

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0096654

(43) 공개일자 2023년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/10 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)

B01D 71/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 69/10 (2022.08)

B01D 53/228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0186356

(22) 출원일자 2021년12월23일

심사청구일자 2021년12월23일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

김태현

인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203
동 1101호

아스몰 허스너

방글라데시, 추아당가, 추아당가 사다르, 조아더
파라

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

차준용

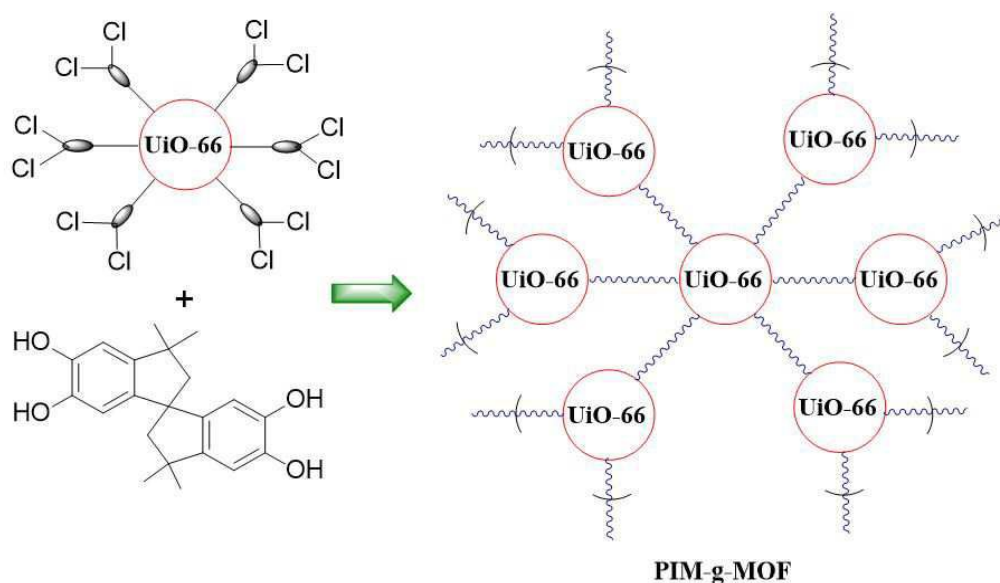
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 개질화된 UiO66-MOF 와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막 및 이
의 제조방법

(57) 요약

본 발명에서는 고유 미세 기공의 고분자를 UiO-66-NH₂ 표면에 그래프팅하여 MOF에 대한 표면 개질 전략을 제공한다. 이를 통해 Pebax를 지지체로 사용하여 혼합 매트릭스 막(Mixed Matrix Membranes, MMMs) 내에서 MOF-고분자 인터페이스를 설계할 수 있다. PIM 구조를 UiO-66-NH₂ 표면에 삽입하여 분자 이동 채널을 추가로 제공하고, 고분자와 필러 사이의 호환성을 높여 효율적인 가스 분리를 가능하게 하여 CO₂ 전달을 강화하였다. 그 결과, 1wt% PIM-g-MOF(PIM-grafted-MOF)가 로딩된 MMM은 2008 로브슨 상한에 있는 247 Barrer의 CO₂ 투과도와 56.1의 CO₂/N₂ 선택도로 매우 유망한 분리 성능을 보였다. 또한 240일까지의 우수한 열화 방지 효과와 기계적 특성 개선(16.08 MPa 응력, 1.61 GPa Young 계수, 파단 연신율 596.5%)을 얻었다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 71/06 (2013.01)
B01D 2257/504 (2013.01)
B01D 2325/20 (2013.01)
B01D 2325/24 (2013.01)
B01D 2325/28 (2013.01)
Y02C 20/40 (2020.08)

(72) 발명자

이크발 호세인

방글라데시, 쿠시티아, 7020, 콕사, 아크터푸르
 햇, 보소와

정인수

인천광역시 연수구 인천타워대로 257, A동 729호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

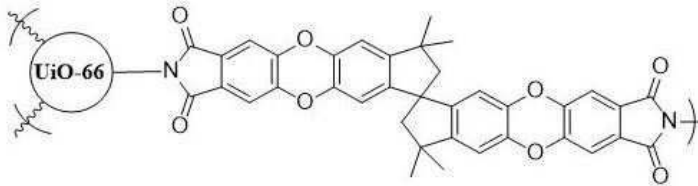
과제고유번호	1345336147
과제번호	2017R1A6A1A06015181
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원사업
연구과제명	블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2017.06.01 ~ 2026.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

UiO-66-NH₂ 금속 유기골격체(Metal Organic Framework, MOF) 표면에 내재적 미세 기공성 고분자(PIM)가 그래프팅 중합된 하기 화학식 1의 구조를 가지는 PIM-g-MOF 및 상기 PIM-g-MOF가 첨가된 고분자 지지체를 포함하는, (화학식 1)



개질화된 UiO66-MOF 와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 UiO-66-NH₂ 금속 유기골격체(Metal Organic Framework, MOF)는 그래프팅 중합의 반복 단위로 디클로로 모노머를 포함하는,

개질화된 UiO66-MOF 와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 PIM-g-MOF의 함량은 상기 고분자 지지체 100 wt% 대비 0.5 내지 5.0 wt%인 것을 특징으로 하는, 개질화된 UiO66-MOF 와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 PIM-g-MOF의 함량은 상기 고분자 지지체 100 wt% 대비 0.5 내지 1.0 wt%인 것을 특징으로 하는, 개질화된 UiO66-MOF 와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 PIM-g-MOF는 평균 입자 크기가 248 ± 20 nm인 팔면체 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 개질화된 UiO66-MOF 와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 고분자 지지체는 Pebax 고분자인 것을 특징으로 하는 개질화된 UiO66-MOF 와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막.

청구항 7

제6항에 있어서,

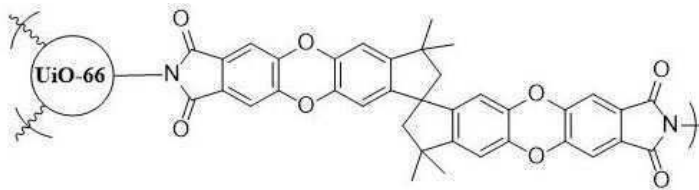
상기 Pebax 고분자는 폴리아미드(PA)와 폴리에틸렌옥사이드(PEO)를 포함하는 것을 특징으로 하는 개질화된 UiO66-MOF와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막.

청구항 8

UiO-66-NH₂ 금속 유기골격체(Metal Organic Framework, MOF) 표면에 내재적 미세 기공성 고분자(PIM)가 그래프팅 중합하여 하기 화학식 1의 구조를 가지는 PIM-g-MOF를 마련하는 단계; 및

상기 PIM-g-MOF를 고분자 지지체에 첨가하는 단계;를 포함하는,

(화학식 1)



개질화된 UiO66-MOF와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 UiO-66-NH₂ 금속 유기골격체(Metal Organic Framework, MOF)는 그래프팅 중합의 반복 단위로 디클로로 모노머를 포함하는,

개질화된 UiO66-MOF와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 PIM-g-MOF의 함량은 상기 고분자 지지체 100 wt% 대비 0.5 내지 5.0 wt%인 것을 특징으로 하는, 개질화된 UiO66-MOF와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 PIM-g-MOF의 함량은 상기 고분자 지지체 100 wt% 대비 0.5 내지 1.0 wt%인 것을 특징으로 하는, 개질화된 UiO66-MOF와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 PIM-g-MOF는 평균 입자 크기가 248 ± 20 nm인 팔면체 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 개질화된 UiO66-MOF와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 고분자 지지체는 Pebax 고분자인 것을 특징으로 하는 개질화된 UiO66-MOF와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 Pebax 고분자는 폴리아미드(PA)와 폴리에틸렌옥사이드(PEO)를 포함하는 것을 특징으로 하는 개질화된

UiO66-MOF 와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 개질화된 UiO66-MOF 와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 온실 가스 생산으로 야기된 심각한 환경 위협으로 인해, CO₂ 분리 기술은 대기 중 CO₂ 수치 상승에 대한 잠재적 완화 기술로 상당한 주목을 받고 있다. 다양한 CO₂ 분리 방법 중 멤브레인 분리는 에너지 소비량이 적고 친환경적이며 조작성이 간편하고 유지관리가 용이하며 성능이 우수하다는 점이 돋보인다. 분리막은 화석 연료 연소 가스, 천연 가스, 합성 가스와 같은 다른 혼합물로부터 CO₂를 분리하는 데 널리 사용된다.

[0003] 일반적으로 유기 중합체 막의 기체 분리 성능은 CO₂ 투과도가 높고 CO₂ 선택도가 높은 것으로 평가된다. 그러나 투과도 P (확산도와 용해도의 곱, $P = D \times S$)와 선택도 α (두 기체 사이의 투과도 비, P_A/P_B) 사이에 일반적인 트레이드오프 관계가 인정된다.

[0004] 이러한 관계를 염두에 두고, 폴리머 블렌딩, 교차 결합, 공중합, 필러 추가 등 개발 중인 중합체 막의 분리 성능을 더욱 향상시키기 위한 다양한 방법이 제안되었다.

[0005] 이러한 방법들 중에서, 비다공성 또는 다공성 필러를 폴리머 매트릭스에 추가하면 고성능 막으로서 큰 잠재력을 가진 혼합 매트릭스 막(mixed matrix membranes, MMMs)이 형성된다. MMM은 중합체(연속상 또는 매트릭스)와 무기 나노입자(확산상 또는 첨가제) 사이의 혼합체이기 때문에, 중합체의 특성(기계적 유연성, 가공성, 낮은 비용, 쉬운 업스케일링)과 무기 충전제의 특성(우수한 열역학 안정성, 높은 자유 부피, 그리고 선택도)의 결합된 특성을 제공한다. 따라서 이 막은 가스 분리에 사용되는 전형적인 유기 중합체 막의 로브슨 상한선(또는 트레이드오프 관계를 전체로서 회피하는)을 돌파할 수 있는 가능성을 제공한다.

[0006] 그러나, 이러한 특성들이 형태학에 영향을 미치고 따라서, MMMs의 결과적인 가스 분리 성능에 영향을 미치기 때문에 폴리머와 필러의 선택은 매우 중요하다.

