LiCl)일 수 있다. 상기 기공 형성제는 상기 다공성 지지체 중공사막의 기공율을 증가시키고, 기공 크기를 일정범위 내로 조절하는 역할을 할 수 있다.

[0055] 상기 도프 용액을 제조하는 단계에서 도프 용액은 고분자 16 내지 22 중량%, 기공 형성제 4 내지 8 중량% 및 유기 용매 70 내지 80 중량%를 포함할 수 있다.

[0056] 상기 내부응고제는 도프용액 중 유기 용매와의 상호작용을 통해 막에 기공을 형성하고, 응고시켜 다공성 지지체 중공사막을 형성하는 역할을 할 수 있으며, 히드록시기(-OH) 작용기가 있는 용매라면 모두 사용이 가능하나, 바람직하계는 물, 에탄올, 프로판올 및 부탄올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용하는 것이 좋다.

[0057] 상기 티타노실리케이트를 제조하는 단계는 증류수에 삼염화티타늄 용액, 과산화수소 용액 및 규산 나트륨 용액을 혼합하여 $5\text{H}_2\text{O}_2$: 0.5TiO_2 : 10SiO_2 : 18NaOH : $675\text{H}_2\text{O}$ 의 몰 조성을 갖는 혼합 용액을 제조할 수 있다. 상기 혼합 용액은 180 내지 230 °C의 온도에서 40 내지 55 시간 동안 건조하여 결정화된 티타노실리케이트를 형성할 수 있다.

[0058] 상기 폴리도파민으로 캡슐화된 미세다공성 무기충전제를 제조하는 단계는 상기 티타노실리케이트에 폴리도파민을 투입하고, 자석 교반기를 이용하여 1 내지 3시간 동안 혼합한 후 상온에서 20 내지 26 시간 동안 반응시킬 수 있다. 이때, 상기 폴리도파민은 미세다공성 무기충전제 100 중량%에 대하여 1 내지 5 중량%, 바람직하계는 2 내지 4 중량%, 가장 바람직하계는 3 중량%를 혼합할 수 있다.

[0059] 상기 중공사 복합막을 제조하는 단계에서 계면 중합(interfacial polymerization, IP)은 박막 복합체(thin-film composite, TFC)막을 쉽게 얻을 수 있는 방법 중 하나로 상기 수성 단량체(아민계 화합물)과 유기 단량체(염화물계 화합물)간의 축합중합에 의해 수용액과 유기용매 간의 계면에서 폴리아미드층을 형성시킬 수 있다. 이때, 상기 계면 중합은 기존의 딥코팅(dip-coating), 스프레이 코팅(spray coating), 스핀 코팅(spin coating) 방법에 비해 중합이 단순하고 다양한 단량체들을 사용할 수 있는 장점이 있으며, 계면 중합법에 의해 얻어진 밀집된 박막층은 높은 기체 선택성을 가질 수 있다.

[0060] 상기 중공사 복합막을 제조하는 단계에서 수성 단량체 용액은 폴리에틸렌이민을 포함할 수 있고, 유기 단량체 용액은 1,3,5-벤젠트리카르보닐트리클로라이드를 포함할 수 있다. 이때, 상기 수성 단량체 용액 및 유기 단량체 용액은 1 내지 5: 1 몰비, 바람직하계는 1.5 내지 4 몰비, 더욱 바람직하계는 1.8 내지 3 몰비, 가장 바람직하계는 2:1 몰비로 계면 중합시켜 폴리아미드를 합성할 수 있다.

[0061] 상기 중공사 복합막을 제조하는 단계에서 상기 폴리도파민으로 캡슐화된 미세다공성 무기충전제는 상기 폴리아미드층 100 중량%에 대하여 0.05 내지 1 중량%, 바람직하계는 0.08 내지 0.7 중량%, 더욱 바람직하계는 0.09 내지 0.5 중량%, 가장 바람직하계는 0.1 내지 0.3 중량%를 포함할 수 있다.

[0062] 상기 중공사 복합막을 열처리하는 단계에서 열처리는 60 내지 100 °C에서 5 내지 20분 동안 수행할 수 있고, 바람직하계는 70 내지 90 °C에서 8 내지 12 분 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 열처리 온도 및 시간 조건을 모두 만족하지 않는 경우 상기 폴리아미드층에 잔존하는 용매가 충분히 제거되지 않을 수 있고, 잔존하는 용매에 의해 폴리아미드층의 구조적 변화를 야기하기 때문에 충분히 제거시키는 것이 중요하다.

[0063] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 상세히 설명하겠으나, 다음 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0064] 실시예 1

[0065] (1) PES 중공사막의 제조

[0066] PES 중공사막 제조를 위한 고분자 도프 용액은 하기 표 1과 같이 PES와 기공 형성제로 LiCl를 사용하고, 용매로 NMP를 사용하여 각각 18 : 5 : 77 중량%의 비율로 혼합하여 제조하였다. 구체적으로 PES 고분자(Ultrason® E6020P, BASF, Germany, M.W.=58,000 g/mol)를 LiCl (lithium chloride sigma Aldrich, USA)와 함께 NMP(N-methylpyrrolidone, SAMCHUM CHEMICALS, Korea) 용매 하에서 160 rpm 조건 하에서 3일 동안 60 °C에서 약 160 rpm으로 교반하여 하기 표 1의 조성을 갖는 도프 용액(dope solution)을 제조하였다. 그 다음 상기 도프 용액을 진공펌프(vacuum pump)에 넣고, 하루 동안 도프 용액의 거품(bubbles)을 제거하였다. 이후 도프 용액은 기어 펌프를 이용하여 마이크론 필터(micron filter)를 거쳐 방적돌기(spinneret)(0.12/0.5 mm)로 이동시키고, 내부

응고제(internal coagulant)인 증류수(D.I. water)를 HPLC 펌프(Series pump, Lab alliance, USA)를 통해 공급하였다. 방적돌기를 통해 방사된 중공사는 1차 응고배치(primary coagulation bath)에서 완전한 상 전환이 일어나고, 2차 응고 배치를 거친 뒤 와인더 배치(winder bath)에서 세척한 후, 방사된 중공사막은 잔존 용매를 제거시키기 위해 1 주일간 세척 배치에서 흐르는 물 50 cm³/min로 세척 후 항온 건조실(313 K)에서 완전히 건조하여 다공성 지지체인 PES 중공사막을 제조하였다.

