



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0147923
(43) 공개일자 2022년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/10 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/08 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)
B01D 71/68 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 69/10 (2022.08)
B01D 53/228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0055054

(22) 출원일자 2021년04월28일

심사청구일자 2021년04월28일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

김태현

인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203동 1101호

최옥

인천광역시 남동구 호구포로 803, 2202동 201호

(74) 대리인

차준용

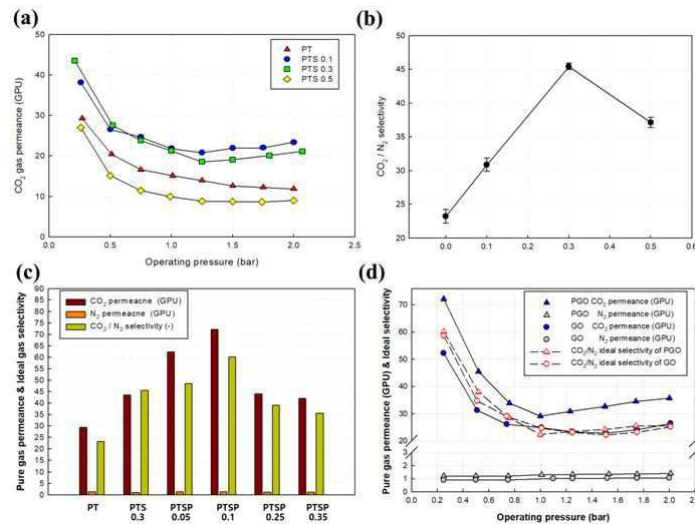
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 박막 나노 복합체 분리막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 높은 투과도와 선택도를 확보하기 위하여 Interfacial polymerization 법을 이용하여 TFN membrane을 제조하였다. 계면중합(interfacial polymerization) 시에 지지체(support)와 코팅 용액 간의 친화성을 증대하고 CO₂ 용해도를 높이고자 poly(ethylene glycol) (PEG) 과 Dopamine(DOPA)을 혼입하여 방사를 진행하였다. 또한, 방사된 지지체 표면에 폴리에틸렌이민(polyethylenimine, PEI)와 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride (TMC) 그리고 sodium dodecyl sulfate (SDS)를 이용하여 계면중합을 진행하였으며, 특히 계면활성제로 사용된 SDS의 첨가에 의한 복합막의 구조 및 기체 투과의 특성에 대한 연구를 진행하였다. 또한, 나노물질로서 porous graphene oxide (PGO)를 함유한 TFN composite hollow fiber membrane을 제조하여 다양한 특성 분석을 진행하였으며, 73 GPU의 CO₂ 투과도(permeance)와 60의 CO₂/N₂ 선택도의 우수한 결과를 도출하였다.

대표도 - 도9



(52) CPC특허분류

B01D 67/0006 (2013.01)

B01D 67/0088 (2022.08)

B01D 69/087 (2022.08)

B01D 69/12 (2022.08)

B01D 71/021 (2022.08)

B01D 71/68 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345315677
과제번호	2017R1A6A1A06015181
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

중공사막 지지체; 및

상기 중공사막 지지체 상에 계면 중합에 의해 형성된 코팅층;을 포함하며,

상기 중공사막 지지체는 친수성 지지체이고, 상기 계면 중합에 의해 형성된 코팅층은 다공성 그래핀 산화물 (PGO)을 포함하는

박막 나노 복합체 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중공사막 지지체는 폴리에테르술폰(Poly(ether sulfone), PES) 지지체 및 폴리에틸렌글리콜 (Poly(ethylene glycol), PEG)과 도파민(Dopamine, DOPA)를 포함하여 방사한 친수성 지지체인 박막 나노 복합체 분리막.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 도파민(Dopamine, DOPA)은 0.005 내지 0.1 wt% 함량으로 포함되는 것을 특징으로 하는 박막 나노 복합체 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 중공사막 지지체 상에 계면 중합에 의해 형성된 코팅층은 폴리에틸렌이민(Polyethylenimine, PEI)와 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride (TMC) 간의 반응에 의한 계면 중합에 의해 형성된 것을 특징으로 하는 박막 나노 복합체 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 중공사막 지지체 상에 계면 중합에 의해 형성된 코팅층은 SDS (Sodium Dodecyl Sulfate)를 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 나노 복합체 분리막.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) 함량은 0.1 wt% 이상 0.5 wt% 미만인 것을 특징으로 하는 박막 나노 복합체 분리막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 코팅층은 0.05 wt% 내지 0.35 wt% 함량의 다공성 그래핀 산화물(PGO)을 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 나노 복합체 분리막.

청구항 8

폴리에테르술폰(Poly(ether sulfone), PES) 지지체 및 폴리에틸렌글리콜(Poly(ethylene glycol), PEG)과 도파민(Dopamine, DOPA)를 혼합하여 방사함으로써, 중공사막 지지체를 마련하는 단계; 및

상기 중공사막 지지체 상에 계면 중합에 의해 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 중공사막 지지체는 친수성 지지체이고, 상기 계면 중합에 의해 형성된 코팅층은 다공성 그래핀 산화물(PGO)을 포함하는

박막 나노 복합체 분리막 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 계면 중합은 폴리에틸렌이민(Polyethylenimine, PEI)와 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride (TMC) 간의 반응에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 박막 나노 복합체 분리막 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 계면 중합은 SDS (Sodium Dodecyl Sulfate)를 포함하여 수행되는 것을 특징으로 하는 박막 나노 복합체 분리막 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) 함량은 0.1 wt% 이상 0.5 wt% 미만인 것을 특징으로 하는 박막 나노 복합체 분리막 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 코팅층은 0.05 wt% 내지 0.35 wt% 함량의 다공성 그래핀 산화물(PGO)을 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 나노 복합체 분리막 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 도파민(Dopamine, DOPA)은 0.005 내지 0.1 wt% 함량으로 포함되는 것을 특징으로 하는 박막 나노 복합체 분리막 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 계면중합에 의해 형성된 박막 나노 복합체 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] COVID-19 pandemic 여파로 경제 활동이 제한되면서 감소 추세에 있었던 전 세계 이산화탄소의 배출량이 다시 증가할 조짐을 보이고 있다. 세계 온실가스 배출량은 각국의 봉쇄 기간 동안 최대 1/4 수준으로 줄었고 전세계적으로도 2019년 대비 약 17% 감소하였으나 이러한 배출량 회복세는 빠르게 증가하는 것으로 나타났다.

[0003] 인간 활동에 의해 발생한 온실가스의 증가는 지구온난화를 가중시켜 환경 및 인류의 건강에 광범위한 영향을 미친다. 전세계는 교토의정서, 파리협정 등의 기후협약을 통한 온실가스 저감을 위한 노력을 진행 중에 있으며 최근에는 2050 탄소중립 (Net-zero 2050)을 선언하며 특히 에너지 분야에서의 감축을 계획하고 있다.

[0004] 다양한 온실가스 (CH_4 , N_2O , HFCs, SF_6 등) 중 CO_2 의 경우 온실가스의 대부분을 차지하고 있으며 대기중의 CO_2 농

도는 2019년 기준 409.8 ppm를 기록하며 지속적으로 증가하고 있다. 다양한 CO₂ 배출원 중 에너지 관련 발전부분의 CO₂ 배출량은 전체의 60%를 차지하고 있으며 특히 화석연료로부터 배출되는 CO₂ 양은 2020년 기준 30.6 Gt 정도로 예측되고 있다.

[0005] 에너지 사용량의 저감과 함께 CO₂의 포집 및 저장(capture and storage)에 대한 관심도 커지고 있으며 특히 최적화된 분리공정(separation process)의 개발이 더욱 중요해지고 있다. 화석연료를 사용하는 공정에서 CO₂의 포집 기술은 크게 순 산소 연소(oxy-fuel combustion), 연소 후 포집(post-combustion), 연소 전 포집(pre-combustion) 등의 3가지로 나눌 수 있다.

[0006] 이러한 CO₂ 포집기술에 적용할 수 있는 방법에는 활성탄, zeolite, molecular sieve 등의 고정 흡착제(Adsorption)를 사용하여 혼합가스로부터 CO₂의 선택적인 흡착법 (adsorption process) 과 습식 흡수제(wet-type absorption process)를 통한 흡수법(absorption process), 그리고 연소 배가스(flue gas)를 저온에서 액화시키는 심냉법 (cryogenic distillation) 그리고 막분리법(membrane-based separation process) 등이 대표적으로 알려져 있다.