[0007] 제올라이트, 금속 산화물, 거대기공 실리카, 그래핀과 그래핀 산화물, 금속-유기체 프레임워크(metal-organic frameworks, MOFs)를 포함한 다양한 다공성 또는 비다공성 물질들이 MMMs의 필러로서 사용되어 왔다. 이 가운데 MOFs는 높은 BET 표면적, 다공성과 강성 네트워크 구조, 구조 조정 능력 등으로 큰 주목을 받았다. MMMs을 제조하기 위해 Cu₃BTC₂, ZIF-8, MOF-5, MIL-53, HKUST-1와 같은 여러 MOFs가 사용되었다.

[0008] MMMs을 제조하는 데 사용되는 다양한 MOFs들 중, 아민-기능화된 지르코늄-카복실산염 MOF인 UiO-66-NH₂는 높은 열화학적 및 가수분해 안정성 때문에 연구되어 왔으며, 이는 "하드(hard) 산 Zr(IV)" 원자와 "하드(hard) 염기 카복실레이트 산소" 분자 사이의 강한 배위 결합에서 비롯된다. 또한, 아민 말단기는 반응성이 매우 높아 추가 개질이 발생할 수 있다. 다양한 UiO-66-NH₂ 기반 MMMs가 개발되어 효율적인 CO₂ 분리막으로서의 가능성을 입증했다.

[0009] 이전 연구에서는 MOF와 폴리머 매트릭스 간의 효과적인 상호 작용을 위해 PIM-PI-기능화 UiO-66 MOF(PPM)와 PIM-PI-1 폴리머 매트릭스를 결합하여 새로운 MMM을 개발했으며, 이는 우수한 CO₂ 분리 성능을 나타냈다. 그러나 이러한 접근 방식에는 대규모 적용에 대한 몇 가지 분명한 제한이 있었다.

[0010] 첫째, PIM-PI의 긴 사슬(올리고머)의 첨가로 인해 MOF 표면의 극히 일부만 개질되었다. 둘째, 다단계 올리고머 합성 반응에 고가의 시작 재료가 사용되었다. 또한, 짧은 시간 동안 열화 방지 성능이 향상되었지만, 높은 자유 부피 폴리머로 인해 약간의 열화를 보였다. 게다가, PIM-PI-1의 높은 미세 기공 구조로 인해 선택도가 충분히 높지 않았다. 이러한 제한은 대규모 산업 애플리케이션의 경우 해결되어야 하는 문제였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2225357호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 혼합 매트릭스 막(MMMs)은 투과도와 선택도의 개선을 통해 가스 분리를 위한 기존의 고분자 막의 한계를 극복하여 상당한 관심을 끌었다. 그러나 중합체 매트릭스와 금속-유기체 프레임워크(MOF)의 낮은 호환성으로 인해 결합이 없는 MMMs을 개발하는 데 어려움이 남아 있다.

[0014] 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

[0015] 본 발명에서 Pebax는 폴리아미드(PA)와 폴리에틸렌옥사이드(PEO)가 함유된 미세상 분리 구조에서 비롯된 기계적 강도는 물론 분리 및 접착 특성이 우수한 고성능 열가소성 엘라스토머로서의 잘 알려진 매트릭스(Matrix)여시 지지체층으로 활용했다. 또한 Pebax는 필러와 매트릭스 사이에 매우 강한 상호작용을 가지고 있어 종종 CO₂ 투과도를 크게 감소시킨다.

[0016] 새로운 막의 가스 분리 성능과 기계적 특성을 향상시키기 위해, PIM-g-MOF는 "내재적 미세기공 폴리머"를 사용하여 UiO-66-NH₂ MOF 표면에 그래프팅 중합을 통해 제조되었으며, 그 후 PIM-g-MOF-MMMs를 합성하기 위해 Pebax 매트릭스에 첨가되었다. PIM 그래프팅된 UiO-66-MOF, 즉 PIM-g-MOFs는 기능화된 MOF 입자로 인해 Pebax 매트릭스에서 더 나은 분산성을 갖는다. UiO-66-NH₂ MOF 표면에 삽입된 구조는 입자의 유기적인 부분을 강화시켜 UiO-66-NH₂ 입자의 응집을 막을 수 있을 것으로 기대된다.

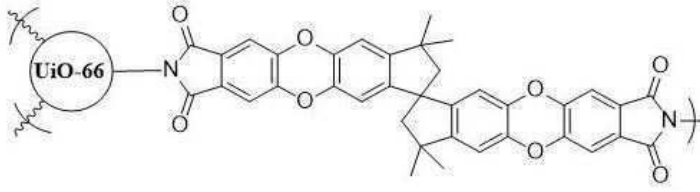
[0017] 또한 내재적 미세기공을 갖는 중합체는 다른 중합체보다 높은 CO₂ 가스 투과도를 가지고 있어 가스 전달이 더 잘 된다. MOF 입자의 표면에서 그래프팅 중합된 PIM 입자는 중합체 매트릭스의 가스 분자의 전달 경로로 사용되어 CO₂ 투과도에 대한 Pebax 매트릭스의 부작용을 효과적으로 완화시킬 수 있다.

[0018] 마지막으로, 새롭게 개발된 필러 함량이 가스 전달 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 열 안정성, 형태학, 열화 저항(anti-aging), 가소화 저항(anti-plasticization), 온도 등이 기체 전달 특성에 미치는 영향도 조사되었다.

[0019] 본 발명은 지지체 고분자로 Pebax를 사용하고 PIM-grafted-MOF(1)가 첨가된 혼합 매트릭스 막을 제공한다. 본 발명은 4,5-디클로로 프탈릭(4) 무수물과 저렴한 시작 물질을 사용하여 PIM-PI 폴리머를 그래프팅하여 MOF를 개질했다. 따라서 MOF-개질을 위해 MOF 표면에 직접 폴리머 그래프팅이 발생하여 MOF-구조에서 유기 부분의 양이 증가하였다. PIM-g-MOF (도 1)의 최종 구조는 기존 PPM MOF와 비슷해 보이지만, 실제로 동일하지는 않다. 기존에는 중합에 듀렌 단량체(다이아민)가 사용되었지만, 본 발명에서는 UiO-66의 작용기가 축중합 반응의 반응성 단량체로 사용되며, 따라서 UiO-66-NH₂는 듀렌 모노머 대신 디클로로 모노머가 그래프팅 중합의 반복 단위로 작용한다. 여기서 MOF 구조의 유기적 기능도는 종래에 비해 훨씬 더 높다. 본 발명은 MMMs 개발을 위해 MOF의 in-situ 중합에 사용할 수 있는 in-situ MOF-개질 접근법이다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면 UiO-66-NH₂ 금속 유기골격체(Metal Organic Framework, MOF) 표면에 내재적 미세기공성 고분자(PIM)가 그래프팅 중합된 하기 화학식 1의 구조를 가지는 PIM-g-MOF 및 상기 PIM-g-MOF가 첨가된 고분자 지지체를 포함하는,

[0021] (화학식 1)



[0022]

[0023] 개질화된 UiO66-MOF 와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막을 제공한다.

[0024] 상기 UiO-66-NH₂ 금속 유기골격체(Metal Organic Framework, MOF)는 그래프팅 중합의 반복 단위로 디클로로 모노머를 포함할 수 있다.

[0025] 상기 PIM-g-MOF의 함량은 상기 고분자 지지체 100 wt% 대비 0.5 내지 5.0 wt%인 것을 특징으로 하며, 보다 바람직하게는 상기 PIM-g-MOF의 함량은 상기 고분자 지지체 100 wt% 대비 0.5 내지 1.0 wt%인 것을 특징으로 한다.

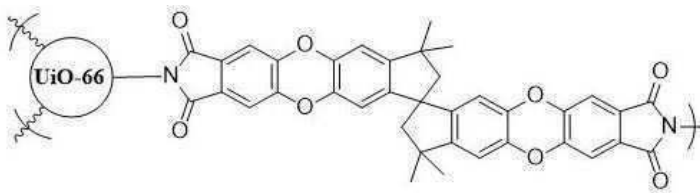
[0026] 상기 PIM-g-MOF는 평균 입자 크기가 248±20nm인 팔면체 형태를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0027] 상기 고분자 지지체는 Pebax 고분자인 것을 특징으로 한다. 상기 Pebax 고분자는 폴리아미드(PA)와 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0028] 본 발명의 다른 실시예에 따른 개질화된 UiO66-MOF 와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막 제조방법은 UiO-66-NH₂ 금속 유기골격체(Metal Organic Framework, MOF) 표면에 내재적 미세 기공성 고분자(PIM)가 그래프팅 중합하여 하기 화학식 1의 구조를 가지는 PIM-g-MOF를 마련하는 단계; 및

[0029] 상기 PIM-g-MOF를 고분자 지지체에 첨가하는 단계;를 포함한다

[0030] (화학식 1)



[0031]

발명의 효과

[0033] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, PIM 구조를 UiO-66-NH₂ 표면에 삽입하여 분자 이동 채널을 추가로 제공하고, 고분자와 필러 사이의 호환성을 높여 효율적인 가스 분리를 가능하게 하여 CO₂ 전달을 강화하였다.

[0034] 그 결과, 1wt% PIM-g-MOF(PIM-grafted-MOF)가 로딩된 MMM은 2008 로브슨 상한에 있는 247 Barrer의 CO₂ 투과도와 56.1의 CO₂/N₂ 선택도로 매우 유망한 분리 성능을 보였다. 또한 240일까지의 우수한 열화 방지 효과와 기계적 특성 개선(16.08 MPa 응력, 1.61 GPa Young 계수, 파단 연신율 596.5%)을 얻었다.

[0035] 또한, PIM-g-MOF를 삽입함으로써 막의 기계적 특성이 개선되었고, 이는 실제 적용을 위한 막의 능력을 향상시켰다. 또한 본 발명에서 개발된 MMMs은 최대 240일까지 뛰어난 열화 방지 성능을 보였다.

[0036] 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

[0037] 도 1은 PIM-g-MOF 합성의 개략도이다.

도 2는 (a) PIM-PI-1, PIM-g-MOF 및 UiO-66-NH₂의 ATR-FTIR 스펙트럼 및 (b) UiO-66-NH₂ 와 (c) PIM-g-MOF의 ¹H

NMR 스펙트럼이다.

도 3은 다양한 MOF(PIM-g-MOF, 1) 함량을 갖는 MMMs의 (a) TGA 및 (b) DTG, (c) 응력-변형 곡선, 및 (d) 인장력, 파손 연신율 및 영률에 대한 PIM-g-MOF 함량의 영향을 나타내는 그래프이다.