표 1

도프 용액 구성성분	
PES	18.0 중량%
NMP	77.0 중량%
LiCl	5.0 중량%
회전조건	
Air gap	0 cm
Spinneret ID/OD	0.12/0.5 mm
Internal coagulant	D. I water

(2) ETS-4 및 폴리도파민으로 캡슐화된 ETS-4(PD-ETS-4) 합성

(2-1) ETS-4 합성

미네랄 제올라이트 8면체/4면체 골격체(Mineral zeolite octahedral/tetrahedral framework)를 갖는 ETS-4는 다음과 같이 합성되었다. 즉, 증류수에 수산화나트륨(Aldrich, 97%)을 용해시킨 후 삼염화티타늄 용액(Aldrich, ca. 20 내지 30 중량% HCl 내 10 중량%)을 천천히 혼합 후 30분 동안 교반하였다. 형성된 백색 침전물에 과산화수소 용액과 규산 나트륨 용액(Aldrich, 27% SiO₂, 14% NaOH)를 첨가한 후 30분 동안 반응시켜 5H₂O₂: 0.5TiO₂: 10SiO₂: 18NaOH: 675H₂O의 물 조성을 갖는 용액을 얻었으며 생성된 용액은 500 mL 테프론이 코팅된 오토클레이브(autoclave)에서 210 °C에서 2일 동안 결정화시켰다. 합성된 생성물은 냉각 후 증류수로 수차례 세척한 후 마찰 밀(attrition mill)을 사용하여 입자 크기를 조절하였고, 최종 생성물인 ETS-4를 수득하였다.

(2-2) 폴리도파민으로 캡슐화된 ETS-4(PD-ETS-4) 합성

합성된 ETS-4를 캡슐화하기 위하여 도파민(Aldrich)을 이용하여 알칼리성 수용액 내에서 자발적 중합화를 수행하였다. 구체적으로 그레인된(Grained) ETS-4 나노입자들을 완충액(1.0 M Tris HCl, pH 8.5) 내 도파민 3 중량%과 혼합한 후 자석 교반기를 이용하여 2 시간 동안 교반한 후 상온에서 24시간 동안 보관하였다. PD-캡슐화된 ETS-4 입자들은 pH가 중성이 될 때까지 수차례 세척한 후 4000 RPM에서 원심 분리하여 합성된 PD-ETS-4를 분리하였다.

(3) 중공사 복합막(PD-ETS-4) 제조

제조된 PES 중공사막은 TFN막을 위한 지지체로 사용하였다. 수성 단량체(aqueous monomer)로서 아민계인 PEI(polyethylenimine, branched, Sigma-Aldrich)을 사용하였고, 유기 단량체로서 염소계인 TMC(1,3,5-Benzenetricarbonyl trichloride, Sigma-Aldrich)를 사용하였으며, 용매로는 n-헥산(99.9%, Ducusan)을 사용하였다.

계면중합을 통한 TFN막의 조성은 하기 표 2와 같으며, 제조된 PES 중공사막을 모듈 제작한 후 주사기 펌프(syringe pump)를 이용하여 각각의 PEI 및 TMC 단량체를 다음과 같이 공급하였다. 즉, PES 중공사막 지지체 상에 폴리도파민으로 캡슐화된 ETS-4(PD-ETS-4)과 수성 단량체 용액(PEI)을 1 분간 주입 후, 1 분 동안 질소가스 퍼징을 실시하였다. 그 다음 다시 유기 단량체 용액(TMC)을 1 분 동안 주입시킨 후 다시 1 분 동안 질소가스 퍼징을 실시하였다. 이때, 상기 폴리도파민으로 캡슐화된 ETS-4(PD-ETS-4)은 수성 단량체인 PEI와 유기 단량체인 TMC와의 반응에 의한 계면중합법으로 상기 PES 중공사 내표면 상에 혼합매트릭스막(mixed matrix membranes, MMM) 형태로 폴리아미드층을 형성하여 중공사 복합막(PD-ETS-4)을 제조하였다. 그 다음 1 시간 동안 상온에서

PEI 및 TMC의 혼합에 의해 형성된 폴리아미드층의 안정화 과정을 거친 후 80 °C의 오븐에서 10 분간 열처리하였다. 잔존 용매는 건조 과정 이후 증류수를 사용하여 제거하였다. 즉, 계면중합 반응이 순간적으로 일어나 PES 중공사막의 내부 표면에 폴리아미드층이 형성되었다.

비교예 1 내지 3

하기 표 2에 나타낸 바와 같이, 비교예 1은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, PES 중공사막을 제조하였다.

비교예 2는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 수성 단량체인 PEI와 유기 단량체인 TMC와의 반응에 의한 계면 중합으로 폴리아미드막을 제조하였다.

비교예 3은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 폴리로파민으로 캡슐화되지 않은 ETS-4를 사용하고, 수성 단량체인 PEI와 유기 단량체인 TMC와의 반응에 의한 계면 중합으로 폴리아미드막을 제조하였다.

표 2

구분	구성성분		ETS-4의 농도 (중량%)
	PEI (몰 비)	TMC (몰 비)	
비교예 1 (PES 중공사막)	-	-	0
비교예 2 (PT)	2	1	0
비교예 3 (ETS-4-PT)	2	1	0.2
실시예 1 (PD-ETS-4-PT)	2	1	0.2

실험예 1: ETS-4의 XRD, SEM 및 EDX 분석

상기 실시예 1에서 제조된 ETS-4의 구조를 확인하기 위해 XRD, FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) 및 EDX(Energy-dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 2 및 3에 나타내었다.

도 2는 상기 실시예 1에서 제조된 ETS-4의 XRD 그래프이다. 상기 도 2를 참조하면, ETS-4의 특징적인 회절 피크들이 2θ 가 7.5° , 12.7° 및 30.0° 인 구간에서 각각 관찰되었고, 이는 기존 연구에서 보고된 수치들과 일치하였다.