[0007] 그 중 분리막 공정(membrane process)은 다른 분리, 정제 기술(separation and purification process) 과 비교하여 높은 에너지 효율 및 단순한 운전방법 그리고 신뢰성 등의 장점 등을 갖고 있어 지난 30년 동안 CO₂ 뿐만 아니라 CH₄, SF₆ 등의 온실가스 분리에 적용되어 왔다. 특히 여러 분리막 공정 중에서도 중공사막(hollow fiber membrane)은 평막(flat sheet membrane)과 tubular membrane과 비교하여 높은 packing density와 낮은 모듈 제작 비용 그리고 손쉬운 조작 등으로 인해서 실제 분리 공정에 널리 활용되고 있다.

[0008] 이러한 분리막 공정은 더 낮은 에너지의 소비와 공정 비용 감소를 위하여 높은 투과도(permeability)와 선택도(selectivity)를 필요로 한다. Solution-diffusion을 기반으로 하는 분리막 공정에서 이러한 투과선택도(permeability)를 높이는 방법 중 하나로 계면중합(interfacial polymerization(IP))법이 최근 활용되고 있으며, IP법은 amine-based monomer 와 chloride-based monomer간의 축합(polycondensation)반응에 의해 계면(interface)에서 polyamide 층의 thin-film 형태를 형성하며 이를 응용한 TFC composite membranes (TFC)이 대표적이다.

[0009] 이러한 IP법은 중합의 단순성, 모노머의 다양성 뿐만 아니라 균일하게 패킹된 thin film layer가 높은 선택도(high selectivity) 등의 특성을 가지고 있음과 동시에 amine-based monomer 사용에 의해 CO₂ 와 반응하여 촉진수송(facilitated transport) 투과 메커니즘의 특성도 나타나게 된다.

[0010] CO₂ 분리를 위하여 3,3'-diamino-N-methyldipropylamine, trimethylene tetramine, sodium 3,5-diaminobenzoate, diethylene glycol bis(3-aminopropyl) ether, polyetheramine, 5,5',6,6'-tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindane, polyethylenimine 등 다양한 수용성 모노머(aqueous monomer) 들을 사용하여 thin-film composite membranes (TFC)가 개발되었다.

[0011] 또한 투과도 및 선택도의 향상을 위해 다양한 무기 물질을 혼합한 Mixed Matrix Membranes (MMMs) 형태의 thin film nanocomposite (TFN) membrane 또한 활발하게 개발되고 있으며 대표적으로 IP를 통한 TFN membrane으로는 기체 분리 분야에서는 CO₂ 분리를 위한 MOFs (UiO66-NH₂), H₂ 분리를 위한 ZIP-8 등이 연구되고 있고, water vapor 분리 분야로는 GO-TiO₂, Fe₃O₄ 등이, 그리고 osmosis 공정에서는 CNT, ZIP-8 등이 MMM 소재로 최근에 활발하게 연구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2020-0017682호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 구체적인 목적은 아래와 같다.
- [0014] 본 발명은 계면중합을 통한 TFN 중공사막의 제조를 위하여 투과도 및 선택도 향상에 최적화된 지지체의 개발 및 더 나아가 다공성 그래핀 옥사이드(porous graphene oxide, PGO)를 활용한 mixed matrix membrane에 관한 것이다.
- [0015] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면 계면 중합을 위해 중공사막(hollow fiber membrane) 지지체(substrate) 제조 시 polydopamine(PDA)과 poly(ethylene glycol) (PEG)을 첨가하여 방사를 진행하였다.
- [0017] 이를 통해 지지체(substrate)의 기공 형성 및 친수성을 향상시켜 투과되는 flux 및 계면중합 시 생성되는 폴리아미드(polyamide)층과 폴리에테르술폰(polyethersulfone, PES) 지지체(substrate)의 결합력을 증가시키고자 하였다.
- [0018] 제조된 중공사막 지지체(hollow fiber membrane substrate)는 이후 다공성 그래핀 옥사이드(porous graphene oxide, PGO)을 첨가제로 사용하여 계면중합(interfacial polymerization)법을 이용하여 TFN 중공사(hollow fiber)를 제조하였다. 다양한 무기물질(inorganic materials) 중 graphene oxide(GO)는 2차원(two-dimensional) 평면구조의 단일층을 갖고 있으며 기계적 강도 및 열적으로도 우수한 성질을 가지고 있다. 특히, 다공성 그래핀 옥사이드(porous graphene oxide, PGO)의 경우 고유의 다공성 구조에 의해 적층된(layered) 나노시트(nano-sheet) 사이에서 형성된 채널에 의한 높은 투과 특성을 나타내어 최근 첨가제로 활발히 활용되고 있다.
- [0019] 따라서, 이러한 PGO를 중공사막의 계면중합 시에 첨가함으로써 박막 내부에서 GO의 적층을 유도하고 또한 GO가 가지고 있는 산소-함유 작용기(oxygen-containing functional group)과 함께 다공성 그래핀 옥사이드의 구조적 특징을 이용하여 투과도 및 선택도 측면에서의 향상을 기대하였다.
- [0020] 제조된 PGO-TFN 복합 중공사막(composite hollow fiber membrane)의 화학적 및 물리적인 특성을 분석하였으며, 추가적으로 이산화탄소, 질소 등의 기체투과 특성에 대한 고찰을 진행하였다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예 따른 박막 나노 복합체 분리막은 중공사막 지지체; 및 상기 중공사막 지지체 상에 계면 중합에 의해 형성된 코팅층;을 포함하며, 상기 중공사막 지지체는 친수성 지지체이고, 상기 계면 중합에 의해 형성된 코팅층은 다공성 그래핀 산화물(PGO)을 포함한다.
- [0022] 상기 중공사막 지지체는 폴리에테르술폰(Poly(ether sulfone), PES) 지지체 및 폴리에틸렌글리콜(Poly(ethylene glycol), PEG)과 도파민(Dopamine, DOPA)를 포함하여 방사한 친수성 지지체일 수 있다.
- [0023] 상기 도파민(Dopamine, DOPA)은 0.005 내지 0.1 wt% 함량으로 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 상기 중공사막 지지체 상에 계면 중합에 의해 형성된 코팅층은 폴리에틸렌이민(Polyethylenimine, PEI)와 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride (TMC) 간의 반응에 의한 계면 중합에 의해 형성된 것을 특징으로 한다.
- [0025] 상기 중공사막 지지체 상에 계면 중합에 의해 형성된 코팅층은 SDS (Sodium Dodecyl Sulfate)를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 상기 SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) 함량은 0.1 wt% 이상 0.5 wt% 미만인 것을 특징으로 한다.
- [0027] 상기 코팅층은 0.05 wt% 내지 0.35 wt% 함량의 다공성 그래핀 산화물(PGO)을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 본 발명의 다른 실시예에 따른 박막 나노 복합체 분리막 제조방법은 폴리에테르술폰(Poly(ether sulfone), PES) 지지체 및 폴리에틸렌글리콜(Poly(ethylene glycol), PEG)과 도파민(Dopamine, DOPA)를 혼합하여 방사함으로써, 중공사막 지지체를 마련하는 단계; 및 상기 중공사막 지지체 상에 계면 중합에 의해 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 중공사막 지지체는 친수성 지지체이고, 상기 계면 중합에 의해 형성된 코팅층은 다공성 그래핀 산화물(PGO)을 포함한다.
- [0029] 상기 계면 중합은 폴리에틸렌이민(Polyethylenimine, PEI)와 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride (TMC) 간

의 반응에 의해 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0030] 상기 계면 중합은 SDS (Sodium Dodecyl Sulfate)를 포함하여 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0031] 상기 SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) 함량은 0.1 wt% 이상 0.5 wt% 미만인 것을 특징으로 한다.

[0032] 상기 코팅층은 0.05 wt% 내지 0.35 wt% 함량의 다공성 그래핀 산화물(PGO)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0033] 상기 도파민(Dopamine, DOPA)은 0.005 내지 0.1 wt% 함량으로 포함되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 일 실시형태에 따른 친수성 중공사막의 지지체를 포함하는 박막 나노 복합체 분리막을 이용한 결과, 이전 실험 결과와 비교하여 약 7배 향상된 CO₂투과 선택도를 나타냄으로서 분리막 지지체의 중요성을 확인하였다.