도 4는 순수 Pebax 막과 다양한 PIM-g-MOF 함량에서의 MMMs의 XRD 스펙트럼이다.

도 5는 (a) 순수 Pebax막과 다양한 필러 함량: (b) PIM-g-MOF-0.5, (c) PIM-g-MOF-1, (d) PIM-G-MOF-3 및 (e) PIM-G-MOF-5에서의 MMMs의 표면 SEM 이미지이다.

도 6은 막의 표면(상단) 및 3D 형상 이미지: (a,c) Pebax 및 (b,d) PIM-g-MOF-1(스케일: 500nm X 500nm)을 나타내는 도면이다.

도 7은 (a) 투과도에 대한 MOF 함량의 영향, (b) 각 기체의 임계온도에 대한 투과도 곡선, (c) PIM-g-MOF-x의 CO₂/N₂ 및 CO₂/CH₄의 선택도, (d) PIM-g-MOF-x의 CO₂ 확산도(10⁻⁸ cm²/s) 및 용해도(cm³(STP)/cm³ cmHg) 계수의 영향을 나타내는 그래프이다.

도 8은 이전에 보고된 연구와의 막 성능 비교를 위한 상한 플롯을 나타내는 그래프이다(데이터는 다른 곳에서 보고된 다양한 연구에서 수집되었으며, 화살표는 PIM-g-MOF-x 성능이 순수 Pebax 막에서 개선되었음을 나타냄).

도 9는 (a) 열화시간 및 (b) 작동온도가 PIM-g-MOF-1막의 CO₂ 투과도 및 CO₂/N₂ 선택도에 미치는 영향을 나타내는 그래프이다.

도 10은 (a) UiO-66-NH₂ 및 (b) PIM-g-MOF(PIM-g-MOF)의 SEM 이미지이다.

도 11은 UiO-66-NH₂ 및 ISP-UiO-66 입자에 대한 XRD 스펙트럼이다.

도 12는 UiO-66-NH₂ 및 PIM-g-MOF 입자에 대한 (a) TGA 및 (b) DTG 곡선이다.

도 13은 (a) 순수 Pebax 막, PIM-g-MOF 함량이 (b) 0.5 wt%, (c) 1 wt%, (d) 3 wt% 및 (e) 5 wt%를 가진 MMMs의 사진이다.

도 14는 (a) 순수 Pebax 막 및 다양한 MOF(PIM-g-MOF) 함량을 갖는 MMMs의 ATR-FTIR 스펙트럼 및 (b) 1800~500cm⁻¹의 동일한 스펙트럼이다.

도 15는 (a) UiO-66-NH₂-1 및 (b) UiO-66-NH₂-3의 SEM 이미지이다.

도 16은 CO₂, N₂ 투과도 및 CO₂/N₂ 선택도에 대한 압력 영향을 나타내는 그래프이다(투과도는 2atm에서 공급압력으로 초기 투과도에 의해 표준화됨).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

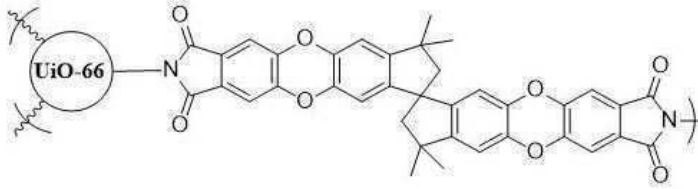
[0038] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 자료들과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0039] 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.

[0040] 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.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따르면 UiO-66-NH₂ 금속 유기골격체(Metal Organic Framework, MOF) 표면에 내재적 미세 기공성 고분자(PIM)가 그래프팅 중합된 하기 화학식 1의 구조를 가지는 PIM-g-MOF 및 상기 PIM-g-MOF가 첨가된 고분자 지지체를 포함하는,

[0043] (화학식 1)



[0044]

[0045] 개질화된 UiO66-MOF 와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막을 제공한다.

[0046] 상기 UiO-66-NH₂ 금속 유기골격체(Metal Organic Framework, MOF)는 그래프팅 중합의 반복 단위로 디클로로 모노머를 포함할 수 있다.

[0047] 상기 PIM-g-MOF의 함량은 상기 고분자 지지체 100 wt% 대비 0.5 내지 5.0 wt%인 것을 특징으로 하며, 보다 바람직하게는 상기 PIM-g-MOF의 함량은 상기 고분자 지지체 100 wt% 대비 0.5 내지 1.0 wt%인 것을 특징으로 한다.

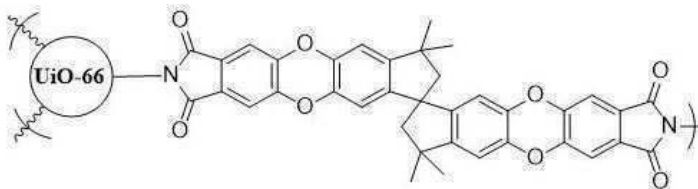
[0048] 상기 PIM-g-MOF는 평균 입자 크기가 248±20nm인 팔면체 형태를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0049] 상기 고분자 지지체는 Pebax 고분자인 것을 특징으로 한다. 상기 Pebax 고분자는 폴리아미드(PA)와 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0050] 본 발명의 다른 실시예에 따른 개질화된 UiO66-MOF 와 Pebax 고분자를 이용한 이산화탄소 분리용 혼합 고분자 분리막 제조방법은 UiO-66-NH₂ 금속 유기골격체(Metal Organic Framework, MOF) 표면에 내재적 미세 기공성 고분자(PIM)가 그래프팅 중합하여 하기 화학식 1의 구조를 가지는 PIM-g-MOF를 마련하는 단계; 및

[0051] 상기 PIM-g-MOF를 고분자 지지체에 첨가하는 단계;를 포함한다

[0052] (화학식 1)



[0053]

[0055] 1. 실험

[0056] 1.1. 물질

[0057] 도쿄화학공업(TCI)에서 4,5'-디클로프탈릭 무수물을 구입하고, 5,5',6,6'-테트라하이드록시-3,3,3,3'-테트라메틸-1,1'-스파이로비신텐(97%)을 알파에사르 (Alfa Aesar)에서 구입하여 사용했다. 염화 지르코늄(ZrCl₄)과 2-아미노테레프탈산은 서울 알파에사르(Alfa Aesar)(서울, 한국)에서 얻은 것이다. Pebax는 아르케마에서 구입했다. 메탄올, 에탄올, 클로로포름, 디메틸포름아마이드, 탄산칼륨 등이 한국의 대중화학으로부터 구입했다. 아세트 무수물, 아세트산, 트리에틸아민은 시그마 알드리치로부터 얻어졌다.

[0059] 1.2. PIM-grafted-MOF 1 제조

[0060] 이전에 보고된 방법에 따라 UiO-66-NH₂(5)가 제조되었다. 간단히 말하면 2-아미노 테레프탈산(1.0g, 5.5mmol), ZrCl₄(1.28g, 5.5mmol) 및 3.15mL의 아세트산의 혼합물을 80mL의 DMF에 용해하였다. 용액은 테플론 계열의 고압

멸균기에 옮겨져 120 °C에서 24시간 동안 가열되었다. 노란색 현탁액은 여러 번 원심 분리하여 메탄올 세정 후 1주일 동안 메탄올에 재분산한 후 최종적으로 120 °C의 진공 오븐에서 24시간 동안 활성화하였다.

[0061] UiO-66-NH₂(5) MOF 제조 후 PIM-g-MOF(1) 제조를 위해 2단계 합성 절차가 이어졌다.

[0062] 첫 번째 단계에서 220mg의 UiO-66-NH₂ MOF를 4,5-디클로로프탈산 무수물 240mg과 함께 DMF 7mL에 분산시킨 후 반응 혼합물에 아세트 무수물(Ac₂O), 트리에틸 아민(TEA)을 첨가하였다. 그 후, 이 혼합물은 110 °C에서 8시간 동안 둥근 바닥 플라스크에 저으면서 환류되었다. 얻어진 분말은 미반응 단량체를 제거하기 위해 DMF와 클로로포름을 사용하여 여러 번 원심분리기로 분리되었다.

[0063] 두 번째 단계에서 80 °C에서 얻은 노란색 분말을 건조시킨 후 TTSBI (5,5,5,6,6'-테트라하이드록시-3,3,3'-테트라메틸-1,1'-스피로비신단)(97%) 단량체와 추가 반응하여 PIM 모노머로 표면 개질된 UiO-66-NH₂ MOF 로 그래프팅하였다. 마지막으로 DMF 15 mL에 UiO-66-NH₂ MOF를 함유한 디클로로 무수물 500mg을 테트라올 모노머와 탄산 칼륨(K₂CO₃) 3g이 있는 MMF 15 mL 내에 분산시켜 PIM-g-MOF를 합성했다. 그 후 혼합액은 바닥 원형 플라스크에 120 °C에서 24 시간 동안 자기 교반으로 환류하였다. 얻어진 분말은 DMF와 클로로포름으로 여러 번 세척한 후 이틀간 80 °C 이하에서 건조시켰다. 추가 사용을 위해 원심분리 갈색 분말을 저장했다. 감쇠된 총 반사율-푸리에 변환 적외선 분광법(ATR-FTIR) (cm⁻¹): 2955, 2927 및 2855 (테트라올 모노머에서 비롯된 C-H 비대칭 및 대칭 스트레칭), 1735 (이미드 C=O 스트레칭), 1567 (Zr⁴⁺와 연결된 COO-), 1356 (이미드 C-N 대칭 스트레칭) 및 1092(C-O-C 스트레칭).

[0065] 1.3. PIM-g-MOF (1)가 첨가된 Pebax 기반 MMMs, PIM-g-MOF-x의 제조

[0066] Pebax 펠릿 500 mg을 에탄올 10 mL와 물 혼합 용매(70:30)에 녹인 후 80 °C에서 3시간 교반한다. 필러는 에탄올과 물 혼합물(70:30) 5 mL에 초음파 인가 및 교반을 하면서 분산되었다. 그런 다음 필러가 분산된 용액을 Pebax 용액에 첨가하고 MOF가 매트릭스에 잘 분산되도록 초음파 분산하였다. 그 후, 혼합물을 페트리 접시에 붓고 실온에서 24시간 동안 건조하였다. 마지막으로, 제조된 막은 용매를 완전히 제거하기 위해 진공 오븐에서 80 °C로 추가 건조되었다. PIM-g-MOF-1의 감쇠된 총 반사율-푸리에 변환 적외선 분광법(ATR-FTIR) (cm⁻¹): 3298(N-H 스트레칭), 2945, 2903 및 2862(C-H 비대칭 및 대칭 스트레칭), 1739(이미드 C=O 스트레칭), 1637(H-N-C=O 스트레칭), 1580(Zr⁴⁺와 연결된 COO-), 1347(이미드 C-N 대칭 스트레칭), 1257(CH₂-O-CH₂ 비대칭 스트레칭), 1097(CH₂-O-CH₂ 대칭 스트레칭) 및 950(CH=CH 굽힘). 다른 모든 막은 피크 강도가 감소된 유사한 IR 스펙트럼을 보였으나, N-H 스트레칭의 피크 위치는 낮은 파수로, C=O 스트레칭의 경우 약간 높은 파수로 이동했다.