도 3은 상기 실시예 1에서 제조된 ETS-4의 SEM(a) 및 EDX 분석(b) 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 3을 참조하면, 상기 ETS-4 입자가 아령모양(Dumbbell-like)인 것을 FE-SEM을 통해서 확인하였으며, 역시 기존 연구에서 발표된 것과 같이 동일한 형태를 나타내고 있음을 확인하였다. 또한 추가로 EDX 분석을 통해서도 ETS-4의 Si/Ti 비율이 약 3.0 정도로 관찰되었으며, 이는 기존 연구에서 보고된 2.7 내지 2.9 수치와 거의 일치하였다.

실험예 2: PD-ETS-4의 TEM, EDX 맵핑 및 TGA 분석

상기 실시예 1에서 제조된 PD-ETS-4의 구조, 원소 분포도 및 열적 특성을 확인하기 위해 TEM 및 EDX(Energy-dispersive X-ray spectroscopy) 맵핑 및 TGA (Thermogravimetric analysis) 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 4 및 5에 나타내었다.

도 4는 상기 실시예 1에서 제조된 PD-ETS-4의 TEM(a, b)과 EDX 맵핑 결과로 Si(c), Ti(d), N(e), O(f), Si, Ti, N 및 O의 원소 이미지(g)를 나타낸 것이다. 상기 도 4를 참조하면, 약 30 nm 폭을 갖은 ETS-4를 폴리로파민(polydopamine, PD)이 둘러싸고 있는 것을 확인하였다(도 3a 및 5b의 빨간 동그라미 부분). 또한 EDX 맵핑을 통하여 극명하게 Si와 Ti의 경계층이 나누어짐을 확인할 수 있었고(도 3c 및 3d), PD에 포함되어 있는 N, O 피

크가 골고루 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다(도 3e 내지 3g).

- [0089] 도 5는 상기 실시예 1에서 제조된 ETS-4 및 PD-ETS-4의 TGA 결과 그래프이다. 상기 도 5를 참조하면, 분석 초반의 30 내지 100 °C의 범위에서는 느슨하게 결합된 수분의 손실이 일어난 것을 확인하였다. 이 후 지속적으로 200 °C에서 250 °C의 온도영역까지 순수 ETS-4 및 PD-ETS-4의 무게 감량이 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 구조 용수(structural water)의 손실에 의해서 ETS-4가 결정성을 잃고, 비정질 재료(amorphous material)로 붕괴(collapse)된 것임을 알 수 있었다.
- [0090] 뿐만 아니라, 상기 순수 ETS-4의 경우 250 °C까지의 열분해에 의해 약 15 중량%에 이르는 중량감소가 나타난 반면, 상기 PD-ETS-4시료의 경우 같은 온도 범위까지 약 30 중량%의 중량감소가 수반되었으며, 이는 위에 언급한 구조 용수의 손실 외에 추가적으로 폴리도파민이 갖고 있는 OH-와 -NH₂ 작용기의 분해에 의한 것임을 알 수 있었다. 또한, 상기 PD-ETS-4의 경우 800 °C까지 점진적인 체중 감소(gradual weight loss)가 나타나게 되는데 이는 폴리도파민의 열적 분해에 기인한 것임을 알 수 있었다.
- [0091] **실험예 3: 중공사 복합막의 ATR-FTIR, XRD, FE-SEM 및 AFM 표면분석**
- [0092] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 PD-ETS-4, PES 중공사막, PT, ETS-4-PT의 구조 분석은 ATR-FTIR, XRD, FE-SEM 및 AFM 표면분석을 실시하였으며, 그 결과는 표 3 및 도 6 내지 9에 나타내었다.
- [0093] 도 6은 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 PD-ETS-4, PES 중공사막, PT, ETS-4-PT의 ATR-FTIR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 6을 참조하면, 상기 ETS-4의 경우, 1650 cm⁻¹ 영역에서 흡수된 물 분자의 가위질(scissoring)에 의한 피크가 나타났으며, 986 cm⁻¹ 및 913 cm⁻¹에서 각각 Si-O-Si, Si-O-Ti 결합의 스트레칭 진동(stretching vibration)에 의한 피크를 확인하였다.
- [0094] 또한 상기 PD-ETS-4(PD-ETS)의 경우 ETS-4와 PD(polydopamine)에 기인하는 특징적인 Si-O-Si 및 Si-O-Ti 피크(986, 913 cm⁻¹)와 함께 3200 cm⁻¹의 영역에서 -OH 및 N-H 그룹의 스트레칭(stretching)에 기인하는 피크를 확인하였다. 또한 1630 cm⁻¹ 및 1295 cm⁻¹에서 PD에 기인하는 특징적인 C=O 및 C-O 피크들을 확인할 수 있었다. 이를 통해 ETS-4가 폴리도파민에 의해 성공적으로 캡슐화되었음을 확인할 수 있었다.
- [0095] 또한 ETS-4가 포함되지 않고 오직 계면중합을 통해 제조된 상기 비교예 2(PT)의 경우 IR 스펙트럼에서 순수 PES 지지체에 없는 피크가 1665 cm⁻¹에 나타남을 확인하였다. 이는 계면중합으로부터 생성된 폴리아미드에 의한 아미드기에 기인한 것이며, 이를 통해 계면중합이 성공적으로 일어났음을 알 수 있었다.
- [0096] 한편, 상기 실시예 1(PD-ETS-PT)의 경우 순수 ETS-4와 중공사 복합막에 의한 주요 피크들과 겹칠 뿐만 아니라 사용된 ETS-4의 양이 매우 소량(PEI 대비 0.2 중량%)이므로 IR 스펙트럼을 통해서 ETS-4의 Si-O-Si, Si-O-Ti 그룹의 스트레칭 진동에 의한 명확한 피크를 확인할 수 없었다.
- [0097] 도 7은 상기 비교예 1에서 제조된 PES 중공사막(a) 및 실시예 1에서 제조된 PD-ETS-4-PT(b)에 대한 XPS 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 7을 참조하면, 280 내지 290 eV의 바인딩 에너지에서 상기 비교예 1(PES 중공사막)와 상기 실시예 1(PD-ETS-4-PT)의 C_{1s} 코어 레벨 스펙트럼을 비교한 결과, 상기 비교예 1(PES 중공사막)의 경우 283.5 eV에서 C-C, C-H의 결합에너지(binding energy)에 해당하는 주요 피크가 나타났고, 284.3 eV와 285.8 eV에서는 벤젠과 C-O 결합에 해당하는 피크가 나타남을 알 수 있었다.
- [0098] 반면에 상기 실시예 1(PD-ETS-4-PT)의 경우 286.6 eV에서 PES의 C-O 탄소에 기인하는 피크가 강하게 나타났고, 286.7 eV에서는 N-C=O의 카보닐(Carbonyl) 피크가 새로이 생성된 아미드 결합의 존재를 확인시켜 주었다. 이를 통해, XPS에서 C_{1s}의 피크를 통해서 중공사 복합막의 성공적인 제조를 확인할 수 있었다.
- [0099] 추가로 FE-SEM을 통하여 계면중합법으로 형성된 중공사 복합막의 단면(cross-section) 및 표면(Surface)을 분석하였으며, 그 결과는 도 8에 나타내었다.
- [0100] 도 8은 상기 비교예 1 내지 3 및 실시예 1에서 제조된 PES 중공사막(a, e), PT(b, f), ETS-4-PT(c, g), PD-ETS-4(d, h), 고정 ETS-4 나노입자(i)의 FE-SEM 단면 및 표면 이미지와 고정 ETS-4 나노입자의 EDX 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 8을 참조하면, 상기 비교예 2(PT)(b, f)의 경우 다공성의 표면을 갖고 있는 상기 비교예 1(PES 중공사막)(a, e) 상에 PEI와 TMC간의 중합반응 이후 선택층이 형성된 것을 단면과 표면 이미지를 통해 확인할 수 있었다. 또한 상기 비교예 3(ETS-4-PT)(c, g)의 경우 ETS-4 나노입자의 추가적인 첨가에 의해 막