[0035] 추가적으로 도데실 황산 나트륨(sodium dodecyl sulfate, SDS)를 계면활성제로 사용하여 코팅된 코팅층의 표면 계면 에너지(surface interfacial energy) 변화 및 두께의 변화에 따른 기체 투과도의 증가를 유도하였고, SDS 농도를 최적화하였다.

[0036] 또한 다공성 그래핀 옥사이드(porous graphene oxide, PGO)를 합성하여 TFN 복합 중공사막(composite hollow fiber membrane)의 첨가제로 사용하였다.

[0037] CO₂와 N₂ 단일 기체(pure gas) 투과(permeability) 실험을 통하여 일반 GO나노입자와 비교하여 약 66% 투과도가 향상된 73 GPU의 CO₂ 투과도(permeance)와 60의 CO₂/N₂ 선택도의 우수한 결과를 도출하였다.

[0038] 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

[0039] 도 1은 PGO 나노입자 분석의 특성 ((a) GO의 TEM 이미지(합성 전), (b) PGO의 TEM 이미지(합성 후), (c) GO와 PGO의 BET 분석 결과, (d) XRD 분석 결과, (e) GO와 PGO의 FT-IR 분석, GO와 PGO의 라만 스펙트럼 분석 결과)이다.

도 2는 친수성 중공사막의 FE-SEM 및 접촉각 이미지 ((a) HFM 기질 단면 이미지(2.0K), (b) HFM 기질 표면 이미지(2.0K), (c) HFM 접촉각 이미지)이다.

도 3은 도파민 농도가 접촉각 변화에 미치는 영향을 나타낸 그래프이다.

도 4는 TFN 복합 중공사막의 FE-SEM 이미지 ((a) PT 표면 이미지(2.0K), (b) PTS-0.1 표면 이미지(2.0K), (c) PTS-3.0 표면 이미지(2.0K), (d) PTS-0.5 표면 이미지(2.0K), (e) PT 단면 이미지(3.0K), (f) PTS-0.1 단면 이미지(3.0K), (g) PTS-3.0 단면 이미지(3.0K), (h) PTS-0.5 단면 이미지(3.0K), (i) PTSP-0.05 표면 이미지(2.0K), (j) PTSP-0.1 표면 이미지(2.0K) (k) PTSP-0.25 표면 이미지(2.0K), (l) PTSP-0.35 표면 이미지(2.0K), (m) PTSP-0.05 단면 이미지(3.0K), (n) PTSP-0.1 단면 이미지(3.0K) (o) PTSP-0.25 단면 이미지(3.0K), (p) PTSP-0.35 단면 이미지(3.0K))이다.

도 5는 원자힘현미경(Atomic Force Microscopy, AFM)을 통한 막 표면의 3차원 이미지이다 ((a) PES 중공사막 기질, (b) PT 표면 이미지, (c) PTS 0.1 표면 이미지, (d) PTS 0.3 표면 이미지, (e) PTS 0.5 표면 이미지).

도 6은 TFN 복합 중공사막의 ATR-FTIR 스펙트럼이다.

도 7은 PTS(a) 및 PTSP(b) 막에 대한 XPS 그래프(C_{1s})이다.

도 8은 PGO-TFN 복합 중공사막의 개략도이다.

도 9는 SDS 농도가 CO₂, N₂ 투과율 및 선택성에 미치는 영향을 나타내는 그래프이다 ((a) CO₂ 투과도에 미치는 조작 압력 및 PT, PTS TFC 중공사막의 영향, (b) PT, PTS TFC 중공사막의 이상적인 선택성, (c) TFN 복합 중공사막 투과성 및 이상적인 선택성) (d) PGO (PTSP 0.1)와 GO TFN 중공사막 사이의 CO₂와 N₂ 투과도 및 이상적인 선택성 비교).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 자료들과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0041] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0042] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분 및 반응 조건을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치 범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.
- [0044] 1. 실험
- [0045] 1.1 폴리(에테르술폰)(poly(ether sulfone)) 중공사막 지지체
- [0046] 박막 나노 복합체(Thin-film nano composite, TFN) 중공사막(hollow fiber membrane)의 방사(Spinning)를 위해 폴리(에테르술폰)(poly(ether sulfone), PES) flakes (Ultrason®E 6020 P, BASF, Germany)와 폴리(에틸렌 글리콜)(poly(ethylene glycol)) (PEG 6000, Sigma-Aldrich, USA), 도파민(dopamine) 및 암모늄 퍼설파이트(ammonium persulfate) (Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다. 혼합된 고분자는 *N*-methyl pyrrolidone (SAMCHUM CHEMICALS, Korea)를 용매(solvent)로 사용하여 아래의 표 1의 조건과 같이 탱크 안에서 60 °C로 3일간 160 rpm으로 교반(agitation)하여 도프 용액(dope solution)을 제조하였다. 교반 후 하루 동안 진공 펌프(vacuum pump)를 사용하여 미세한 기포(bubbles)를 제거 후 방사를 진행하였다. 중공사막(hollow fiber membrane)의 방사는 polymer dope solution을 기어 펌프(gear pump)를 사용하여 spinneret(0.15/0.9)로 이동한 후 내부 응고제(internal coagulant)로 탈이온수(deionized water)(DI water)를 사용하여 HPLC pump (Series pump, Lab alliance, USA)를 통하여 spinneret 으로 이동시켰다. Spinneret 이후의 도프 용액(dope solution)은 일차 응고 베스(primary coagulation bath)에서 상전환(phase inversion)이 일어나고 이차 응고 베스(secondary coagulation bath)에서 세척 후 와인더(winder)에 감기게 된다. 보빈(bobbin)에 감긴 중공사막(hollow fiber membrane)은 잔존 용매 제거를 위해 일주일 동안 40 °C의 흐르는 물에서 세척이 진행되며 이후 methanol 후처리(post-treatment) 공정 이후 상온에서 건조를 진행하였다.

표 1

Composition (wt.%) [↗]	
PES [↗]	19.15 [↗]
NMP [↗]	35.1 [↗]
PEG 6000 [↗]	15.32 [↗]
Dopamine [↗]	0.38 [↗]
Ammonium persulfate [↗]	0.001 wt.% [↗]
Spinning condition [↗]	
Air gap [↗]	0 cm [↗]
Spinneret ID/OD [↗]	0.15/0.9 mm [↗]
Internal coagulant [↗]	D. I water [↗]

[0047]

1.2 다공성 그래핀 산화물 첨가제를 사용한 TFN 복합막의 준비

우선 다공성 그래핀 옥사이드(porous graphene oxide, PGO)는 graphene oxide (GO) 을 사용하여 다음과 같이 합성하였다. 즉, 0.6 g의 GO를 D.I. water 400 mL에 넣고 ultrasonication을 이용하여 분산시킨 후 4 g의 sodium hydroxide (SAMCHUM CHEMICALS, Korea)를 넣어 magnetic stirring으로 한시간 동안 교반하였다. 이후 centrifuge를 사용하여 얻어진 혼합물에 400 mL의 탈이온수(deionized water)(DI water)에 10 mL의 hydrochloric acid (SAMCHUM CHEMICALS, Korea)을 넣은 용액을 첨가하여 1시간 동안 반응을 진행하였다. 이후 탈이온수를 이용하여 pH가 중성이 될 때까지 수차례 세척 후 80 ℃의 진공오븐에서 건조하여 최종적으로 PGO의 합성을 완료하였다.

방사된 중공사막(hollow fiber membrane)과 합성된 PGO를 이용해 계면중합법을 통하여 TFN 타입의 중공사막을 제조하였다. 계면중합에 사용된 수용성 용액(aqueous solution)으로는 아민 기반 모노머(amine-based monomer)인 polyethylenimine (PEI, branched, Sigma-Aldrich, USA)를 sodium dodecyl sulfate (SDS, Sigma-Aldrich, USA)와 PGO의 농도를 변화시키며 탈이온수에서 혼합하여 사용하였다. 그리고 유기 용액(organic solution)으로는 염소 기반 모노머(chloride-based monomer)인 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride(TMC, Sigma-Aldrich, USA)를 n-hexane (99.9%, Duchs, Korea)에서 교반하여 용액상태로 제조하여 사용하였다. 각 제조된 용액은 modulation된 중공사막 내부에 주사기 펌프(syringe pump)를 이용하여 코팅을 진행하였다. 코팅 순서는 혼합된 수용성 용액(aqueous solution)을 1분간 주입 후, 1분 동안 질소 가스 퍼징 그리고 유기 용액(organic solution)을 1분 동안 주입 후 다시 1분 동안 질소 가스 퍼징을 하였다. 이후 1 시간 동안 상온에서 얻어진 polyamide film의 안정화 과정을 거친 후 80 ℃의 오븐에서 10분간 열처리를 실시하였다. 이후 잔존 용매의 제거를 위해 탈이온수를 이용하여 수차례 세척 후 재건조 과정을 거쳐 완성하였다. 계면중합(Interfacial polymerization)의 재현성 확보를 위하여 반응 온도 및 시간 등을 일정하게 유지하며 코팅을 진행하였다. 각 monomer 농도 및 SDS, GO의 비율은 표 2와 같다.