[0068] 1.4. 특성 및 측정

[0069] 구조와 물리적 특성은 ¹H NMR, ATR-FTIR 분광학에 의해 분석되었다. 열중량 분석(TGA)을 통해 열 특성을 분석했고, 범용 시험기(UTM)를 통해 기계적 특성을 측정했다. 막의 형태는 광각 X선 회절(WAXD), 스캔 전자 현미경(SEM), 원자력 현미경(AFM)을 사용하여 결정되었다. 기체 분리 성능은 일정한 부피 변동 압력 조건에서 시차 측정기를 사용하여 측정되었다.

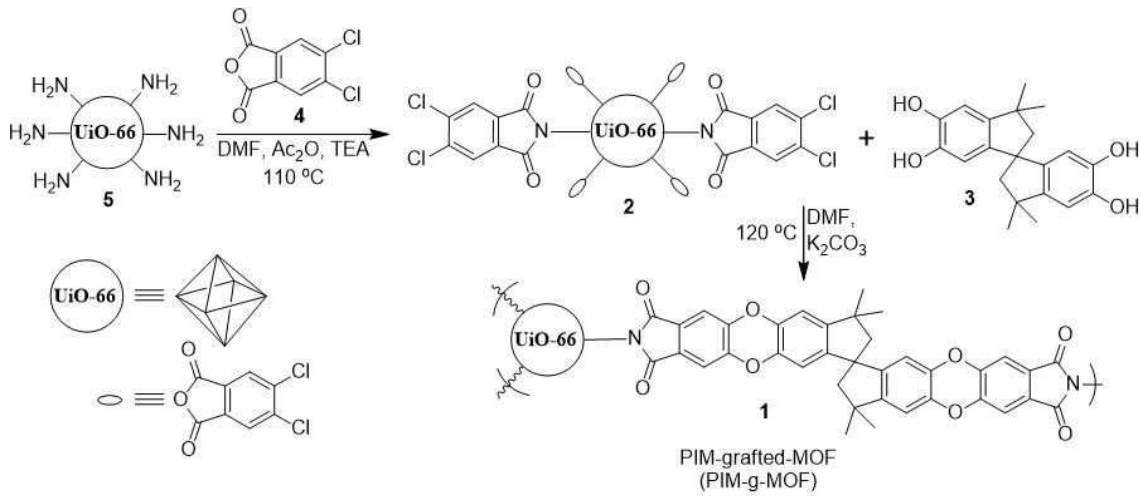
[0071] 2. 결과 및 토의

[0072] 2.1 UiO-66-NH₂ (5) 및 이의 PIM-grafted-MOF 형태, PIM-g-MOF (1)의 합성 및 특징

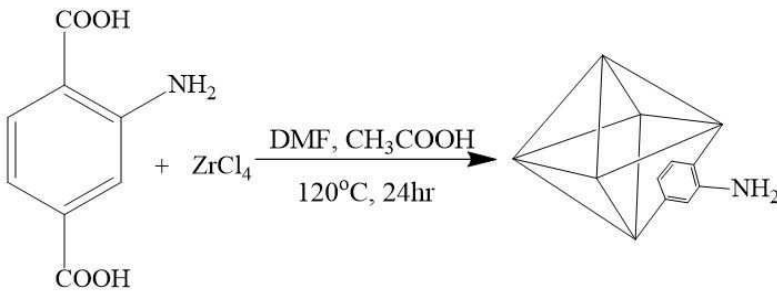
[0073] 이전에 보고된 절차에 따라 UiO-66-NH₂(5)는 염화 지르코늄과 2-아미노테프탈산 사이의 반응에 의해 합성되었다(모식도 2). UiO-66-NH₂(5)는 4,5-디클로로프탈릭 무수물(4)과 추가로 반응하여 이미드 MOF(2) 공단량체에 디클로로 작용기(중합 활성 부위)를 형성하고 TTSBI(5,5',6,6'-테트라하이드록시-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비스인덴)(3) 모노머와 중축합 반응을 통해 중합하여 PIM-grafted-MOF(1)을 형성했다(모식도 1). 이 개질된 MOF

는 단순히 PIM-g-MOF(1)로 표시된다.

(모식도 1)



(모식도 2)



PIM-g-MOF(PIM-g-MOF, 1)의 FTIR 스펙트럼은 UiO-66-NH₂(5)에 비해 흡수 피크의 특징적인 변화를 보여주었다. UiO-66-NH₂(5)의 특징적인 피크는 3469 cm⁻¹ (N-H 비대칭 스트레칭), 3361cm⁻¹(N-H 대칭 스트레칭), 1662cm⁻¹(-NH₂ 굽힘) 및 1100cm⁻¹(C-NH₂ 스트레칭)이다. 이러한 피크는 기능화된 PIM-g-MOF에서 크게 감소했다 (도 2a). 또한, PIM-PI 폴리머에서 비롯된 1716 cm⁻¹ (C=O의 스트레칭), 1358 cm⁻¹ (이미드 C-N 스트레칭) 및 2935, 2853 cm⁻¹ (대칭 및 비대칭 C-H 스트레칭)에 집중된 새로운 피크가 PIM-g-MOF(1)의 스펙트럼에 나타났으며, 이로써 해당 PIM 관능기(예: PIM-g-MOF, 1)에 UiO-66-NH₂가 성공적으로 그래프팅된 것을 뒷받침한다. 그럼에도 불구하고 1656 cm⁻¹(N-H 굽힘)에서 매우 작은 피크가 있고 3364 cm⁻¹(N-H 스트레칭)에 집중된 넓은 피크가 있는 것은 MOF 구조(UiO-66-NH₂)의 아민기 중 일부가 PIM 관능기와 완전히 중합되지 않고 변형되지 않은 형태로 남아 있음을 나타낸다.

또한, UiO-66-NH₂(5)와 PIM-g-MOF(1)의 ¹H NMR 스펙트럼은 NaOD(aq) 용액을 사용하여 PIM-g-MOF(PIM-g-MOF)를 분해한 후 음과를 통해 분석되었다.

7.36-7.31ppm과 6.85-6.80ppm의 새로운 피크는 ArH 피크에 기인했다; 1.9ppm과 1.54ppm은 PIM-g-MOF(1)의 중합 PIM-PI 단위로부터 CH와 CH₃에 기인했다(도 2c). 이 스펙트럼을 UiO-66-NH₂(5)(도 2b)의 스펙트럼과 비교한 결과, 원하는 PIM-g-MOF에 UiO-66-NH₂의 아민기의 중합이 성공했음을 나타냈다(도 2c).

도 10은 순수 UiO-66-NH₂(5)와 PIM-grafted-MOF(PIM-g-MOF)의 스캔 전자 현미경(SEM) 이미지를 보여준다. PIM-g-MOF(1)는 평균 입자 크기가 약 248±20nm인 팔면체 형태를 보인 반면, 순수 MOF UiO-66-NH₂(5)는 동일한 팔면체 형태를 가졌지만 평균 입자 크기가 141±15nm였다. 이러한 측정은 PIM-grafted-MOF의 입자 크기가 UiO-66-

NH₂와 비교하여 입자 형태의 변화 없이 증가했음을 보여준다. 이는 또한 그래프팅에 의한 UiO-66-NH₂의 성공적인 기능화를 나타낸다.

[0082] 또한, 광각 X선 회절(WAXD) 결과는 개질 후에도 UiO-66-NH₂(5)와 PIM-grafted-MOF(1) 모두에 대한 결정 회절 패턴이 유지된다는 것을 보여주었고, 이는 PIM 단위로 MOFs (UiO-66-NH₂)의 기능화 이후 결정 구조에 전혀 없거나 또는 무시할 만한 영향만이 있음을 시사한다 (도 11).

[0083] UiO-66-NH₂(5)와 PIM-g-MOF(1)의 열 안정성은 열중량 분석으로 특징지어졌다 (TGA, 도 12). UiO-66-NH₂의 경우 약 50-150 °C의 첫 번째 중량 감소는 수분 방출 때문이었다. 약 200-250 °C의 두 번째 중량 감소 단계는 기공에서 DMF가 분해되었기 때문이다. 더 높은 온도에서 관찰된 세 번째 중량 감소 단계는 유기 링커와 프레임워크의 분해에 기인했다. PIM-g-MOF(1)에서 중량 감소는 300 °C 근처에서 시작되는데, 이는 MOF 구조의 유기 링커에 부착된 PIM 사슬의 열분해 가능성이 있기 때문이다. 대조적으로, UiO-66-NH₂의 열분해는 265 °C 근처에서 시작되며, MOF에 비해 PIM-PI의 높은 열 안정성 때문에 PIM-g-MOF(1)의 열 안정성 증가를 보여준다. 이것은 MOF의 성공적인 기능화에 대한 또 다른 지표이다.

[0085] 2.2. MMMs, PIM-g-MOF-x@Pebax의 제조 및 특성

[0086] 3.2.1 PIM-g-MOF-x@Pebax의 합성

[0087] 다른 함량의 PIM-g-MOF(0.5-5 wt% 함량)를 갖는 일련의 MMMs, PIM-g-MOF-x는 용매 주조 방법에 따라 에탄올:물 (3:1)을 사용하여 제조되었다. 우선 Pebax는 (에탄올+물) 용매 혼합물에 용해되었고, PIM-g-MOF(1)는 동일한 용매에 두개의 다른 비알로 분산되어 20분 동안 초음파를 가했다. 그리고 여과된 Pebax 용액을 MOF 현탁액에 첨가하여 2시간 동안 함께 혼합했다. 이 다성분 현탁액은 페트리 접시(Petri-dish)에서 주조 후 느린 용매증발법에 따라 자립막 제조에 사용되었다. 모든 함량의 용액은 균일하고 유연한 필름을 형성했다 (도 13).

