(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0093357
(43) 공개일자 2013년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/02 (2006.01) *B01D 71/76* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) *B01D 53/62* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0014905
(22) 출원일자 2012년02월14일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
김우년
서울특별시 강남구 세곡동 리엔파크 3단지 306동 504호
간태규
서울특별시 서초구 서초4동 유원아파트 102동 503호
(74) 대리인
특허법인충현

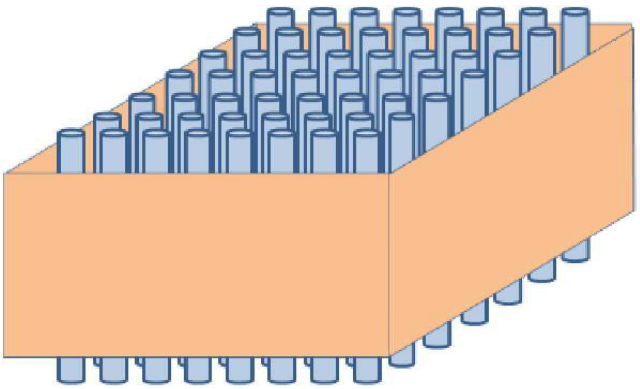
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **탄소나노튜브를 이용한 이산화탄소 분리막 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 탄소나노튜브를 이용한 이산화탄소 분리막에 관한 것으로서, 수직으로 다발상으로 성장되어 정렬된 탄소나노튜브체 및 상기 탄소나노튜브체의 탄소나노튜브 사이에 충진된 고분자 수지를 포함하고, 상기 탄소나노튜브의 핀 홀(pin-hole) 사이로 이산화탄소가 통과할 수 있는 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따른 이산화탄소 분리막은 종래 고분자 분리막이나 무기질 분리막에 비하여 화학적 안정성 및 내구성이 우수하고, 높은 투과도 및 선택도를 동시에 가지는 고투과/고선택성 분리막이며, 이산화탄소 포집, 회수, 처리 분야 등 다양한 분야에 활용할 수 있다.

대 표 도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

수직으로 다발상으로 성장되어 정렬된 탄소나노튜브체; 및 상기 탄소나노튜브체의 탄소나노튜브 사이에 충진된 고분자 수지;를 포함하고,

상기 탄소나노튜브의 핀 홀(pin-hole) 사이로 이산화탄소가 통과할 수 있는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 수지는 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리이미드, 아미노 수지 및 폴리에스테르 수지 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 탄소나노튜브의 핀 홀은 아민기 또는 카르복실기로 개질되어 있는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리막.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 탄소나노튜브의 길이는 5-10 ㎛이고, 탄소나노튜브의 핀 홀 직경은 20-50 ㎚인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리막.

청구항 5

(a) 기판 상에 철, 코발트 및 니켈 중에서 선택된 어느 하나의 촉매층을 20-80 ㎚ 두께로 증착하는 단계;

(b) 상기 촉매가 증착된 기판을 화학기상증착(CVD) 반응로 내에서 열처리하여 상기 촉매층을 나노입자로 형성시키는 단계;

(c) 상기 형성된 나노입자에 탄화가스를 공급하여 기판에서 수직으로 다발상으로 탄소나노튜브체를 성장시키는 단계; 및

(d) 상기 탄소나노튜브체의 성장과 동시에 수직으로 성장된 탄소나노튜브 사이에 고분자 수지를 채우고, 기판을 제거하는 단계;를 포함하는 이산화탄소 분리막의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 기판은 제올라이트, 실리카 또는 알루미나로 이루어진 무기질 기판인 것으로 특징으로 하는 이산화탄소 분리막의 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 (b) 단계는 700-950 ℃에서 열처리하고, 열처리 온도를 조절하여 이후 (c) 단계에서 성장되는 탄소나노튜브의 직경 크기를 조절하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리막의 제조방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 (c) 단계의 탄화가스는 C_2H_2, CH_4, C_2H_4 및 CO 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리막의 제조방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 수직으로 다발상으로 성장된 탄소나노튜브의 길이는 5-10 ㎛이고, 탄소나노튜브의 핀 홀 직경은 20-50 ㎚인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리막의 제조방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 고분자 수지는 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리이미드, 아미노 수지 및 폴리에스테르 수지 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리막의 제조방법.