표 2

Entry	Material compositions			PGO concentration relative to PEI (wt.%)
	PEI	TMC	SDS	
	(Molar ratio)	(Molar ratio)	(wt.%)	
PT (PEI-TMC)	2	1	0	0
PTS-0.1 (PEI-TMC-SDS)	2	1	0.1	0
PTS-0.3	2	1	0.3	0
PTS-0.5	2	1	0.5	0
PTSP-0.05 (PEI-TMC-SDS-PGO)	2	1	0.3	0.05
PTSP-0.1	2	1	0.3	0.1
PTSP-0.25	2	1	0.3	0.25
PTSP-0.35	2	1	0.3	0.35

1.3 PGO 및 TFN 중공사막의 특성

방사된 중공사막 지지체(substrate), 합성된 PGO 및 TFN 중공사막(hollow fiber membranes)의 특성 분석은 다음과 같이 진행되었다: X선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, Rigaku SmartLab)를 이용하여 합성된 GO (graphene oxide)와 PGO (porous graphene oxide)의 d-spacing 변화를 분석하였으며 또한, 투과 전자 현미경

(Transmission Electron Microscope, TEM, Talos F200X)을 통한 형태학적 분석과 라만 분광법 (Raman spectroscopy) (Renishaw, inVia Qontor)을 통한 D/G π band gap 측정을 통한 합성 여부를 파악하였다. 마지막으로 PGO 함유에 따른 TFN 복합막의 형태학적 및 화학적 특성의 분석을 위하여 X선 광전자 분광법 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) (PHI 5000 Versaprobe II)와 감쇠 전반사 푸리에 변환 적외선 분광 (attenuated total reflectance Fourier transformed infrared spectroscope, ATR-FTIR) 특성의 분석을 하였다. 전계방출형 주사전자현미경 (Field Emission-Scanning Electron Microscope, FE-SEM) (JEOL/JSM_7800F)을 통하여 중공사막(hollow fiber membranes)의 지지체(substrate)와 TFN의 단편 및 표면 분석이 진행되었고 분리막 표면의 roughness 측정을 위하여 원자힘 현미경 (atomic force microscope, AFM) (Bruker, MULTIMODE-8-AM)을 사용하여 분석을 진행하였다. 마지막으로 제조된 중공사막 표면의 친수성 분석은 접촉각 (contact angle) (Phoenix 300 Plus, SEO)을 이용하여 진행하였다.

[0057] 1.4 가스 (CO₂, N₂) 분리 성능 측정

[0058] PGO-TFN 중공사막(hollow fiber membrane)의 단일 기체 (single gas) 투과도 측정(permeance measurement)은 25 °C로 고정된 공기순환오븐(air circulation oven) 안에서 0.25 - 2.0 bar의 운전압력(operating pressure) 조건 하에서 압력 변화에 따른 투과도를 측정하였다 (표 3). 중공사막 모듈을 통해 투과된 기체는 비버블 플로우 미터(bubble flow meter) (Holiba VP-1)를 이용하여 기체의 볼륨(volume)을 측정하였다. 투과된 기체(CO₂, N₂)는 아래의 식(1)을 사용하여 투과도를 계산하였다.

[0059] 식 (1)

$$P = \frac{Q_P}{A \Delta P}$$

[0060]

[0061] 여기서 Q_p는 분리막 모듈을 통하여 투과되는 기체의 유속(permeate flow rate)을 나타내며, ΔP 는 분리막에서의 압력 차 (gas pressure difference across the membrane), A는 분리막의 유효 단면적(effective area)을 나타낸다. 분리막에서 투과율 단위 (permeance unit)는 SI 시스템에서 mol/(m² s Pa) 또는 cm³ (STP)/cm² · cmHg · sec)으로 관례적으로 표현된다. 중공사막의 경우 P는 gas permeation units (GPU) (여기서, 1 GPU = 1 x 10⁻⁶ cm³ (STP)/cm² · cmHg · sec)로 더 널리 사용되고 있다. 투과된 단일기체 (pure gas (CO₂, N₂))의 이상 선택도 (ideal selectivity)는 아래의 식 (2)를 통하여 표현된다.

[0062] 식 (2)

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

[0063]

표 3

Experimental condition	
Operating pressure	0.25 - 2.0 bar
Operating temperature	25 °C
Gas composition	CO ₂ , N ₂ , 99.99%

[0065]

[0067] 2. 결과

[0068] 2.1 PGO 합성과 특성

[0069] 상기와 같이 본 발명에서는 PGO를 사용하여 기체 투과도와 선택도의 향상을 위해 mixed matrix membrane 형태의 PGO-TFN 중공사막(hollow fiber membrane)을 제조하고자 하였다. PGO는 GO를 NaOH와 HCl 처리에 의해 산소 작용기(oxygen groups)를 제거함으로써 porous한 구조의 GO를 생성하였다.

[0070] 합성된 PGO는 다음과 같이 다양한 방법으로 분석하였다.

[0071] 우선, TEM(Transmission electron microscopy) image 로 그 구조를 확인하였으며 도 1a에서 보이는 것처럼 GO는 Flat한 구조의 부드러운 나노시트(nano sheet) 형태를 나타내고 있는 반면에 PGO는 불규칙적인 나노 크기(5-20 nm)의 기공을 가짐을 확인할 수 있다 (도 1b). BET (Brunauer-Emmett-Teller analysis)를 이용하여 GO와 PGO의 기공 크기를 추가적으로 확인하였다 (도 1c). 그 결과 PGO는 GO에 비하여 약 두 배 높은 평균 기공 사이즈를 나타냄을 알 수 있다.

[0072] 또한, XRD (X-ray Diffraction)를 이용하여 PGO의 구조를 추가적으로 확인하였다 (도 1d). 그 결과 d-spacing 변화에 따른 GO (0.74 nm, 11.98°)와 PGO (0.70 nm, 12.72°)의 피크 변화를 확인하였으며 이러한 피크의 변화는 PGO가 ordered stacking을 가짐을 의미한다.

[0073] FT-IR (Fourier Transform Infrared) Spectroscopy 분석을 통해서 GO 및 PGO의 산소 함유 작용기 그룹(oxygen-containing functional group)의 변화를 확인하였다 (도 1e). 그 결과 GO와 PGO 모두 1729 cm^{-1} 에서 carbonyl C=O와 1055 cm^{-1} 에서 epoxide C-O의 stretching peak을 확인할 수 있었다. 특히 PGO의 경우 1403 cm^{-1} 에서 C-OH bending peak에 해당하는 피크 강도(peak intensity)가 감소함을 확인하였다. 또한, 라만 분광법(Raman spectroscopy)을 통해 PGO의 구조를 추가적으로 확인하였으며, 이는 그래파이트(graphite)나 그래핀 옥사이드(graphene oxide) 등의결함(defects)(예를 들어, edges, vacancies, ripples 등) 혹은 disorder 등을 분석하는데 흔히 사용된다. 그 결과 GO와 PGO는 1341 cm^{-1} 와 1335 cm^{-1} 에서 D 밴드가 나타났으며 추가적으로 1580, 1577 cm^{-1} 에서 각각 G 밴드가 날카로운 띠 형태로 관측되었다 (도 1f). 라만 스펙트럼에서 G 밴드는 1차 라만 산란(scattering)으로 모든 sp^2 탄소에 의해 공통적으로 나타나는 C-C 결합 스트레칭에 의해 형성된다. 따라서 PGO는 sp^2 탄소 원자 수가 증가하여 G 밴드가 더 낮은 wave number 로 이동하고 D 밴드의 강도는 감소하는 것을 알 수 있다. 반응 후 I_D/I_G ratio는 0.866으로 나타났으며 이를 통해서 상대적으로 PGO에서 산소 함유 작용기가 감소하였음을 확인할 수 있다.