[0088] PIM-g-MOF(1)와 Pebax에서 제조된 MMMs는 단순히 PIM-g-MOF-x로 지정된다. 여기서 x는 Pebax 지지체에서의 MOF 함량 wt%를 나타낸다. 4가지 다른 MMMs, 즉 PIM-g-MOF-0.5, PIM-g-MOF-1, PIM-g-MOF-3, PIM-g-MOF-5는 각각 0.5, 1, 3, 5 wt% MOF로 제조된다.

[0089] 또한 화학적으로 기능화된 UiO-66의 해당 PIM-g-MOF-x 특성에 대한 영향을 조사하기 위해 in-situ 막 주조를 위한 PIM-g-MOF-x의 제조에 적용된 것과 동일한 방법에 따라 Pebax 공중합체와 다른 함량을 갖는 순수 UiO-66-NH₂(5)를 물리적으로 혼합하여 비교를 위해 혼합막을 준비했다. 이 막은 1 및 3 wt% 순수 UiO-66-NH₂ MOF가 첨가된 MMMs에 대해 각각 UiO-66-NH₂-1 및 UiO-66-NH₂-3으로 지정하였다.

[0091] 2.2.2 MMMs, PIM-g-MOF-x의 특성

[0092] MOF 함량이 다른 MMMs, PIM-g-MOF-x의 구조는 ATR-FTIR을 이용한 비교 분광 분석에 의해 특징지어졌다. 또한 비교를 위해 전구체 MOF(PIM-g-MOF, 1)와 순수 고분자 Pebax(도 14a)의 IR 스펙트럼이 포함되었다.

[0093] ATR-FTIR 분광법은 필러와 Pebax 고분자 매트릭스 사이의 상호작용을 조사하기 위해 사용되었다. N-H 스트레칭 (3303cm⁻¹), H-N-C=O 스트레칭(1640cm⁻¹), C-O-C 스트레칭(1100cm⁻¹)의 특성 피크는 Pebax 중합체 주쇄(아미드 결합과 PEG 사슬과 연관됨)에 할당된다. 또한, 각각 대칭 및 비대칭 C-H 스트레칭 진동에 해당하는 2945와 2865 cm⁻¹에서 신호의 강도와 피크 면적도 Pebax 고분자에 대해 관찰되었다(도 14a).

[0094] 대조적으로, PIM-g-MOF(1) 입자의 존재로 인해 Pebax 막의 특성 피크(C=O, C-O-C) 중 일부는 강도가 감소하였고 더 높은 주파수(도 14b)로 약간 이동하였다.

[0095] 이 데이터는 고분자 매트릭스에 PIM-g-MOF(1) 입자를 첨가하는 것이 PA 세그먼트의 아마이드 질소 사이 혹은 폴리머 사슬 및 유도된 미세결정 구조와 관련된 다른 사슬의 카보닐 산소와의 수소 결합을 부분적으로 파괴한다는 것을 시사한다.

[0096] 따라서 도 14a에서 관찰된 바와 같이, MMMs의 FTIR 스펙트럼은 수소 결합하지 않은 및 수소 결합 N-H 그룹에 각

각 할당된 3309와 3205 cm^{-1} 의 두 개의 피크로 구성된 아미드 그룹의 N-H 스트레칭 진동을 포함하여 순수 Pebax 막의 스펙트럼과 매우 유사하다. PIM-g-MOF(1) 입자가 있는 경우, 두 피크 모두에서 상당한 강도의 감소가 관찰되었고, 수소 결합의 부분적 붕괴로 인해 수소 결합 피크가 3205 cm^{-1} 에서 3194 cm^{-1} 로 이동했다. 카보닐기 H-N-C=O의 수소결합 스트레칭 진동에 의한 피크도 같은 이유로 강도가 감소해 1645 cm^{-1} 에서 1635 cm^{-1} 로 이동했다. 또한 1101 cm^{-1} 에서 에테르기의 스트레칭 진동에 할당된 피크 강도도 감소하였다. 이것은 Pebax 고분자의 아마이드 결합(-NH 그룹)과 MOF의 이미드 카보닐(C=O) 사이에 수소 결합의 형성을 지지한다. 따라서 MOF의 존재는 필터의 경화 효과로 인해 Pebax에서 일부 기능기의 자유로운 이동을 억제한다. 이 데이터를 기반으로, 내장된 PIM-g-MOF(1)가 Pebax 매트릭스에 성공적으로 첨가되었다고 결론 내렸다.

2.3 MMMs의 열적 및 기계적 물성

PIM-g-MOF를 포함하는 본 발명의 MMMs, 즉 PIM-g-MOF-x의 열 안정성은 열중량 분석(TGA)에 의해 조사하였고 PIM-g-MOF(1)의 결과와 비교하였다(도 3c, 3d).

깔끔한 Pebax 막은 350~490 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 단 하나의 열 중량 손실 단계를 가지고 있는 것으로 나타났으며, 이는 Pebax의 분자 사슬의 열적 분해에 기인한다. 일반적으로 MMMs의 열 중량 손실 곡선의 모양은 깔끔한 Pebax와 비슷하며, 360 $^{\circ}\text{C}$ 를 중심으로 한 주요 열 분해 단계가 있다. PIM-g-MOF(1) 함량이 증가함에 따라 MMMs의 주요 열 분해 시작 온도는 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 338 $^{\circ}\text{C}$ 로 감소하였다. 이러한 현상은 더 많은 PIM-g-MOF(1)를 삽입함으로써 더 많은 수소 결합을 방해하기 때문에 분자간 응집 에너지가 감소하기 때문이다. 동시에 MMMs의 열 중량 손실 추세는 440 - 600 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 느려졌지만, 표 1에 표시된 것처럼 모든 PIM-g-MOF-x에서 최대 중량 손실 온도(T_{max})는 유사했다. 이러한 결과는 막 매트릭스에서 추가된 PIM-g-MOF의 간섭에 의해 발생하지만, MMMs은 고온에서 양호한 열 안정성을 유지했다.

표 1

Membrane [↙]	T_d ($^{\circ}\text{C}$) [↙]	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$) [↙]
Pebax [↙]	350 [↙]	416 [↙]
PIM-g-MOF-0.5 [↙]	348 [↙]	418 [↙]
PIM-g-MOF-1 [↙]	346 [↙]	417 [↙]
PIM-g-MOF-3 [↙]	341 [↙]	414 [↙]
PIM-g-MOF-5 [↙]	338 [↙]	413 [↙]

T_d : onset of decomposition temperature; T_{max} : maximum weight loss temperature.[↙]

막의 기계적 특성은 도 3c, 3d 및 표 2와 같이 막의 인장 응력, 신률 및 영률 특성에 대한 PIM-g-MOF(1) 필터의 영향을 조사하기 위해 UTM을 사용하여 측정하였다. 필터와 고분자 세그먼트의 상호작용은 전체 막의 가소성, 인장 강도 및 탄성에 큰 영향을 미친다.

표 2

Membrane	Elongation at break (%)	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)
Pebax	684.4	11.2	0.80
PIM-g-MOF-1	596.5	16.08	1.61
PIM-g-MOF-3	504.4	16.1	2.01
PIM-g-MOF-5	420.9	15.9	1.93

[0105]

[0106] 도 3c, 3d에서 보듯이, 영률은 MMMs에서 PIM-g-MOF(1) 필러 함량이 증가함에 따라 점진적으로 증가한다. 표 2와 같이 0.80 GPa ~ 1.61 및 2.01 GPa로 고분자와 필러 사이의 더 강한 계면 상호작용을 확인할 수 있다. 막의 영률은 막의 기계적 특성을 악화시키는 필러 응집이 증가하여 높은 필러 함량(5 wt%)에서 손실이 발생하지만, 필러 함량이 높은 MMM, PIM-g-MOF-5는 여전히 순수 Pebax 막에 비해 영률 값(142%)이 높다.

[0107] 또한 MMMs의 인장 강도는 MOF 함량이 증가함에 따라 증가하며, 이는 MOF와 고분자 매트릭스 간의 상호 작용이 개선되었음을 나타낸다. 반대로, MMMs의 파손시 신률은 PIM-g-MOF(1)의 첨가에 따라 감소하며, 이는 고분자-필러 계면에서 고분자 사슬 강성화에 의해 유도된 막 연성의 감소로 설명될 수 있다.

[0108] 따라서, PIM-g-MOF(1)를 첨가하면 고분자와 MOF 사이의 상호 작용이 강화되어 순수 Pebax 막의 기계적 특성을 효과적으로 개선할 수 있으며, MMMs의 안정성은 가스 분리 막으로 사용하기에 충분하다.

[0110] 2.4 WAXD, SEM, 및 AFM에 의한 형태학적 분석

[0111] WAXD를 사용하여 얻은 Pebax 및 MMMs의 XRD 패턴(도 4)은 필러의 배열과 고분자 사슬의 구조적 변화를 연구하기 위해 사용되었다. Pebax 고분자의 폴리아미드 결정상 및 비결정상 PEO 세그먼트의 특징적인 피크는 $2\theta = 15\sim 24^\circ$ 사이였다. 도 4에서 MMMs에 나타난 새로운 피크는 PIM-g-MOF(1) 구조에 해당하는 $2\theta = 6.5^\circ, 11.4^\circ, 20.1^\circ$ 및 23.1° 근방이다. PIM-g-MOF(1) 필러 함량이 증가하면 MOF 피크가 더 강렬해져 MMMs에서 필러 함량이 더 많아지고, PIM-g-MOF가 Pebax 고분자의 사슬 패키징을 방해하여 가스 전달을 위한 자유 부피를 생성한다.

[0112] PIM-g-MOF 첨가 MMMs(PIM-g-MOF-x)의 미세 구조는 FE-SEM(도 5)을 사용하여 MMMs의 표면 형태를 연구함으로써 분산과 계면 접착을 조사하기 위해 추가로 분석하였다. 순수 고분자 멤브레인(Pebax)과 개질되지 않은 UiO-66-NH₂ 포함 혼합막(UiO-66-NH₂-1 및 UiO-66-NH₂-3)의 SEM 분석 결과도 비교를 위해 포함되었다.