표면의 코팅층의 두께는 당초 68.8 nm에서 100 nm까지 증가하는 것을 확인하였으며, 이를 통해 ETS-4 입자가 선택층에 성공적으로 혼입(incorporation)되었고, 계면중합에 의해 폴리아미드층이 형성된 것을 확인할 수 있었다(도 8b 내지 8d).

[0101] 또한, 상기 비교예 3(ETS-4-PT)과 실시예 1(PD-ETS-PT)의 분리막은 각각 100 nm, 96.9nm의 두께로 유사한 선택층(selective layer)의 두께를 갖는 것을 단면 이미지 분석을 통해서 확인하였다(도 8c, 8d). 이는 두 분리막의 제조 시에 ETS-4의 함량을 동일한 농도 및 나노 입자의 함량에 맞추어 제조하였기 때문임을 알 수 있었다.

[0102] 그러나 표면분석 이미지에서는 상기 실시예 1(PD-ETS-PT)의 분리막이 조금 더 고르게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다(도 8h). 이는 양전하(positive charge)를 갖는 폴리도파민으로 캡슐화된 ETS-4의 경우 상호 정전 반발력(reciprocal electrostatic repulsion)에 의해서 ETS-4 나노입자 간에 응집 현상이 억제되었기 때문임을 알 수 있었다. 추가로 폴리아미드층 내에 혼입되어 있는 ETS-4의 EDX 분석결과를 확인한 결과, ETS-4로부터 검출된 Si, Ti의 피크를 확인할 수 있었으며, 이를 통해 TFN 중공사막이 성공적으로 제조된 것을 확인할 수 있었다(도 8j).

[0103] 추가로 각 분리막의 AFM 표면분석을 통한 평균 제곱근 거칠기(root mean square roughness, Rq), 평균 거칠기(average roughness, Ra), 및 최대 거칠기(maximum roughness, Rmax)을 계산하여 비교하였다. 그 결과는 도 9에 나타내었다.

[0104] 도 9는 상기 비교예 1 내지 3 및 실시예 1에서 제조된 PES 중공사막, PT, ETS-4-PT, PD-ETS-4에 대하여 AFM의 접촉각과 3차원 이미지를 나타낸 것이다. 상기 도 9를 참조하면, 전체적으로 계면중합 및 ETS-4의 혼입 이후에 평균 거칠기(average roughness)가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라, 상기 비교예 3(ETS-4-PT) 및 실시예 1(PD-ETS-PT)은 동일한 ETS-4 혼입(incorporation) 조건임에도 불구하고 상기 실시예 1(PD-ETS-PT)이 더 높은 거칠기를 나타내고 있는데 이를 통해 실시예 1(PD-ETS-PT)이 응집 없이 표면에 잘 퍼져있음을 알 수 있으며, 이는 앞선 SEM 이미지에서 나타난 결과와 일치하였다.

[0105] 또한, 계면중합 전후의 분리막 표면의 표면 계면 에너지를 계산하였고, 그 결과는 표 3에 나타내었다.

표 3

구분	Rq (nm)	Ra (nm)	Rmax (nm)	접촉각 (°)	상대 표면적 (Δ)	-ΔGSL (mJ/m ²)
비교예 1 (PES 중공사막)	10.5	8.6	64.4	61.6±2.2	1.01	106.6
비교예 2 (PT)	18.1	12.7	143	48.2±1.2	1.05	118.5
비교예 3 (ETS-4-PT)	23.1	16.8	196	35.1±1.0	1.07	128.0
실시예 1 (PD-ETS-PT)	26.1	19.3	256	33.6±1.3	1.08	128.2
Ra = 평균 거칠기, Rmax = 최대 거칠기, Rq = 평균 제곱근 거칠기, -ΔGSL = 고체-액체 계면 자유 에너지						

[0106]

[0107] 상기 표 3을 참조하면, 상기 비교예 1의 경우 106.6 mJ/m²에서 계면 중합 후 상기 비교예 2와 같이 118.5 mJ/m²으로 더 높은 표면 계면 에너지를 나타나는 것을 확인하였고, 이후 ETS-4의 추가적인 혼입에 따라 PT보다 더 높은 128.2 mJ/m² 값을 상기 실시예 1(PD-ETS-PT)에서 나타내었다. 이러한 평균 표면 거칠기 및 계면에너지의 증가는 분리막의 표면적을 증가시켜 기체 투과성을 증가시키는데 기여할 수 있음을 알 수 있었다.

[0108] 실험예 4: 중공사 복합막의 가스분리 성능 분석

[0109] 상기 실시예 1 및 비교예 2, 3에서 제조된 PD-ETS-4, PT 및 ETS-PT에 대하여 CO₂ 및 H₂, N₂, CH₄ 등의 다양한

기체에 대한 투과실험을 분석하였으며, 그 결과는 도 10에 나타내었다.