[0074] 이와 같이 다양한 방법으로 확인된 PGO 기공은 비표면적(specific surface area)과 함께 가스 분자 확산(gas molecular diffusion)의 구불구불한 경로(tortuous pathway)의 크기를 증가시키고 폴리머 층과의 결합에 있어 결합을 최소화 시킬 수 있을 것으로 예상된다.

[0076] 2.2 PGO-TFN 복합막의 특성

[0077] 계면중합을 통한 TFN 중공사막(hollow fiber membrane)의 제조를 위하여 친수성을 갖는 지지체(substrate)의 방사(spining)를 진행하였으며 이를 SEM과 contact angle을 이용해 분석하였다 (도 2). 도 2a와 도 2b는 방사된 PES의 단면(cross-section)과 표면(surface)사진을 나타내고 있으며, 이를 통해 분리막의 외부는 치밀하고 내부로 이동할수록 지상 구조(finger-like structure)를 확인할 수 있으며, 표면에서는 기공(pore) 또한 확인할 수 있다.

[0078] 도 2b에서 보는 바와 같이 porous한 PES 지지체를 얻을 수 있었던 것은 중공사막(hollow fiber membrane)의 방사(spining)시에 높은 투과 유량(permeate flux)을 확보하기 위하여 응고조(coagulant bath)의 온도를 상온보다 높은 40 °C의 온도로 유지시킴과 동시에 방사 후 세척(washing) 과정에서도 60 °C의 흐르는 물속에서 빠른 용매 치환(solvent exchange)을 실시하였기 때문으로 판단된다.

- [0079] 또한, PES에 혼입된 PEG와 DOPA (dopamine)의 영향으로 인해서 친수성(접촉각은 90° 이하로서 약 52°)의 중공사막(hollow fiber membrane) 지지체를 제조할 수 있었다 (도 2c).
- [0080] 특히, DOPA의 경우 도 2에서 볼 수 있듯이 DOPA의 농도(concentration) 조절 (도프 용액 내 0.005 - 0.1 wt. %)을 통하여 약 54° 의 접촉각(contact angle) 측정 결과를 나타내었고, 이와 같이 친수성 지지체 제조를 위한 최적의 Dopa 농도를 도출하였다 (도 3).
- [0081] 다음으로 TFN composite hollow fiber membrane을 FE-SEM 을 이용해 분석하였다 (도 4). 도 4a와 도 4e는 PEI와 TMC의 가교반응(cross-linking reaction)에 의해 중공사(hollow fiber)의 표면(surface-section)과 단면(cross-section)에 생성된 활성층(active layer)을 보여주고 있다.
- [0082] 그리고, 도 4b 내지 4d 및 도 4f 내지 4h는 계면중합 시 계면활성제로 사용된 SDS의 농도에 따른 표면의 변화와 두께를 나타내고 있다.
- [0083] 계면활성제의 농도 증가는 분리막 표면에서 거칠기(roughness)의 증가와 함께 분리막의 활성층(active layer) 두께의 증가에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며 본 실험에서도 마찬가지로 동일한 결과가 AFM과 FE-SEM을 통해 관측되었다 [PT: 71.66 nm (도 4a), PTS-0.1: 82.68 nm (도 4b), PTS-0.3: 115.8 nm (도 4c), PTS-0.5: 165.4 nm (도 4d)].
- [0084] 도 5에서는 더 자세한 표면의 거칠기 측정을 위해 AFM을 통한 분석결과를 나타내었다. 분석결과 계면중합하지 않은 PES 지지체는 다공성 구조의 영향으로 약 6.89 nm의 평균 거칠기(roughness)를 나타내고 있으며 계면중합 이후 약 1.44 nm, 그리고 SDS 농도의 증가에 따라 1.53 nm (PTS-0.1)에서 최대 3.52 nm (PTS-0.5)까지 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0085] 즉, SDS의 농도를 전체 수용성 용액(aqueous solution)의 중량 대비 0 에서 0.5 wt.%의 무게 비로 변화시켜 제조된 Thin film composite (TFC) 중공사막 (hollow fiber membrane)은 계면활성제(surfactant)인 SDS의 유무 및 농도에 따라서 표면의 거칠기 등 서로 다른 극명한 형태학적 특징(morphologic features)들을 나타내었다.
- [0086] 추가적으로, PGO의 농도의 변화를 통해 형성된 TFN 복합체 중공사막(composite hollow fiber membrane) 즉 PTSP (PEI-TMC-SDS-PGO)의 표면과 단면 이미지를 분석하였다 (도 4i 내지 4l 및 도 4m 내지 4p). PTSP 제조시 SDS의 농도는 0.3 wt.%로 고정하였으며, PGO 나노 입자의 농도를 변화시켜 (PEI 대비 무게비로 0.05 wt.%, 0.1 wt.%, 0.25 wt.%, 및 0.35 wt.%) 계면중합을 진행하였다. 각 시료명을 각각 PTSP-0.05, PTSP-0.1, PTSP-0.25, PSTP-0.35 으로 명명하였다.
- [0087] FE-SEM을 통한 표면 분석결과, 표면에서는 큰 차이를 확인할 수 없었으나 분리막 단면 이미지에서는 PGO의 농도 증가에 따라 활성층(active layer)의 두께도 함께 증가한(102.0 nm to 151.6 nm) 것을 확인할 수 있었다.
- [0088] 다음으로, 방사된 중공사막(hollow fiber membrane)의 PES 지지체(support) 및 PT, PTS, PTSP TFN 중공사막(hollow fiber membrane)의 구조를 ATR-FTIR을 이용해 분석하였다 (도 6). 우선, 지지체로 사용된 PES에 의한 $O=S=O$ symmetric stretching (at 1150 cm^{-1}), aromatic $C=C$ stretching (at 1580 and 1484 cm^{-1}) 피크들을 확인하였다. 또한, PEG와 DOPA를 함유한 지지체(substrate)에서 PEG에 기인한 $C-H$ stretching vibration (at 2875 cm^{-1})과 DOPA에 의한 $N-H$ 그룹 및 $-OH$ 에 의한 broad peak (at $3300-3700\text{ cm}^{-1}$)의 증가를 확인하였다.
- [0089] 다음으로, 계면중합(interfacial polymerization, IP) 이후 TFN 복합체 중공사막 (composite hollow fiber membrane)은 PEI와 TMC의 가교결합(cross linked)을 통해 생성된 polyamide layer에 의한 $-CONH-$ 의 피크를 1652 cm^{-1} 에서 확인하였다.
- [0090] 또한, SDS에 의한 특징적인 $-OH$ peak (at 3500 cm^{-1})가 본래의 PES와 비교하여 상대적으로 증가한 것을 확인할 수 있었으며 이를 통해 PT, PTS, PTSP 선택층의 형성을 입증하였다.
- [0091] 그러나, PTS와 PTSP 샘플 (PGO가 함유된) 간의 차이는 IR 피크에서는 피크의 겹침으로 인하여 확인할 수 없었다. 이를 위해 XPS 분석이 추가로 진행되었다 (도 7).
- [0092] PTS와 PGO를 함유한 PTSP의 고해상도(high resolution) C_{1s} 영역 ($282-292\text{ eV}$)에 대한 XPS 분석결과를 비교하였다. 우선 도 7(a)와 7(b)에서 나타난 것처럼 두 시료 모두 동일하게 284.5 eV 에서 카바이드종(carbide species)과 관련된 $C-C$, $C-H$ 의 peak를 확인하였다. 또한 계면중합 후 생성된 $C=O$ (at 285.8 eV)와 amides OCN

에 기인한 피크 (at 286.7 eV) 를 PTSP에서 확인하였다. 마지막으로 PGO에 의한 카르보닐기(carboxyl groups) (O=C-O) (at 291.0 eV) 피크가 증가함을 확인하였다 (도 7b).

[0093] 이러한 다양한 분석결과를 통해서 친수성을 갖는 중공사막(hollow fiber membrane)의 방사 및 SDS 와 PGO를 이용한 TFN 중공사막(hollow fiber membrane)의 제조 유무를 확인하였다.

[0095] 2.3 TFN 중공사막의 기체 분리 성능

[0096] 다음으로 도 8은 친수성의 PES 지지체(substrate) 위에 계면중합을 통한 PGO의 TFN 중공사막(hollow fiber membrane)의 모식도를 나타내고 있다. 모식도에 나타난 것과 같이 제작된 TFN 중공사막을 이용하여 기체 투과도(gas permeance)를 측정하였다(도 9). 본 발명에서는 계면중합을 통해 제조한 이전의 연구 결과와 비교하여 동일한 농도의 PEI 및 TMC 조건에서 PES 지지체의 특성을 변화시킨 본 발명의 PT가 동일한 온도(25 °C) 및 운전 압력(operating pressure)(0.25 bar) 투과 실험 조건에서 약 7배 높은 CO₂/N₂ 선택도 결과를 나타내었다.