[0113] 순수 고분자 막은 매끄럽고 결함이 없는 형상(도 5a)을 보여주었지만 혼합막인 UiO-66-NH₂-1(도 15a)과 UiO-66-NH₂-3(도 15b)은 효과적인 MOF-고분자 상호작용의 부족으로 인하여 Pebax 고분자와 UiO-66-NH₂ 필러 사이의 계면에서 발생한 응집된 내부 형상을 보여주었다. 도 15에 나타난 입자 응집은 기체 분리 성능에 부정적인 영향을 미칠 수 있다.

[0114] 대조적으로, Pebax 고분자 상의 MOF 분포는 MOF 함량에 따라 다르지만, 모든 MMMs(PIM-g-MOF-x)의 표면 이미지에는 결함이 없는 미세 구조가 나타났다(도 5b-5c). MMMs의 SEM 이미지는 PIM-g-MOF-0.5와 PIM-g-MOF-1에서 PIM-g-MOF의 우수한 분산 상태를 보여주었다(도 5b, 5c). 그러나 MOF 입자는 PIM-g-MOF-3(도 5d)에서 약간 응집되기 시작하며, 응집은 5% 함량인 PIM-g-MOF-5(도 5e)에서 더 뚜렷하게 나타난다.

[0115] MOF의 균일한 분산은 빠른 확산을 통해 MOF의 다공성 구조를 통한 가스 분자의 전달을 가능하게 하며, 따라서 가스 투과성을 증가시킨다. 반대로, 막의 입자 응집 형태는 기공의 차단 또는 MOF-고분자 계면을 둘러싼 고분자의 밀도화로 인해 기체 분리 성능을 낮출 것이다.

[0116] 따라서 SEM에 의한 MMMs의 형태학적 분석은 다양한 MOF 함량을 갖는 모든 MMMs에 대해 균일하고 결함이 없는 막

을 형성함에도 불구하고, 잘 분산된 MOF 형태학으로 가장 효과적인 기체 분리 성능을 얻기 위해 최적의 수준의 MOF 함량이 있음을 시사한다. 또한 PIM-g-MOF-x MMMs은 매트릭스로 Pebax를 사용한 UiO-66-NH₂ MOF를 포함하는 MMMs의 이전 보고서보다 막에서 더 나은 입자 분산을 보여주었다.

[0117] 막에서 PIM-g-MOF-x와 Pebax의 형태학은 원자력 현미경(AFM)에 의해 추가로 조사하였다. 도 6에서 볼 수 있듯이, Pebax 막은 무작위로 분포된 연결 및 경질 세그먼트로 구성되어 있으며, 불완전한 상 분리 형태를 만든다. Pebax는 미세상 분리를 유도할 수 있는 연결 고무상과 경질 유리상을 가진 분할된 공중합체이다. 그러나 기존 관측 결과 순수 Pebax의 경질 유리 PA 세그먼트는 AFM 이미지에서 더 어두운 색의 고무질 PEO 세그먼트에 임베딩되어 색상이 더 밝게 보이게 하는 막대 유사 라멜라 구조를 가지고 있다(도 6a). 이에 비해 PIM-g-MOF-1(도 6b)의 경우 MOF 표면 근처의 PA 상은 십자형 배열로 MOF의 긴 축에 주로 지향하며 보다 조직적이다.

[0118] 그러나 도 6c, 6d에서 순수 Pebax 막은 3D 형상 이미지에서 표면이 매끄러웠으며 MMM에 1 wt% PIM-g-MOF를 추가하면 막의 거칠기가 변한다(도 6d). 요약하면, 표면과 3D 이미지는 고분자 매트릭스가 MOF를 완전히 둘러싸며, 돌출부가 관찰되지 않았음을 나타낸다. 또한, 표면 거칠기의 증가는 막에 더 효과적인 표면적을 제공하므로 가스 접촉과 고분자 표면의 후속 용해에도 도움이 된다. 전반적으로, 매트릭스와 PIM-g-MOF 사이에서 매우 좋은 상 상호작용이 관찰되었다.

[0119] 또한, PIM-g-MOF-x 막에서 획득한 강력한 MOF-고분자 호환성을 보여주었다.

[0121] 2.5 혼합막의 기체 분리 성능

[0122] PIM-g-MOF(1)의 함량이 다양한 MMMs(PIM-g-MOF-x)의 단일 기체 투과도는 1 atm과 30 °C에서 일정한 부피/가변 압력 방법을 사용하여 측정하였다.

[0123] 독립적으로 제작된 3개의 막에서 각 가스마다 3번씩 측정이 수행되었으며 평균값이 보고되었다. 이상적인 선택도(단순히 선택도라고 함)은 투과도가 높은 gas와 투과도가 낮은 gas의 비율로 계산되었다. N₂, CH₄, CO₂에 대한 가스 분리 결과와 이들의 순선택도(즉, P_{CO₂/N₂} 및 P_{CO₂/CH₄})는 표 3과 도 7에 나와 있다.

표 3

Membrane Code [↵]	^a Permeability, Barrer [↵]			Selectivity, α [↵]	
	CO ₂ [↵]	N ₂ [↵]	CH ₄ [↵]	CO ₂ /N ₂ [↵]	CO ₂ /CH ₄ [↵]
Pebax [↵]	141.4 [↵]	4.0 [↵]	12.1 [↵]	35.3 [↵]	11.7 [↵]
PIM-g-MOF-0.5 [↵]	234 [↵]	4.2 [↵]	14.4 [↵]	55.7 [↵]	16.3 [↵]
PIM-g-MOF-1 [↵]	247 [↵]	4.4 [↵]	14.5 [↵]	56.1 [↵]	17 [↵]
PIM-g-MOF-3 [↵]	196.5 [↵]	3.7 [↵]	11.5 [↵]	53.1 [↵]	17.1 [↵]
PIM-g-MOF-5 [↵]	114.3 [↵]	2.3 [↵]	6.7 [↵]	50 [↵]	16.9 [↵]

^aPermeability in Barrer, where 1 Barrer = 10⁻¹⁰[cm³ (STP) cm]/(cm² s cm Hg)[↵]

[0124]

[0125] 순수 Pebax 막은 CO₂/N₂, CO₂/CH₄ 선택도가 각각 35.3, 11.7와 함께 141.4 barrer 의 CO₂ 투과도를 보였다(표 3).

[0126] 도 7a와 같이, 모든 gas에 대하여 MMMs는 Pebax 고분자 매트릭스에서 PIM-g-MOF 함량이 최대 1wt%까지 증가함에 따라 선택도와 투과도가 점진적으로 증가했다. 그러나 PIM-g-MOF 필러의 함량을 3 wt%로 더 증가시키면 CO₂/N₂ 선택도가 감소하여 CO₂ 투과도가 감소한다. 1wt% 함량에서 PIM-g-MOF-1 MMM은 CO₂ 투과도에 대해 247 Barrer, CO₂/N₂ 선택도에 대해 56.1의 최적의 CO₂/N₂ 분리 성능을 나타내며, 이는 순수 Pebax 막에 비해 각각

75%, 59% 높다. 이러한 결과는 MMMs에 PIM-g-MOF 입자를 첨가하면 1 wt% 함량의 최적값으로 가스 분리 성능이 크게 향상된다는 것을 나타낸다.

- [0127] CO₂ 투과도와 CO₂/N₂, CO₂/CH₄ 선택도의 증가는 UiO-66-NH₂ 입자의 층간 공간에서 CO₂-친화 및 자유 부피 강화 모이어티로서 PIM의 존재에 기인할 가능성이 높다. MOF 입자의 표면에 PIM 작용기의 존재는 또한 고분자 매트릭스의 강성 세그먼트와 필러 사이의 수소 결합 상호작용을 유도한다(FTIR, SEM, AFM 분광학에 의해 확인됨). 이러한 수소 결합의 형성은 빠르고 선택적인 기체 분리 과정에 필요한 고분자 사슬과 PIM-g-MOF 필러 사이의 계면 호환성을 강화한다. 3 wt%와 같은 높은 PIM-g-MOF 함량에서는 CO₂ 투과도가 감소했지만, 특히 가스의 선택도는 순수 고분자 매트릭스보다 더 높은 값으로 유지된다.
- [0128] 모든 순수 고분자 및 MMMs에서는 $P(\text{CO}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2)$ 순으로 기체 투과도가 감소하였다. 이러한 결과는 반 결정체 Pebax 기반 고분자와 다공성 MOF 기반 MMMs에서 관찰된 대표적인 침투 거동과 일치하며, MOF 함량이 증가함에 따라 투과도가 증가하기 시작했다(도 7a 및 표 3). 또한 이 순서는 도 7b와 같이 기체의 응축성과 관련된 임계 온도의 증가 순서와 일치한다.
- [0129] 대조적으로, MMMs의 CO₂ 선택도(N₂와 CH₄에 대한)는 MOF 함량이 최대 1wt%까지 증가할수록 증가했다. CO₂/N₂와 CO₂/CH₄ 선택도는 각각 35.3과 11.7에서 56.1과 17.1로 증가하였다(도 7c와 표 3).
- [0130] 일반적으로 기체 분리막을 통한 분자 투과율은 용해도와 확산도의 두 가지 중요한 특성에 의해 결정된다. 여기서 PIM-g-MOF-x MMMs의 CO₂ 투과도 강화를 추가로 조사하기 위해 기체 확산도와 용해도의 상세 분석이 도 7d에 요약되어 있다. PIM-g-MOF-1의 CO₂ 투과도 증가는 주로 CO₂에 대한 높은 흡착 및 확산 계수에 기인하며, 투과도 역시 동일한 순서인 $\text{Pebax} < \text{PIM-g-MOF-0.5} < \text{PIM-G-MOF-1}$ (도 7d)을 따른다.
- [0131] 물리적 결합에 의해 고강성 및 다공성 MOF를 고분자 매트릭스에 첨가하면 고분자 사슬 패키징이 흐트러지고 Pebax의 결정성이 감소한다(XRD 분석에 의해 확인됨). 그 결과 가스 확산을 위한 자유 부피가 증가했다. 또한, 고분자 매트릭스에서 잘 분산된 MOF는 기공 구조를 통한 기체 분자의 확산을 촉진하는데, 이는 확산 경로가 고분자 매트릭스를 통한 확산보다 더 적은 에너지(E_d)를 요구하기 때문이다.
- [0132] 확산도와 더불어 MOF는 또한 가스의 용해도를 향상시키며(도 7d) 이 또한 문헌에 보고되었다. 결과적으로, 기체 투과도는 MOF 입자가 고분자 매트릭스에 잘 분산되는 수준까지 증가한다(최대 1 wt% MOF가 포함된 막, PIM-g-MOF-1) (표 3, 도 7). 이러한 투과도 향상은 많은 이전 연구에서 필러의 높은 함량(5-20 wt%)에도 Pebax 고분자 막의 성능이 크게 개선되지 않았다는 것을 보고했기 때문에 중요하다.
- [0133] 그러나 PIM-g-MOF-x의 투과도는 3 wt% MOF 함량(PIM-g-MOF-3)에서 감소하기 시작하고 5% 함량(PIM-g-MOF-5)에서 극적으로 감소한다. PIM-g-MOF-3(196.5 Barrer)의 투과도는 여전히 순수 Pebax 막(표 3)보다 높았으며, 투과도는 PIM-g-MOF-5에서 순수 Pebax 막보다 낮은 ~114.3 Barrer로 감소하였다. 높은 MOF 함량(PIM-g-MOF-5)에서 PIM-g-MOF-x의 투과도가 감소하는 여러 가지 이유가 있을 수 있으며, 여기에는 계면에서 고분자 밀도화를 유발하는 MOF의 응집체, PIM-g-MOF의 금속 이온과 고분자의 CO₂ 친화도의 감소를 유발하는 에테르기의 산소 사이의 선호된 상호작용 및 기공 구조를 통과하는 가스의 이동을 방해하는 MOFs의 응집과 같은 이유가 있다.
- [0134] 축적된 MOFs를 둘러싸고 있는 고분자의 응집과 이에 따른 밀도화(강성 물질을 탄성체가 둘러싸는 의미와 유사함)는 가스 전달에 장벽을 유발하며, 이는 PIM-g-MOF-x의 가스 투과도를 순수한 고분자에 비해 감소시킨다. PIM-g-MOF-x의 확산도는 투과도와 동일한 순서, 즉 $\text{PIM-g-MOF-1} > \text{PIM-g-MOF-3} > \text{PIM-g-MOF-5}$ 를 따르며, 응집 또는 고분자 밀도 가설을 뒷받침한다.
- [0135] 비교를 위해 기체 분리는 1 wt% 개질되지 않은 UiO-66-NH₂ 혼합막인 UiO-66-NH₂-1을 사용하여 수행된다. UiO-66-NH₂-1 막의 기체 투과도는 PIM-g-MOF-0.5 및 PIM-g-MOF-1에 비해 상당히 낮다. 예를 들어, UiO-66-NH₂-1의 CO₂ 투과도(150.2 Barrer)는 PIM-g-MOF-1의 투과도보다 60% 낮다. SEM 분석으로 확인된 MMM 내 순수 MOF의 높은 응집이 분리 성능 저하의 원인으로 판단된다. 혼합막의 결과는 PIM으로 기능화된 UiO-66-NH₂ MOFs가 잘 분산된 MOFs를 포함하는 결점이 없는 MMMs를 합성하는 데 중요한 역할을 하여 기체 분리 성능을 향상시켰다는 것을 강하게 나타낸다.
- [0136] PIM-g-MOF-x의 CO₂ 선택도(비극성 N₂ 및 CH₄에 대한)는 매우 높으며 (50-56.1), MOF 함량이 증가함에 따라 선택