[0110] 제조된 중공사 복합막의 기체 분리 실험을 위해 모듈을 제작하였으며 제작된 모듈의 운전 조건은 표 4와 같다. 실험은 운전압력 0.1 내지 2.0 bar에서 압력을 변화시키면서 실험이 실시되었고, 이때 운전온도는 25 ℃로 오븐 내부의 공기 순환으로 유지시켰다. 중공사 복합막 모듈에서 투과된 기체는 버블 유량계(bubble flow meter)(Holiba VP-1)를 이용하여 측정을 하였으며, 투과된 가스는 다음의 수학적 1을 이용하여 투과도를 계산하였다.

[0111] [수학적 1]

$$P = \frac{Q_p}{A \cdot \Delta P}$$

[0112] 여기서, Q_p 는 분리막을 통하여 투과되는 기체의 유속(permeate flow rate)이며, ΔP 는 분리막에서의 압력 차, A 는 분리막의 유효단면적을 가리킨다. 투과 단위(Permeance unit)는 SI 시스템에서 $\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 또는 $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \text{ cmHg sec})$ 으로 표현된다. 그러나 여기서 P 는 gas permeation units (GPU), 즉 $1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \text{ cmHg sec})$ 로 더 널리 사용되고 있다. 투과된 단일기체의 이상선택도(ideal selectivity)는 다음의 수학적 2와 같이 계산하였다.

[0114] [수학적 2]

$$\alpha_{i,j} = p_i / p_j$$

표 4

실험조건	
작동압력	0.1 내지 2.0 bar
작동온도	25 ℃
가스 조성	H ₂ , CO ₂ , N ₂ , CH ₄ 99.99%

[0116] 도 10은 상기 비교예 2, 3 및 실시예 1에서 제조된 PT, ETS-PT 및 PD-ETS-4에 대하여 작동압력(0.2 내지 2.0 bar)에 따른 CO₂ 가스 투과성(a), 작동 압력에 따른 N₂ 가스 투과성(b), 가스 운동 직경의 함수로서 다양한 가스(H₂, CO₂, N₂, CH₄)의 투과성(c), 작동 압력에 따른 CO₂/N₂ 이상 기체 선택성(d), 다양한 이상기체 선택성(e) 및 H₂ 투과성에 따른 H₂/CO₂ 선택성(f)을 분석한 결과 그래프들이다.

[0118] 상기 도 10의 (a) 및 (b)를 참조하면, 각 막들은 25 ℃의 건조 상태에서 0.25 내지 2.0 bar범위의 운전압력 변화에 따른 CO₂와 N₂의 투과특성을 관찰한 결과, 운전압력이 증가함에 따라 N₂의 투과도는 압력의 증가에 따른 확산도의 증가에 의해 약간 증가하나, CO₂의 경우는 반대되는 촉진 수송적(facilitated transport)인 투과경향을 나타내었다. 즉, 상기 도 10의 (d)에서 확인할 수 있듯이 PD-ETS-PT 분리막은 낮은 압력(0.25 bar)에서 ~17 GPU로 가장 높은 CO₂ 투과도 및 ~34의 CO₂/N₂ 선택도의 결과를 나타내었다. 이러한 촉진 수송적(facilitated transport)인 특성은 중공사 복합막 제조에 사용된 PEI와 PDA로부터 그 이유를 찾을 수 있다.

[0119] 즉, PEI는 2개의 메틸렌 스페이서(methylene spacers)로 구성된 반복단위를 갖는 중합체로 CO₂ 분자에 강한 친화성을 갖는 다량의 1차, 2차 및 3차 아민기들을 가지며, PD도 다수의 1차 및 2차 아민기들을 가지고 있어 이러한 2차 및 3차 아민은 건식상태에서 CO₂와 각각 하기 반응식 1, 2과 같이 반응할 수 있다. 즉, 2차 아민의 상호작용은 양성 이온(Zwitterion)형성에 의한 메커니즘을 따르며, 3차 아민은 CO₂상호작용을 위해 양성 이온 탈양성자화(zwitterion deprotonation)를 따르지 않고, 정전기 인력 및 반데르발스힘 메커니즘을 따를 수 있다.