[0097] 이는 지지체의 성능 변화 즉 친수성 고분자 지지체를 도입함으로써 분리하고자 하는 CO₂의 용해도 증가에 따른 영향으로 일반적으로 중요치 않게 여겨졌던 계면중합 시 사용되는 분리막 지지체의 중요성을 의미한다.

[0098] 또한, SDS 농도 변화에 따른 CO₂의 투과도와 선택도를 관찰하였다. 도 8a는 운전 압력(operating pressure) 변화에 따른 CO₂ 투과도(permeance) 결과를 보여주고 있다. 실험은 약 0.25 - 2.0 bar의 범위에서 운전 압력(operation pressure)의 변화에 따라 실험을 진행하였다. CO₂ 분리를 위해 실험에 사용된 모든 막 모듈(membrane modules)에서는 실험 결과 낮은 압력에서 더 높은 투과도를 나타내는 촉진 수송(facilitated transport)의 특성을 나타내고 있다.

[0099] 특히, PTS-0.3 조건의 모듈이 0.25 bar에서 약 44 GPU로 가장 높은 CO₂ 투과도(permeance)를 나타내었다. 이후 운전 압력(operating pressure)의 증가에 따라 투과도(permeance)가 감소하는 경향을 나타내었다.

[0100] 계면중합에 사용된 모노머(monomer) 중 PEI는 다량의 1차, 2차 및 3차 아미노기(primary, secondary and tertiary amino group)를 함유함으로써 CO₂에 대해 강한 친화성(strong affinity)을 갖고 있다. 아래의 식과 같이 2차, 3차 아민은 건식상태에서도 CO₂와 반응하여 Zwitterion 메커니즘에 의해 촉진 수송을 하며, 3차 아민의 경우에는 2차 아민과 달리 반데르발스힘(Vander Walls forces)와 정전기적 인력(electrostatic attraction) 메커니즘에 의해 촉진 수송을 할 수 있다. 따라서 아민 작용기들은 CO₂의 좋은 운반체(carrier)가 될 수 있으며 가역적 반응을 통한 CO₂ 용해도(solubility)의 증가 즉 촉진수송 메커니즘을 통해 더 높은 투과도와 선택도를 확보할 수 있다.

[0101] CO₂와의 2차 아민 반응

[0102] 1단계: $R_2NH + CO_2 \leftrightarrow R_2NH + COO^-$

[0103] 2단계: $R_2NH^+ COO^- + R_2NH \leftrightarrow R_2NCOO^- + :R_2NH^+$

[0105] CO₂와의 3차 아민 반응

[0106] 1단계: $R_3N + CO_2 \leftrightarrow R_3N^+ COO^-$

[0107] 2단계: $R_3NH^+ COO^- + R_3N \leftrightarrow R_2NCOO^- + :R_4N$

[0109] 그러나 운전 압력(operating pressure)의 증가는 다른 여느 촉진 수송 기반의 분리막들(facilitated transport-based membranes)과 마찬가지로 일정 구간 (본 발명에서는 1.25 bar) 이후에서는 CO₂ carrier의 흡착 성능(adsorption capacity)이 포화(saturation)됨에 따라 압력의 증가에 따라 기체 투과도가 증가하는 경향을

나타내었다. 이는 기체의 용해-확산(solubility-diffusivity) 모델에서 기체의 확산 계수가 증가하기 때문이다 (도 9a).

[0110] 추가적으로 SDS 농도 변화에 따른 CO_2/N_2 의 선택도를 관찰하였다 (도 9b).

[0111] SDS 농도의 증가에 따른 기체 투과도의 증가는 계면 중합시 고분자 구조에 극성기(polar groups)가 축적(accumulation)되면서 고분자 사슬(polymer chains)간의 반발로 인해 결과적으로 자유 부피(free volume)가 증가하기 때문으로 설명될 수 있다. 또한 표면 계면 에너지(surface interfacial energy) 분석 결과 SDS 농도의 증가에 따라서 124.0 에서 134.4 mJ/m^2 로 증가하는 것을 확인하였으며, 이를 통해 분리막 표면에서의 비표면적이 증가함을 확인하였으며 이는 기체가 보다 활발히 흡수 및 확산될 수 있음을 의미한다.

[0112] 그러나 일정 농도 이상의 조건에서는 도 4의 SEM 분석 결과에서 나타난 것과 같이 PGO의 농도 증가에 따라 코팅층의 두께 또한 102.0 nm 에서 151.6 nm 로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 코팅층의 두께의 증가는 분리막의 투과 메커니즘인 용해도(solubility)와 확산도(diffusivity) 중 확산계수(diffusivity coefficient)의 감소를 초래하여 결국 투과도의 감소를 야기시키게 된다.

[0113] 이러한 결과는 SDS의 농도 변화에 따른 CO_2 , N_2 투과도 및 CO_2/N_2 선택도가 약 23 (SDS 0 wt.%)에서 31 (SDS 0.1 wt.%) 그리고 최대 46 (SDS 0.3 wt.%)까지 증가하다 SDS 0.5 wt.%에서 다시 37로 감소하는 것을 통해서 확인할 수 있다 (도 9b).

[0114] 이를 통해 최적의 SDS 농도 조건 (0.3 wt.%)을 찾았으며, 이후 PGO를 이용한 TFN 중공사막(hollow fiber membranes)의 제조에 있어 SDS의 함량을 0.3 wt.%로 고정시켰다.

[0115] 추가적으로 합성된 PGO의 혼합 양을 0.05에서 0.35 wt.%로 변화시켜 제조된 TFN 중공사막(hollow fiber membranes)을 사용하여 상온에서 운전압력 0.25 bar의 고정된 조건 하에서 순수한 CO_2 와 N_2 의 투과도 및 이상기체 선택도(ideal gas selectivity)를 측정하였다 (도 9c).

[0116] 우선 그래프에서 확인할 수 있듯이 PGO 유무에 따라 투과 성능이 최대 44 GPU (PTS-0.3)에서 73GPU (PSTP-0.25)로 약 66% 증가하였으며 CO_2/N_2 선택도의 경우 약 15 증가한 최대 60을 나타내었다. 그러나 일정 농도의 PGO 첨가 이후 기체의 투과도 및 선택도가 감소하는 경향을 나타내었다.

[0117] 이러한 결과는 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉, 낮은 PGO의 농도 영역 (PSTP-0.25)에서는 PGO가 계면중합을 통해 생성된 polyamide 층 내에서의 적층(stack)에 따른 free volume을 증가시키고 PGO의 함량 증가에 따라 PGO가 갖고 있는 에테르 산소(ether oxygen) 및 카르복실기(carboxyl group)에 의해 CO_2 친화도가 증가함에 따라 투과도가 향상하게 된다.

[0118] 그러나 추가적인 PGO 함량의 증가는 PGO 나노입자의 응집(agglomeration)에 따른 투과선택도 저하와 SEM에서 관찰하였듯이 활성층(active layer)의 (최대 151.6 nm) 증가에 따른 가스 투과 저항 등으로 인해 투과도 및 선택도의 감소를 초래하게 된다.

[0119] 다음의 도 9d는 PGO와 GO를 함유한 TFN 중공사막(hollow fiber membranes)의 CO_2 , N_2 투과도(permeance) 및 선택도를 나타내었다. 실험은 동일한 온도 및 운전 압력 조건에서 진행되었으며 PGO (PTSP-0.1) 및 GO 또한 동일한 함량 (PEI 대비 0.1 wt.%)으로 제조된 TFN 중공사막(hollow fiber membranes)을 투과 실험에 사용하였다. 실험결과 PGO 및 GO는 PT, PTS, PTSP 등과 같이 아민 기반 모노머(amine-based monomer)에 의해 낮은 압력에서 높은 CO_2 투과도를 나타내는 촉진수송(facilitated transport) 투과 경향을 나타내었다.

[0120] CO_2/N_2 선택도의 경우 운전압력 0.25 bar기준으로 PGO는 약 60, GO는 약 58로 각각의 분리막에서의 선택도 차이는 크게 나타나지 않았다.