도는 다음과 같이 약간 감소하였다: PIM-g-MOF-1 > PIM-g-MOF-3 > PIM-g-MOF-5 > 순수 Pebax (표 3 및 도 7c). 증가된 투과도에 따른 선택도의 변화는 MOF가 바람직하지 않은 체-인-어-케이스 (sieve-in-a-case) 계면 형태를 형성하지 않았음을 나타낸다. 이러한 결과는 PIM-g-MOF-x의 크기 선택도가 MMMs에 MOF를 첨가함으로써 더욱 강화됨을 나타낸다.

그러나 개질되지 않은 MOF 함유 막인 UiO-66-NH₂-1(표 4)의 선택도(CO₂/N₂)는 모든 기능화된 MOF 기반 MMMs에 비해 훨씬 낮으며, 그 값은 동일한 양의 MOF 함량을 갖는 PIM-MOF-1보다 거의 102% 낮다. 이 결과는 과도한 확산도 및 이에 따른 용해도 손실에 기인하며, 이는 고분자 매트릭스와 개질되지 않은 UiO-66-NH₂ 사이의 비이상적 계면(플러그드-체(plugged-sieve))의 형성으로 인한 것일 가능성이 가장 높다.

표 4

Membrane Code ^a	^a Permeability, Barrer ^a			Selectivity, α ^a	
	CO ₂ ^a	N ₂ ^a	CH ₄ ^a	CO ₂ /N ₂ ^a	CO ₂ /CH ₄ ^a
UiO-66-NH ₂ -1 ^a	150.2 ^a	5.4 ^a	11.2 ^a	27.8 ^a	13.4 ^a
UiO-66-NH ₂ -3 ^a	268.3 ^a	14.8 ^a	17.3 ^a	18.1 ^a	15.5 ^a

^aPermeability in Barrer, where 1 Barrer = 10⁻¹⁰[cm³ (STP) cm]/(cm² s cm Hg)^a

전반적으로 최적 수준의 MOF 함량(~1wt%)까지 MMMs에서 가스 투과도와 선택도가 동시에 증가하는 것이 관찰되어 가스 분리 적용에 매우 유망한 재료임을 입증하였다.

2.6 PIM-g-MOF-x의 투과도 대 선택도

PIM-g-MOF-x MMMs의 CO₂/N₂ 분리 성능의 유효성은 로베슨 2008 상한 플롯에 실험 결과를 플롯함으로써 검증되었다(도 8). 고성능 Pebax 기반 MMMs, 다양한 Pebax 기반 막 및 기타 상용 폴리이미드 기반 MMMs의 데이터가 비교를 위해 포함되어 있다.

순수 Pebax 막은 CO₂/N₂에 대한 우수한 선택도와 함께 적당한 투과도를 가지고 있다. PIM-g-MOF(1) 필러를 Pebax 막에 첨가하면 가스 투과도와 선택도가 크게 향상된다. 이러한 결과는 본 발명의 MMMs가 CO₂ 분리 적용의 잠재적인 후보가 될 수 있음을 나타낸다. CO₂/N₂의 분리 성능은 로베슨 2008 상한에 있으며, 이 성능은 순수 Pebax, 다양한 Pebax 기반 MMMs, CA, Matrimid 등을 포함하는 상용 폴리머보다 우수하다.

2.7 열화성능

PIM-g-MOF 입자는 MOF 표면이 PIM으로 그래프팅된 Pebax 막의 가스 분리 성능을 향상시키기 위해 사용되었다. 따라서, 도 9a와 같이 장기 작동 테스트를 실시하여 MMM의 구조적 안정성을 조사하였다. 기체 분리 성능에 대한 작동 시간 영향을 조사하기 위해 가장 성능이 좋은 막인 PIM-g-MOF-1이 선택되었다. 240일 간의 테스트 작동 동안 PIM-g-MOF-1 MMM은 CO₂ 투과도와 CO₂/N₂ 선택도의 높고 안정적인 분리 성능을 보였으며 이는 본 발명의 막이 산성 가스(CO₂)에 대해 탁월한 안정성을 가지고 있음을 나타낸다.

또한 CO₂/N₂ 선택도는 235일 이후 시간이 지남에 따라 약간 증가했다. 이러한 팽창에 의한 고분자 밀도화는 네트워크 구조의 재정렬에 의한 자유 부피의 점진적인 감소에 주로 기인하였다. 전체적인 결과는 가장 성능이 좋은 PIM-g-MOF-1 막에서 안정적인 CO₂/N₂ 분리 성능이 관찰되었음을 나타냈다.

2.8 기체 분리 성능에 대한 온도 영향

[0150] 기체 투과도와 선택도의 온도 의존성은 1.0 ATM 압력에서 30 °C 부터 50 °C까지 1 wt% MOF 함량을 포함하는 최고의 성능을 갖는 막인 PIM-g-MOF-1을 사용하여 추가로 조사되었다.

[0151] 온도가 상승함에 따라 CO₂ 투과도가 점차 증가하였는데, 이는 기체 분자의 이동성과 Pebax 사슬의 유연성 때문이다(도 9b). 반대로 고분자의 과도한 팽창은 CO₂/N₂ 선택도를 감소시켰다. 고온에서의 선택도 손실에도 불구하고 PIM-g-MOF-1 막의 CO₂/N₂ 선택도는 460 Barrer의 투과도로 여전히 높으며, 고온에서도 유망한 물질을 보여 준다.

[0153] 2.9 기체 분리에 대한 압력 영향

[0154] PIM-g-MOF-1 (1 wt% MOF 함량) 막에 대한 압력에 따른 투과도 계수 변화는 최대 20 atm까지 분석되었으며, 정규화된 결과는 도 16에 제시되었다. CO₂의 투과도는 처음에는 1 atm에서 감소하였고, 이후 20 atm까지 점차 증가하였다. 그러나 PIM-g-MOF-1 막에서 N₂의 투과도는 압력이 최대 20 atm까지 증가함에 따라 점진적으로 감소하는 반면, CO₂ 투과도는 증가한다. 그 결과, 압력에 따라 CO₂/N₂ 선택도가 점차 증가하였다.

[0155] 상술한 바와 같이 CO₂는 N₂에 비해 응축성이 높기 때문에 공급압력이 증가하면 흡착도와 용해도가 상당히 개선된다. 또한, 쌍극자-사중극자 상호 작용으로 인해 Pebax의 에테르 그룹과 CO₂의 상호 작용은 CO₂ 투과에서 중요한 역할을 하지만, 이러한 상호 작용은 비극성 N₂ 분자에서는 일어나지 않는다. 본 발명에서 준비된 막에서 기체의 용해도는 투과도에 관한 가장 효과적인 매개변수이다. 전반적으로 압력이 CO₂/N₂ 분리에 미치는 영향은 고압에서 투과도와 선택도를 모두 높이기 때문에 PEO 포함 막에 유리하다. 비슷한 결과가 다른 곳에서도 보고되고 있다.