[0120] [반응식 1] 2차 아민 반응

- [0121] 1 단계 : $R_2NH + CO_2 \leftrightarrow R_2NH + COO^-$
- [0122] 2 단계 : $R_2NH^+ COO^- + R_2NH \leftrightarrow R_2N COO^- + : R_2NH^+$
- [0123] [반응식 2] 2차 아민 반응
- [0124] 1 단계 : $R_3N + CO_2 \leftrightarrow R_3N^+COO^-$
- [0125] 2 단계 : $R_3NH^+ COO^- + R_3N \leftrightarrow R_2N COO^- + : R_4N$
- [0126] 이러한 아민 작용기는 CO_2 용해도 증가에 따른 좋은 운반체가 될 수 있고, 가역적 반응을 통하여 CO_2 의 촉진수송 메커니즘을 통해 더 높은 투과도 및 선택도를 얻을 수 있다. 그러나 운전압력의 증가는 CO_2 운반체의 흡착 용량의 포화를 초래하여 1.5 bar의 운전압력 지점에서는 통상적인 투과경향을 나타냄을 의미한다.
- [0127] 특히 다른 분리막과 비교하여 상기 실시예 1(PD-ETS-PT)의 분리막이 높은 투과도를 나타내는 이유는 분리막의 분리메커니즘 중 용해 확산 모델로 설명할 수 있다. 특히 분리막은 친수성, 두께 및 가교밀도 및 투과경로에 따라 투과도가 결정될 수 있는데, CO_2 의 경우 응축성 기체이기 때문에 용해도의 영향을 받을 수 있다. 앞서 FE-SEM을 통한 분리막의 두께와 접촉각을 통한 분리막 표면의 친수성 변화, 및 표면 계면 에너지 계산결과에서도 상기 실시예 1(PD-ETS-PT)은 다른 분리막과 비교하여 명확한 차이를 나타내었고, 이를 통하여 계면중합 및 ETS-4의 첨가는 중공사 복합막 제조 시 용해도를 증가시켜 CO_2 투과도 향상에 긍정적인 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.
- [0128] 한편, N_2 투과도 결과의 경우 비교예 2(PT), 비교예 3(ETS-PT), 실시예 1(PD-ETS-PT)의 순서로 분리막 종류에 따라 투과도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 상기 비교예 2(PT)의 경우 계면중합(IP)법을 이용하여 TFN 제조 시 ETS-4의 첨가에 따라 운전압력 1.0 bar에서 N_2 투과도가 약 1.4에서 0.5 GPU로 감소한 것을 확인할 수 있었다. 앞서 언급한 것처럼 ETS-4는 약 3~4 Å의 포어크기를 가지고 있으며, 이에 운동 직경과 충돌 직경이 상대적으로 큰 N_2 (3.64 Å, 3.8 Å)의 경우는 기체의 확산도에서 차이를 나타내기 때문에 상대적으로 투과가 효과적으로 제한되며, 이러한 특징은 상기 도 10의 (c)의 수소 투과도에서 명확하게 나타내었다.
- [0129] 상기 도 10의 (c)를 참조하면, 운전압력 2 bar 기준에서 H_2 , CO_2 , N_2 , CH_4 단일기체(single gas)의 투과도를 나타내며, 투과실험 결과 ETS-4보다 기공크기가 더 작은 H_2 (2.89 Å)의 경우 약 50~60 GPU로 높은 투과 경향을 나타냄을 확인하였다.
- [0130] PD를 ETS-4에 캡슐화하지 않은 상기 비교예 3(ETS-PT)와 PD를 캡슐화한 상기 실시예 1(PD-ETS-PT)의 기체투과성을 비교해보면, 운전압력 2 bar 기준에서 상기 비교예 3(ETS-PT) 보다 상기 실시예 1(PD-ETS-PT)의 경우 약 5 GPU정도 낮은 H_2 투과도를 나타내었고, N_2 투과도를 기준으로 각각 0.86와 0.6 GPU로 상기 실시예 1(PD-ETS-PT)이 더 낮은 투과도를 나타낸 것을 알 수 있었다. 이는 PD를 이용한 ETS-4의 캡슐화 효과에 기인하며 다음과 같이 설명이 가능하다. 앞서 언급한 것과 같이 MMM은 ETS-4와 같은 무기물이 고분자 분리막 사이에서의 결함(defect) 또는 핀홀(pin-hole)이 아닌 무기물질로만 통과할 때 기체분자가 이상적인 투과도와 선택도를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.
- [0131] 이에 따라 다양한 유무기 물질과 강한 공유 및 비공유 결합의 형성을 가능하게 하는 폴리도파민(PD)이 ETS-4 및 계면중합으로 형성된 폴리아미드 사이에서 무기물질의 응집 효과를 낮춰 분리막 내에서의 분산과 나노 다공성 특성을 이어갈 수 있었다. 또한 계면중합으로 생성된 폴리아미드층과 ETS-4 입자 사이에서 응집력을 향상시킴으로 인하여 기체 분자가 무기물질을 우회(bypass)하는 것이 아니라 ETS-4 내부를 이동경로로 이용하게 되는 것을 확인하였다. 그 결과 ETS-4에 PD를 캡슐화하지 않은 상기 비교예 3(ETS-PT)과 비교하여 상기 실시예 1(PD-ETS-PT)의 경우 투과도 측면에서는 약간의 손실이 있지만 선택도는 향상된 결과를 얻을 수 있었다(도 10의 c 및 e).
- [0132] 상기 도 10의 (f)는 이러한 투과실험 결과를 바탕으로 대표적인 기체분리 고분자인 PIMs, TR, polybenzimidazole(PBI) 등의 고분자 분리막 및 MOF와 ZIF를 포함한 MMM등의 H_2/CO_2 투과도-선택도를 GPU유닛으로 비교한 결과이다. PIM 분리막의 경우 약 650 내지 7800 GPU으로 매우 높은 투과도와 약 2정도의 H_2/CO_2 선택

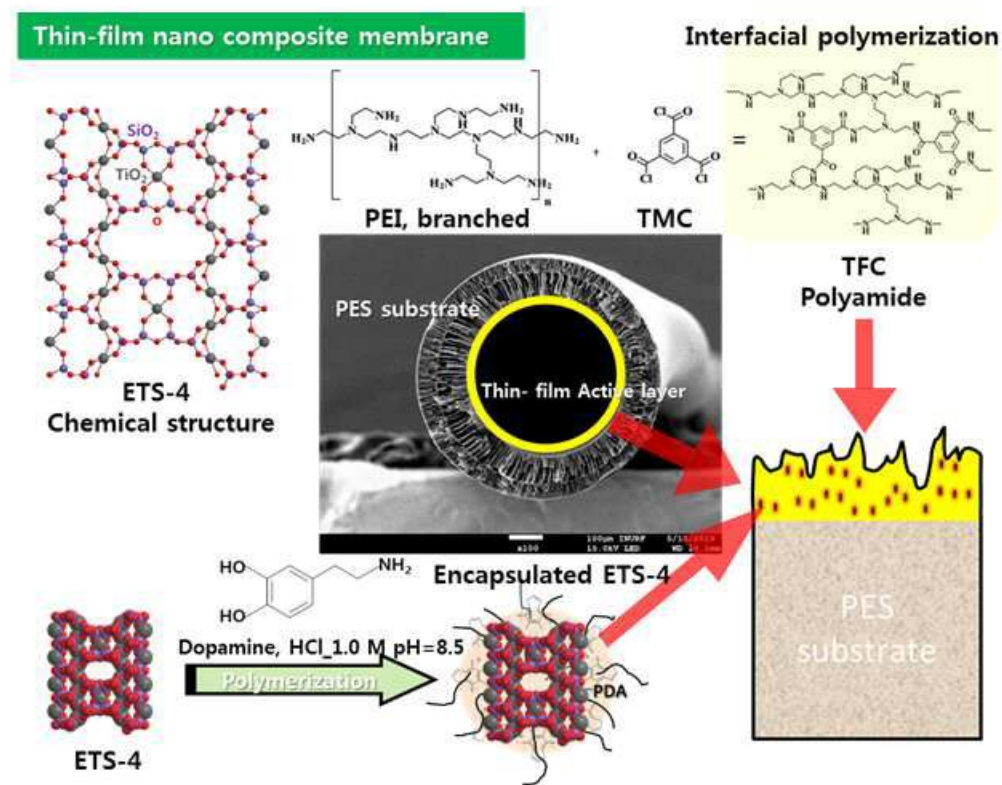
도 경향을 나타내고 있고, TR막은 20~6000 GPU, H_2/CO_2 0.6~8.5 를 보여주었다. 또한 MMM base 분리막인 MOF와 ZIP의 경우 각각 1500와 7031 GPU, 그리고 각각 20과 18.4 H_2/CO_2 의 선택도 경향을 나타내었다. 또한 상기 ETS-4를 이용한 중공사막은 약 60 GPU의 상대적으로 낮은 선택도를 나타내고 있지만, H_2/CO_2 선택도는 13의 높은 결과를 나타내고 있으며, 향후 분자체(molecular sieving)에 의한 MMM 분리막으로의 적용 가능성을 나타내었다.