청구항 11

제 5 항에 있어서,

상기 이산화탄소 분리막의 제조방법은 (e) 상기 수직으로 다발상으로 성장된 탄소나노튜브의 핀 홀에 아민기 또는 카르복실기를 처리하여 개질하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리막의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브를 이용한 이산화탄소 분리막에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 화학적 안정성 및 내구성이 우수하고, 높은 투과도 및 선택도를 동시에 가지는 탄소나노튜브를 이용한 이산화탄소 분리막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이산화탄소는 0.33 ㎚의 작은 크기를 가진 기체분자이지만 용해도가 매우 높은 기체로 일반적인 고분자들이 이산화탄소에 노출될 경우, 이산화탄소가 고분자 사슬 간의 자유 체적 및 사슬 사이에 잘 용해됨으로써 가소화 현상이 쉽게 발생할 수 있다.

[0003] 이에 따라 이산화탄소 분리 공정에 도입된 고분자 분리막은 내구성이 크게 감소할 뿐만 아니라 특히 고압에서 소재 자체의 분리성능이 급격히 감소하는 경향이 있다. 또한 기존의 고분자 분리막이나 무기질 분리막에 있어 문제점이라 할 수 있는 것이 바로 선택도와 투과도의 공존성이었다. 즉, 선택도가 높으면 투과도가 낮거나 투과도가 높으면 선택도가 낮은 물성을 띄는 것이다. 그렇기 때문에 이러한 물성을 보완하는 연구가 필요하며, 또한 분리막의 부족한 화학적 안정성 및 내구성 향상에 관한 연구가 절실히 필요한 실정이다.

[0004] 기존의 고분자 분리막이나 무기질 분리막을 이용한 이산화탄소 분리막으로는 한국공개특허 특2002-0087281에 기체분리용 규소 함유 탄소분자체 분리막에 관한 것이 있고, 한국등록특허 10-1063697에 DME 제조공정에 적용되는 이산화탄소/수소 분리막에 관한 것이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 화학적 안정성 및 내구성이 우수하고, 높은 투과도 및 선택도를 동시에 가지는 탄소나노튜브를 이용한 이산화탄소 분리막을 제공하는 것이다.

[0006] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 탄소나노튜브를 이용한 이산화탄소 분리막의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 상기 과제를 달성하기 위하여,

[0008] 수직으로 다발상으로 성장되어 정렬된 탄소나노튜브체; 및 상기 탄소나노튜브체의 탄소나노튜브 사이에 충진된 고분자 수지;를 포함하고,

[0009] 상기 탄소나노튜브의 핀 홀(pin-hole) 사이로 이산화탄소가 통과할 수 있는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리막을 제공한다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 고분자 수지는 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리이미드, 아미노 수지 및 폴리에스테르 수지 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0011] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 탄소나노튜브의 핀 홀은 아민기 또는 카르복실기로 개질되어 있을 수 있다.

[0012] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 탄소나노튜브의 길이는 5-10 ㎛이고, 탄소나노튜브의 핀 홀 직경은 20-50 ㎚일 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 과제를 달성하기 위하여,

[0014] (a) 기판 상에 철, 코발트 및 니켈 중에서 선택된 어느 하나의 촉매층을 20-80 ㎚ 두께로 증착하는 단계;

[0015] (b) 상기 촉매가 증착된 기판을 화학기상증착(CVD) 반응로 내에서 열처리하여 상기 촉매층을 나노입자로 형성시키는 단계;

[0016] (c) 상기 형성된 나노입자에 탄화가스를 공급하여 기판에서 수직으로 다발상으로 탄소나노튜브체를 성장시키는 단계; 및

[0017] (d) 상기 탄소나노튜브체의 성장과 동시에 수직으로 성장된 탄소나노튜브 사이에 고분자 수지를 채우고, 기판을 제거하는 단계;를 포함하는 이산화탄소 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 기판은 제올라이트, 실리카 또는 알루미나로 이루어진 무기질 기판일 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 (b) 단계는 700-950 ℃에서 열처리하고, 열처리 온도를 조절하여 이후 (c) 단계에서 성장되는 탄소나노튜브의 직경 크기를 조절할 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 (c) 단계의 탄화가스는 C_2H_2, CH_4, C_2H_4 및 CO 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 수직으로 다발상으로 성장된 탄소나노튜브의 길이는 5-10 ㎛이고, 탄소나노튜브의 핀 홀 직경은 20-50 ㎚일 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 고분자 수지는 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리이미드, 아미노 수지 및 폴리에스테르 수지 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 이산화탄소 분리막의 제조방법은 (e) 상기 수직으로 다발상으로 성장된 탄소나노튜브의 핀 홀에 아민기 또는 카르복실기를 처리하여 개질하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 이산화탄소 분리막은 종래 고분자 분리막이나 무기질 분리막에 비하여 화학적 안정성 및 내구성이 우수하고, 높은 투과도 및 선택도를 동시에 가지는 고투과/고선택성 분리막이며, 이산화탄소 포집, 회수, 처리 분야 등 다양한 분야에 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명에 따라 기판 위에 다발상으로 수직 성장되어 배열된 탄소나노튜브를 나타낸 개념도이다.