[0121] 그러나, PGO와 GO의 CO_2 와 N_2 투과도 측정결과는 각각 약 73, 53 GPU로 약 30%의 CO_2 투과도 차이를 나타내었다. GO는 산소를 포함한 하이드록실(hydroxyl), 카르복실(carboxyl), 및 에폭시기(epoxy groups)로 구성되어 있으며 쉬운 합성 및 표면 화학반응으로 인한 적층(stack) 및 적층체(stacked laminates)를 만들기 위한 가장 일반적인 방법이다.

[0122] 분리막 내부에서 다공성 구조의 PGO에 의한 적층체를 투과하는 기체의 경우 상대적으로 GO 적층체와 비교하여 낮은 저항을 갖게 된다. 따라서 기체 분자가 그래핀 단층에 투과할 수 있도록 하기 위한 나노 사이즈의 기공은

기체의 투과를 위한 에너지 장벽을 낮추고 분자 수송을 촉진하게 되어 상대적으로 높은 투과 경향을 나타낸 것으로 판단된다.

[0124] **3. 결론**

[0125] 본 발명에서는 친수성을 갖는 중공사막 및 PGO 나노입자를 함유한 TFN 복합체 중공사막 (composite hollow fiber membrane)에 대한 연구를 진행하였다. 중공사막 지지체(substrate)는 상전이법(phase inversion method)에 의해 방사(spinning)되었다. Poly(ether sulfone) (PES) 지지체(support)에 poly(ethylene glycol) (PEG)과 dopamine (DOPA)을 함께 넣어 친수성 중공사막 (hydrophilic hollow fiber membrane) 제조를 진행하였다. 제조된 중공사막 지지체는 수용성 모노머(aqueous monomer)로서 polyethylenimine (PEI)를, 그리고 유기 모노머 (organic monomer)로서 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride (TMC) 간의 반응에 의한 계면중합 (interfacial polymerization) 법을 이용하여 코팅하였으며 이전 실험 결과와 비교하여 친수성 중공사막의 지지체를 사용한 결과 약 7배 향상된 CO₂ 투과 선택도를 나타냄으로서 분리막 지지체의 중요성을 확인하였다.

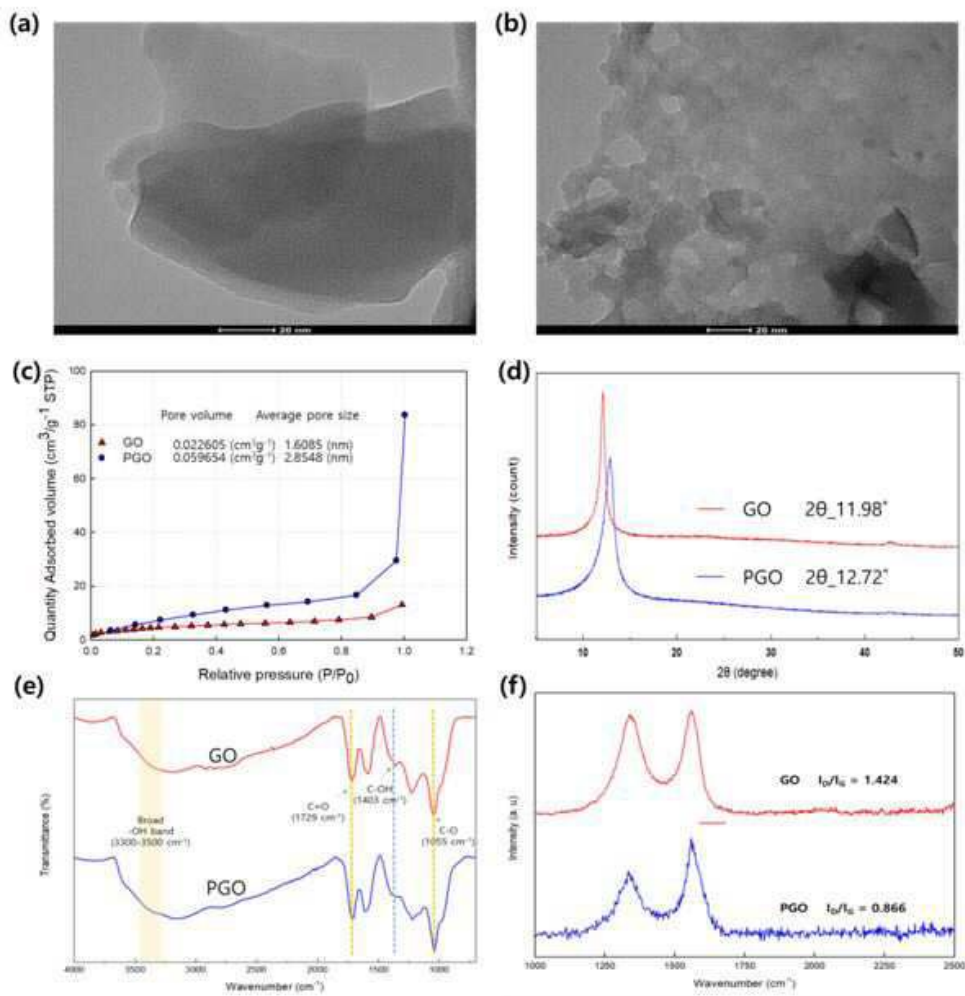
[0126] 추가적으로 도데실 황산 나트륨(sodium dodecyl sulfate, SDS)를 계면활성제로 사용하여 코팅된 코팅층의 표면 계면 에너지(surface interfacial energy) 변화 및 두께의 변화에 따른 기체 투과도의 증가를 유도하였고, SDS 농도를 최적화하였다. 또한 다공성 그래핀 옥사이드 (porous graphene oxide)를 합성하여 TFN 복합체 중공사막 (composite hollow fiber membrane)의 첨가제로 사용하였다.

[0127] CO₂와 N₂ 단일 기체(pure gas) 투과(permeability) 실험을 통하여 일반 GO 나노입자와 비교하여 약 66% 투과도가 향상된 73 GPU의 CO₂ 투과도(permeance) 및 CO₂/N₂ 선택도 60의 결과를 도출하였다.

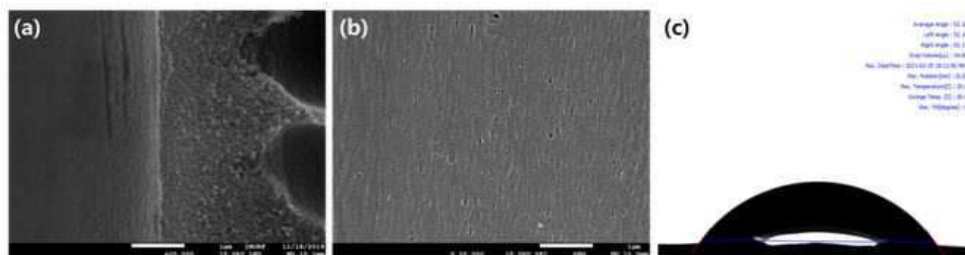
[0129] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