[0133] 이상과 같이, 본 발명에서는 ETS-4 나노입자의 기체 투과성을 확인하였으며, ETS-4 합성과 폴리도파민을 이용하여 ETS-4의 캡슐화를 실시하였고, 합성된 ETS-4는 PES 중공사막 상에서 PEI와 TMC를 이용하여 중공사 복합막을 제조하였다.

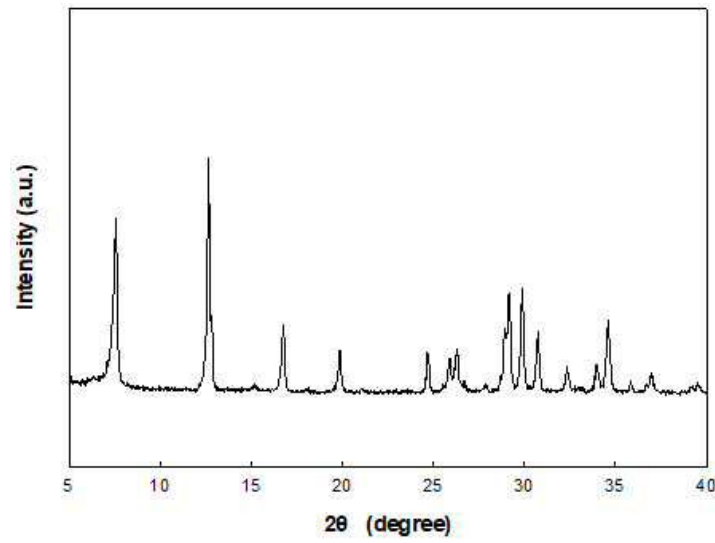
[0134] 합성된 ETS-4는 XRD, SEM, EDX 및 TEM을 통하여 물리적 및 화학적 구조를 확인하였고, TFN의 경우 SEM, FT-IR 및 XPS를 통하여 ETS-4의 혼입여부를 확인하였다. 또한 중공사 복합막을 이용하여 다양한 기체의 투과성을 확인하였고, PEI 및 PD에 의해 CO_2 분리 시 촉진 수송적 투과성을 나타내었다. 또한 ETS-4가 가지고 있는 구조적 특징(pore size)에 의한 기체분자의 운동 직경의 크기에 따른 분자체 효과를 확인할 수 있었다. 그 결과 최대 단일기체 수소투과도가 약 80 GPU이었고, H_2/CO_2 이상기체 선택도(ideal gas selectivity)가 13인 결과를 확인하였다. 이를 통해, ETS-4가 갖는 구조적 특징에 의해 운동 직경에 따른 기체분리를 위한 유망한 무기물질이며, 다양한 분야에 적용될 수 있음을 알 수 있었다.