도 2는 본 발명에 따라 다발상으로 수직 성장되어 배열된 탄소나노튜브 사이에 불침투성 충진제를 채운 상태를 나타낸 개념도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 탄소나노튜브를 이용한 이산화탄소 분리막을 나타낸 개념도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0027] 본 발명은 탄소나노튜브를 CVD(Chemical Vapor Demposition) 공법을 사용하여 수직 배향한 후에 탄소나노튜브 사이를 불침투성의 충진제로 채운 후, 성형하여 제조한 이산화탄소 분리막으로서, 수직으로 다발상으로 성장되어 정렬된 탄소나노튜브체 및 상기 탄소나노튜브체의 탄소나노튜브 사이에 충진된 고분자 수지를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0028] 다발의 탄소나노튜브 사이에는 불침투성 물질을 채워, 기체의 투과를 막고, 탄소나노튜브의 핀 홀을 통하여 이산화탄소를 투과, 분리하여 우수한 선택도 및 투과도를 가진다. 또한, 동시에 탄소나노튜브 자체가 우수한 기계적 물성을 지니므로 우수한 화학적 안정성 및 내구성도 가질 수 있다.

[0029] 상기 불침투성 물질은 고분자 수지로서, 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리이미드, 아미노 수지 및 폴리에스테르 수지 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0030] 또한, 상기 탄소나노튜브 핀 홀에는 아민기 또는 카르복실기 등의 기능기로 처리하여 투과도 및 선택도를 더욱 증가시켜서 분리막의 효율을 향상시킬 수 있다.

[0031] 본 발명에 따른 이산화탄소 분리막의 제조방법은 하기의 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0032] (a) 기판 상에 철, 코발트 및 니켈 중에서 선택된 어느 하나의 촉매층을 20-80 ㎚ 두께로 증착하는 단계,

[0033] (b) 상기 촉매가 증착된 기판을 화학기상증착(CVD) 반응로 내에서 열처리하여 상기 촉매층을 나노입자로 형성시키는 단계,

[0034] (c) 상기 형성된 나노입자에 탄화가스를 공급하여 기판에서 수직으로 다발상으로 탄소나노튜브체를 성장시키는 단계,

[0035] (d) 상기 탄소나노튜브체의 성장과 동시에 수직으로 성장된 탄소나노튜브 사이에 고분자 수지를 채우고, 기판을 제거하는 단계.

[0036] 하기 도 1은 본 발명에 따라 수직 방향으로 다발상으로 성장된 탄소나노튜브(CNT)체를 나타낸 개념도이다.

[0037] 먼저, 제올라이트, 실리카, 알루미나 등의 무기질 기판 위에 촉매로 철, 코발트 또는 니켈을 수십 ㎚의 두께로 증착한다. 이 촉매가 증착된 기판을 CVD 반응로 안에서 700-950 ℃에서 열처리를 수행한다. 이후, C_2H_4와 같은 탄화가스를 반응로 내부에 공급하여 탄소나노튜브를 길이 5-10 ㎛, 직경을 20-50 ㎚로 성장시킨다. 이 때, 상기 열처리 온도를 조절하여 성장되는 탄소나노튜브의 직경 크기를 조절할 수 있다.

[0038] CVD 반응 진행과 동시에 하기 도 2와 같이 수직 배향된 탄소나노튜브 사이 공간에 불침투성 물질을 채워주며 반응을 진행시키며, 낮은 압력의 CVD 시스템으로 옮겨서 계속 다발상의 탄소나노튜브체를 성장시킨다.