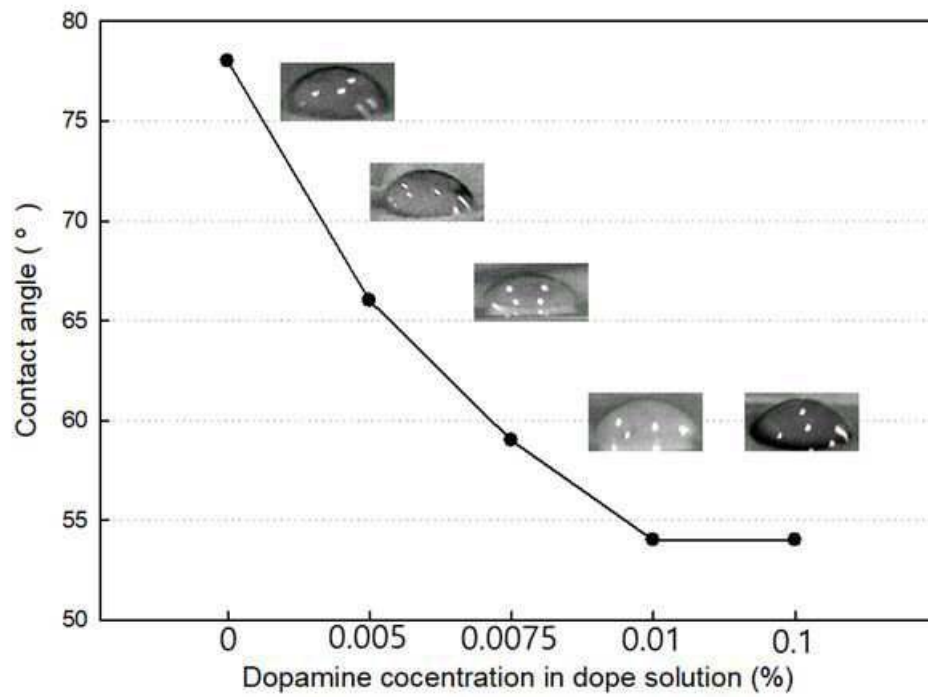
도면1



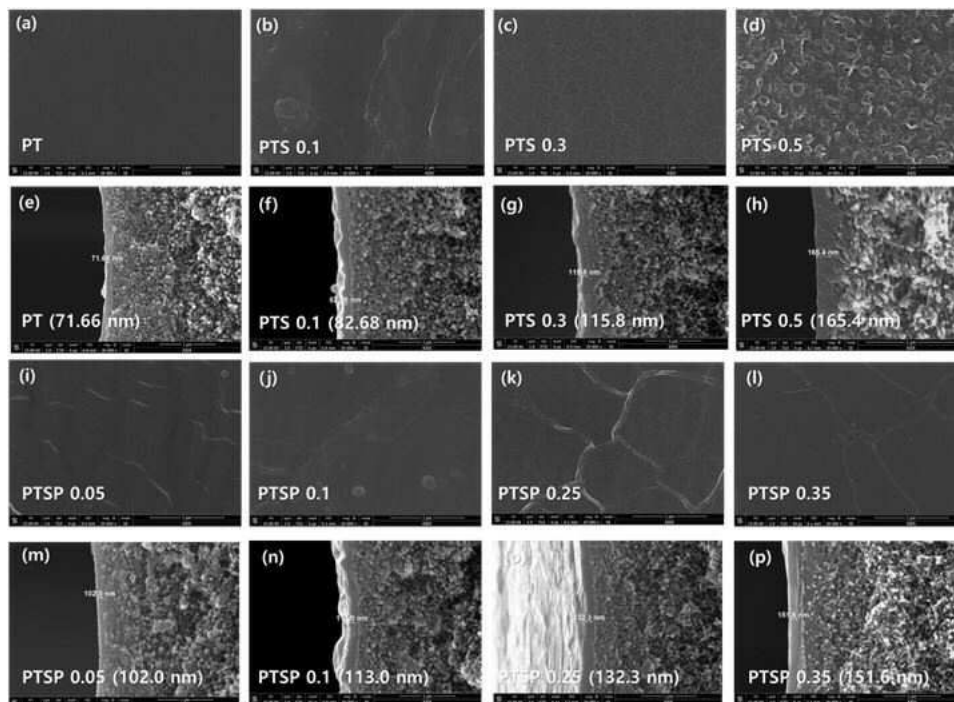
도면2



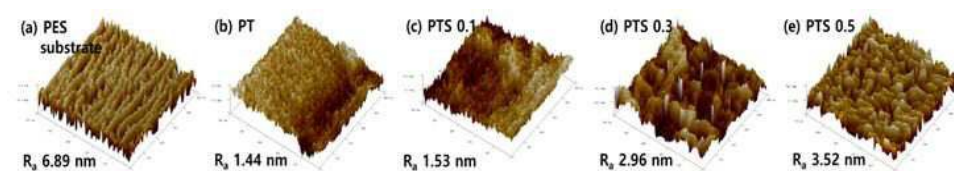
도면3



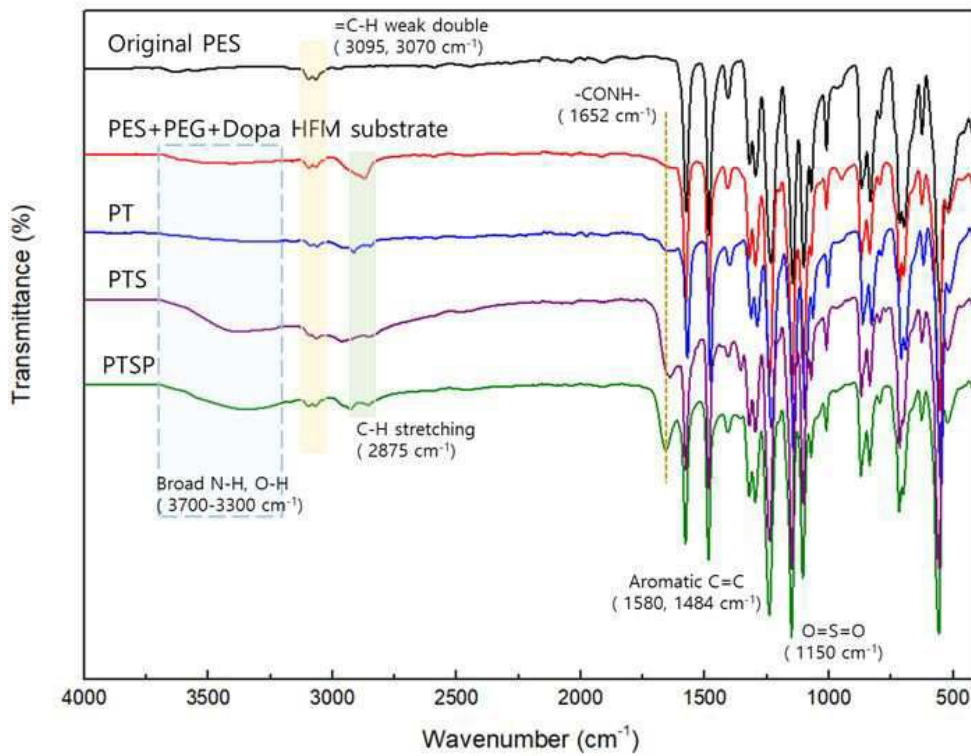
도면4



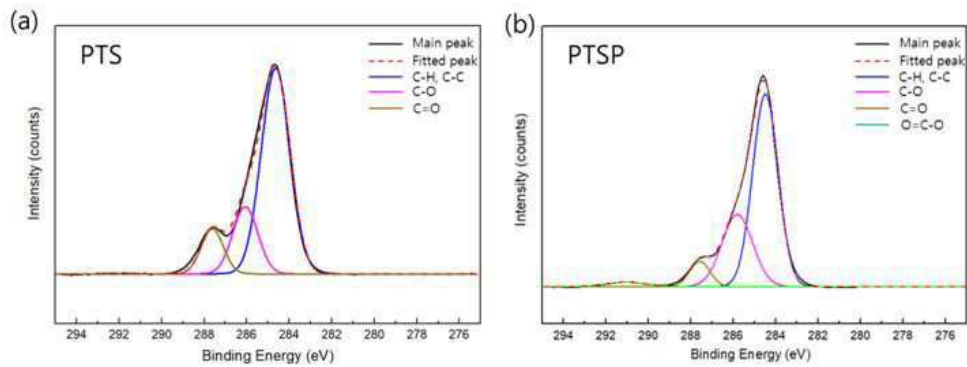
도면5



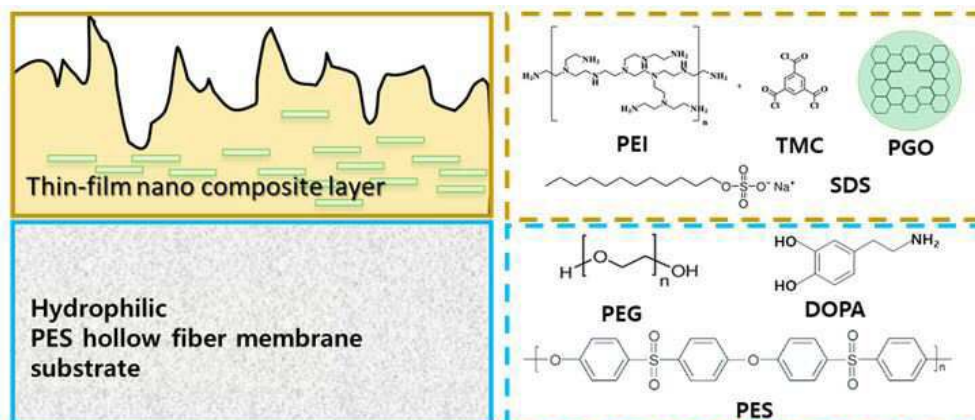
도면6



도면7



도면8



도면9