도면

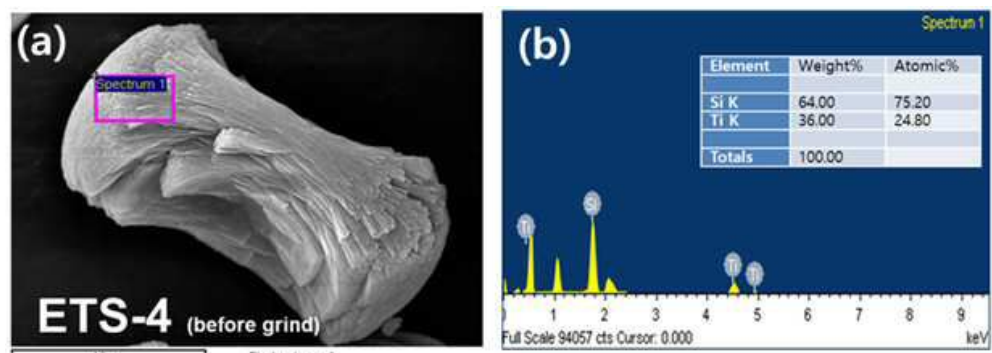
도면1



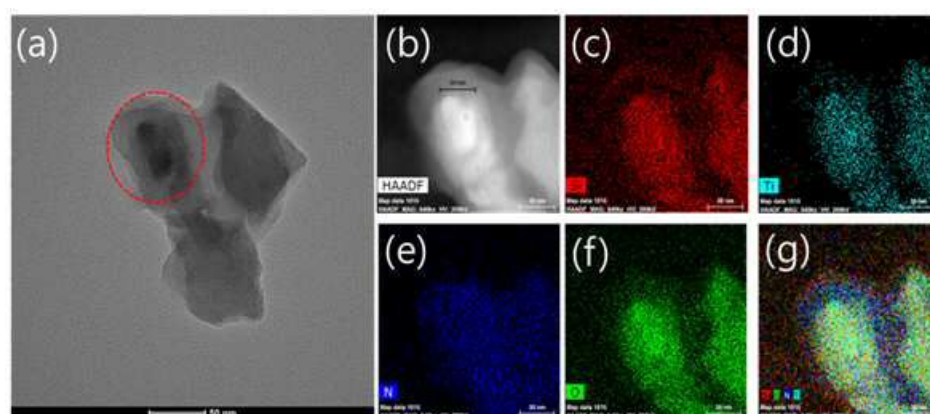
도면2



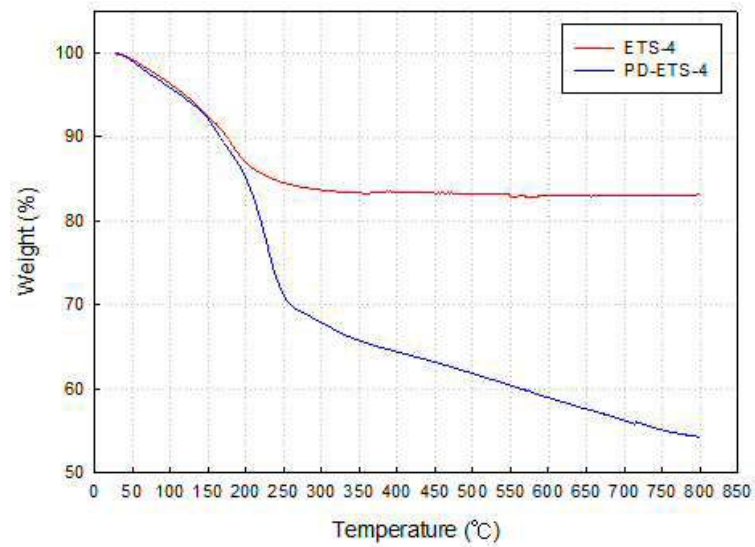
도면3



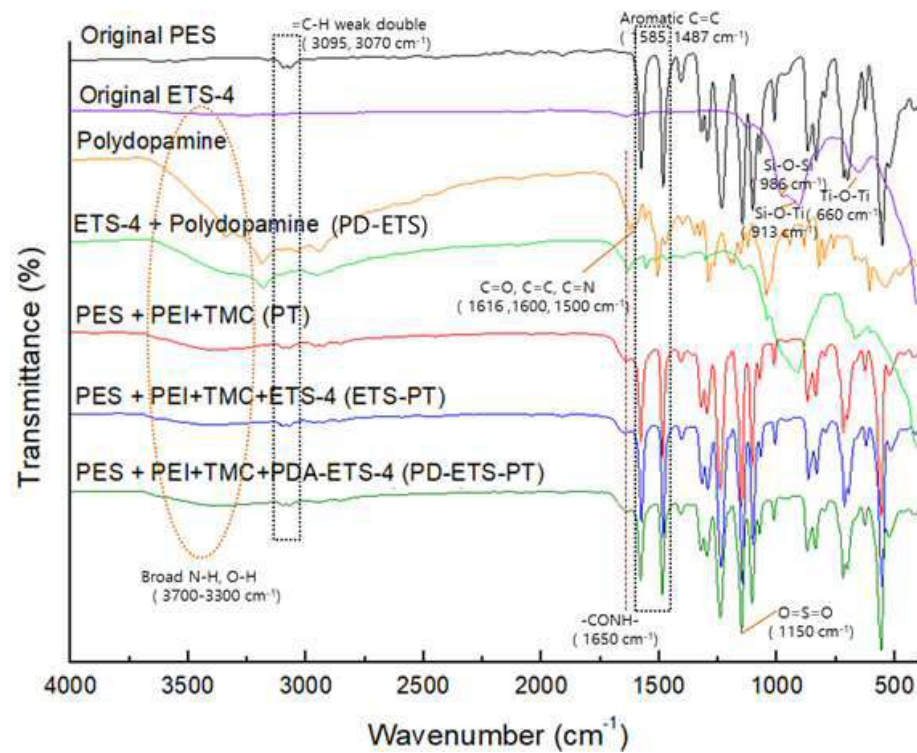
도면4



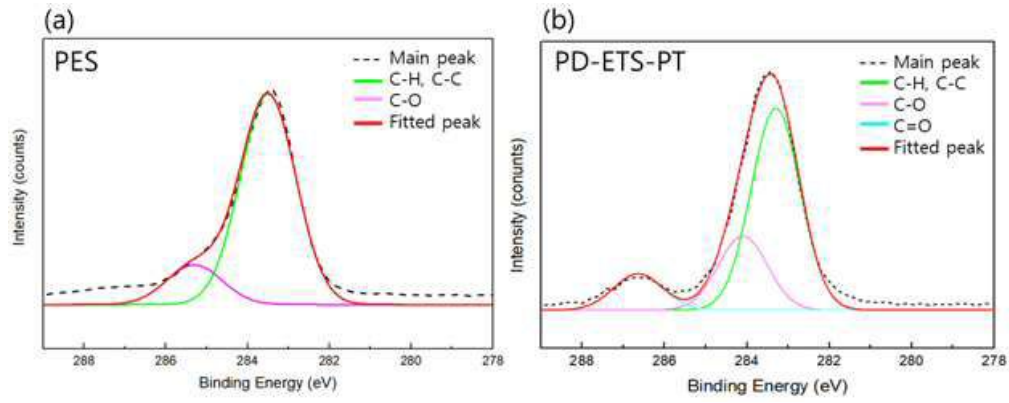
도면5



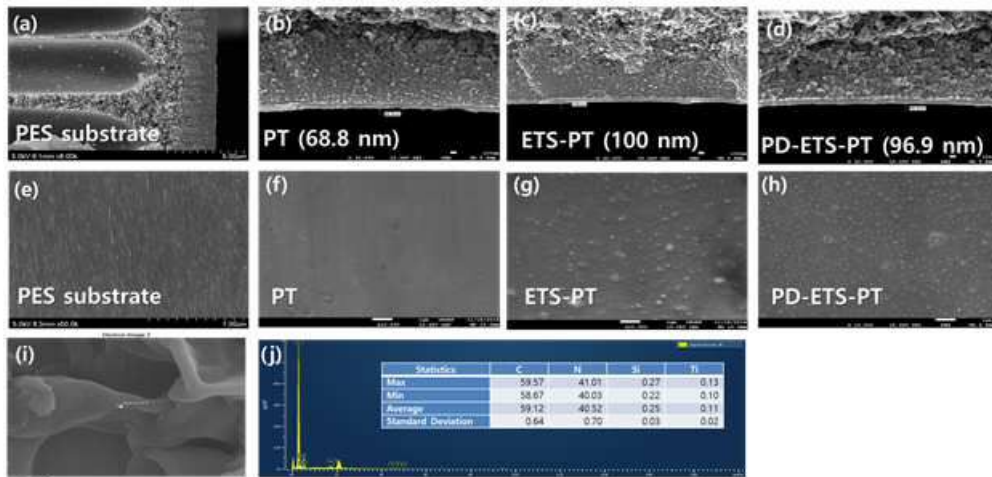
도면6



도면7



도면8



도면9



도면10