[0039] 이후, 하기 도 3과 같이 최종적으로 무기질 기판을 제거하여 이산화탄소 분리막을 제조한다. 이산화탄소의 투과도와 선택도를 더욱 향상시키기 위하여 추가적으로 탄소나노튜브 핀 홀을 아민기 또는 카르복실기 등의 작용기로 처리하여 개질한다.

[0040] 분리막의 성능은 투과도와 선택도로 표현된다. 분리막을 통한 기체의 투과는 다음 식에 의해 표시할 수 있다.

[0041] $q=P \cdot A \cdot \Delta P/L$

[0042] 여기에서 q는 단위시간에 분리막을 통과하는 가스의 양(㎤/s)이고, P가 분리막의 기체 투과도로서 단위는 barrer [(㎤ · ㎝/(s · ㎠ · ㎜Hg)]이고, A는 분리막의 표면적(㎠)이며, p는 분리막 내부와 외부의 가스분압의 차이고, L은 분리막의 두께이다.

[0043] 기체투과성의 측정방법에는 차압법과 등압법이 있는데 전자는 분리막의 한 쪽에 기체를 도입하고, 반대측을 진공으로 하여 진공측의 압력증가를 수은 압력계나 압력 센서로 측정하여 투과 속도를 측정하는 방법이고, 후자는

필름 양측의 전압을 같게하고 측정하는 기체의 분압차를 조성하여 이에 따른 기체의 투과량을 가스 크로마토그래피나 센서를 사용하여 검출하고 투과속도를 결정하는 방법이다.

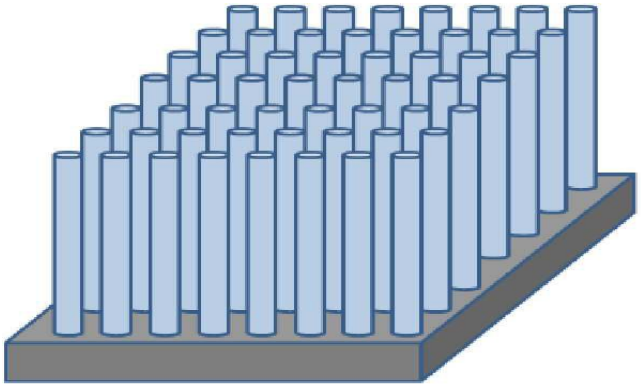
[0044] 또한, 선택도는 CO_2와 기타 다른 기체(N_2, CH_4 등)간의 선택도를 나타낸 것으로서, 예를 들어 CO_2/N_2 선택도의 경우 N_2 기체에 비하여 CO_2 기체를 선택하는 비율을 말하는 것이다. 다공성 분리막의 경우 선택도가 낮은 것에 비해 투과도가 높으며, 치밀질 분리막의 경우 반대로 선택도가 높다.

[0045] 종래 개발된 이산화탄소 분리막의 투과도와 선택도 수준을 살펴보면, 한양대 이영무 교수팀에서 개발한 분리막이 투과도 1500, 선택도 25이었으며, 미국 Wyoming 주립대 Youquing Shen팀에서 개발한 분리막이 투과도 160, 선택도 40이었다. 즉, 다공성 분리막의 경우 선택도가 낮은 것에 비해 투과도가 높으며, 치밀질 분리막의 경우 반대로 선택도가 높다.

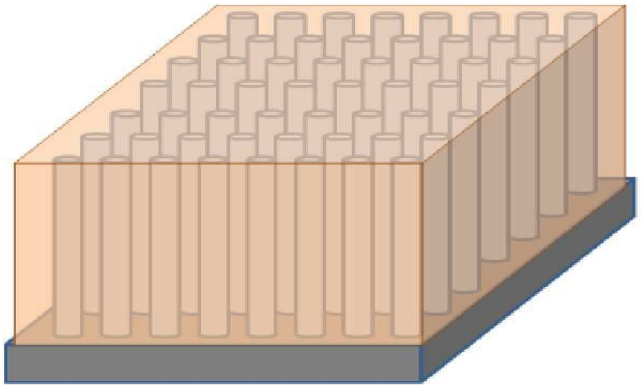
[0046] 본 발명에 따른 탄소나노튜브를 이용한 이산화탄소 분리막은 탄소나노튜브의 핀 홀과 탄소나노튜브 사이에 채워진 불침투성 물질을 동시에 갖는 구조적 특징에 의해서 투과도 1800, 선택도 30 이상의 값을 갖도록 구현이 가능하여 선택도 및 투과도가 동시에 높은 값을 가질 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