[0157] 3. 결론

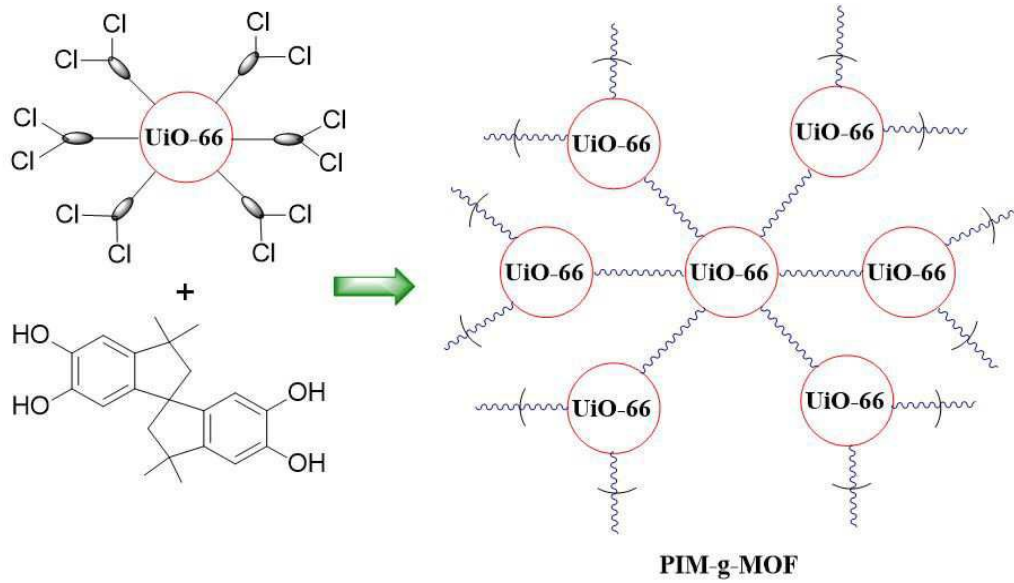
[0158] 본 발명은 PIM-g-MOF를 Pebax 중합체 매트릭스에 포함함으로써 MMMs을 제조하기 위한 효과적인 전략을 제공했다. 표면에 더 많은 유기 성분을 포함하는 기능화된 PIM-g-MOFs는 Pebax와 MOFs 사이의 호환성을 향상시켜 기존 순수 Pebax 분리막에 비하여 PIM-g-MOF-1 MMM의 75%의 CO₂ 투과도, 59%의 CO₂/N₂ 선택도로 향상되었다. 최고의 성능을 보인 PIM-g-MOF-1(1wt% 함량의 PIM-g-MOF) 막의 CO₂ 분리 성능은 2008 상한선 상에 있으며, 또한, PIM-g-MOF를 삽입함으로써 막의 기계적 특성이 개선되었고, 이는 실제 적용을 위한 막의 능력을 향상시켰다. 또한 본 발명에서 개발된 MMMs은 최대 240일까지 뛰어난 열화 방지 성능을 보였다.

[0159] 본 발명의 핵심은 효과적인 가스 분리막으로서 강성 세그먼트와 연성 세그먼트의 결합 구조를 갖는 Pebax 공중합체에 통합된 PIM-grafted-MOF의 사용에 대한 귀중한 통찰력을 제공하는 동시에 가스 분리 기술 개발에 있어 MOF 개질의 훌륭한 접근방식을 여는 데 기여한다.

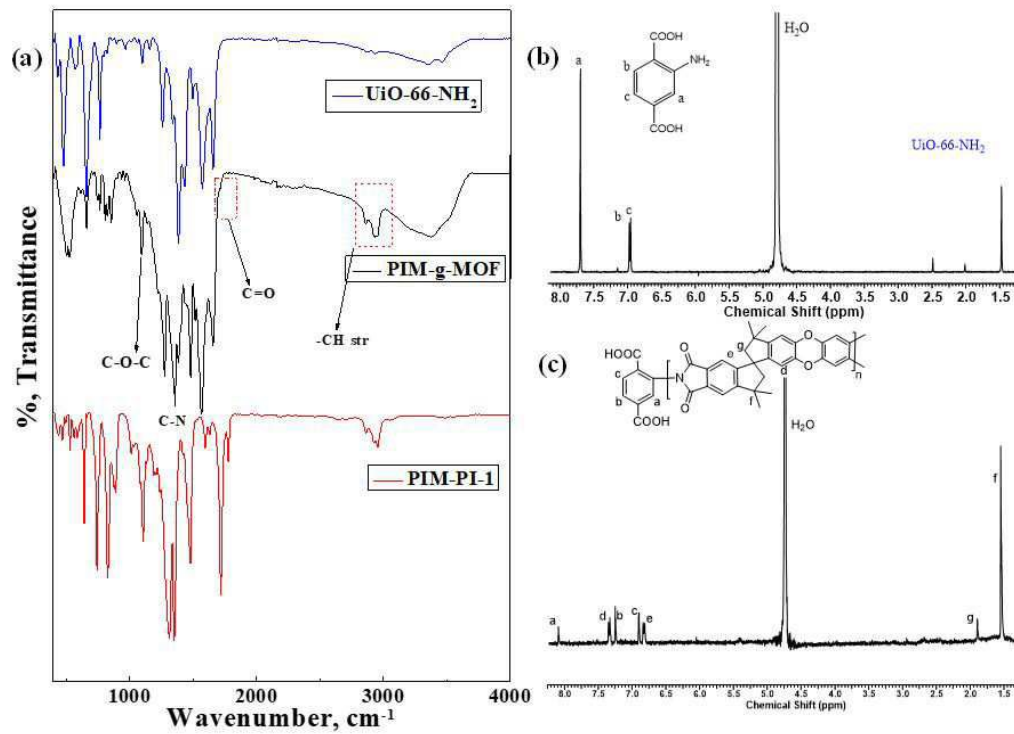
[0161] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

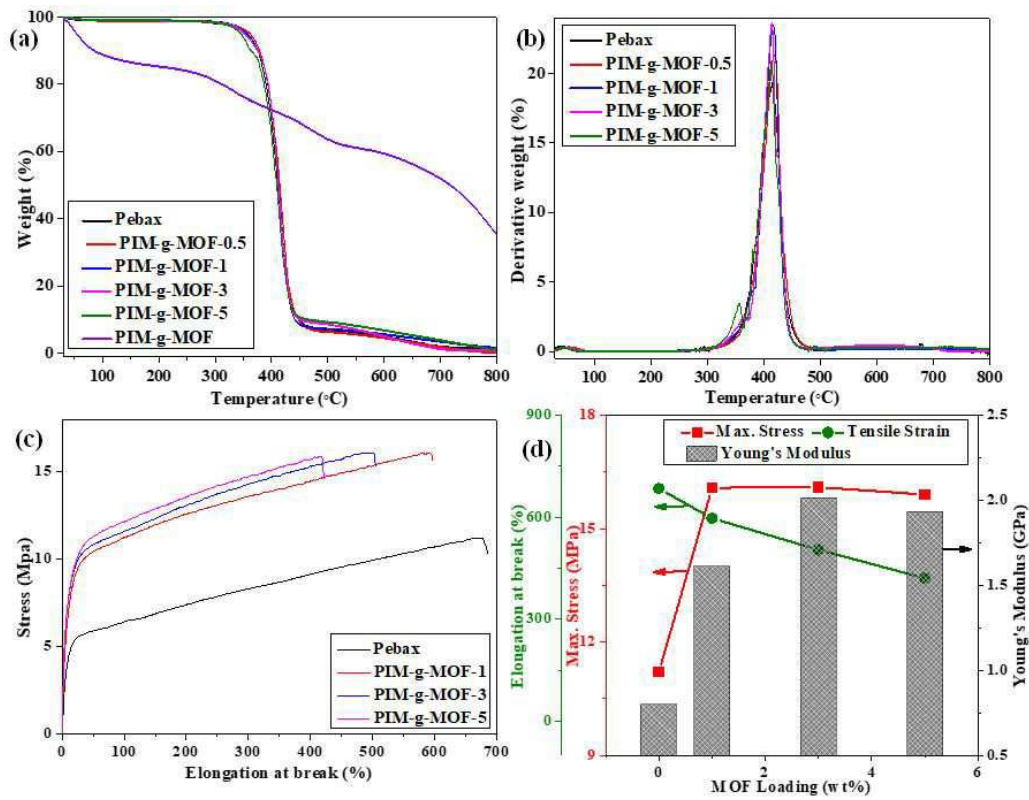
도면1



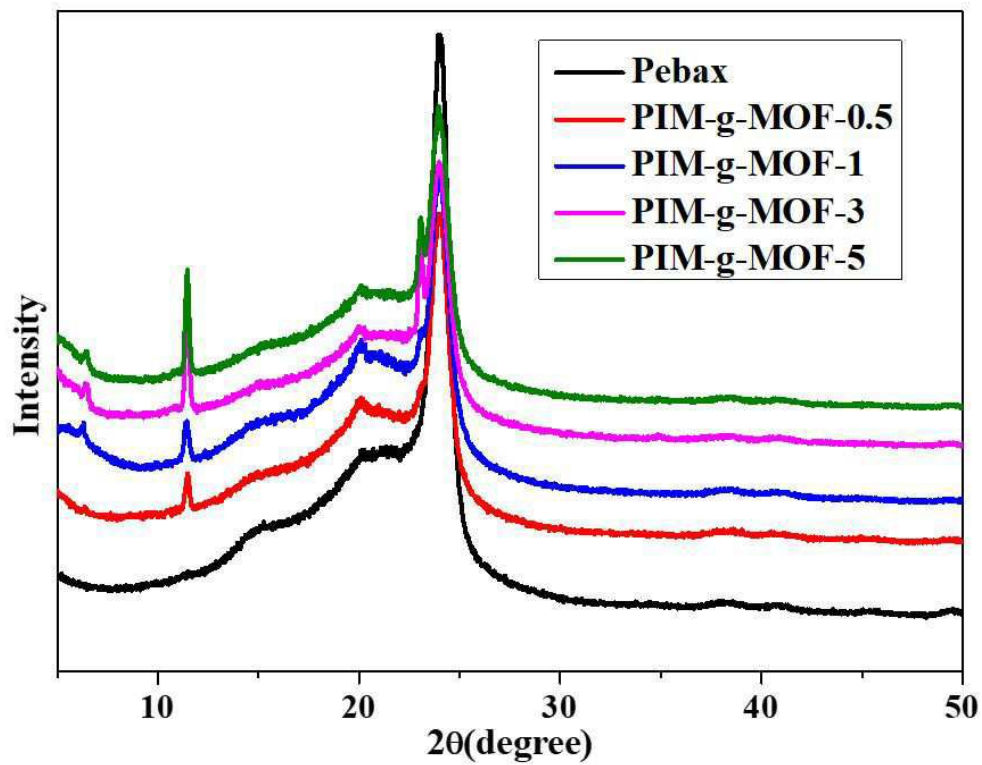
도면2



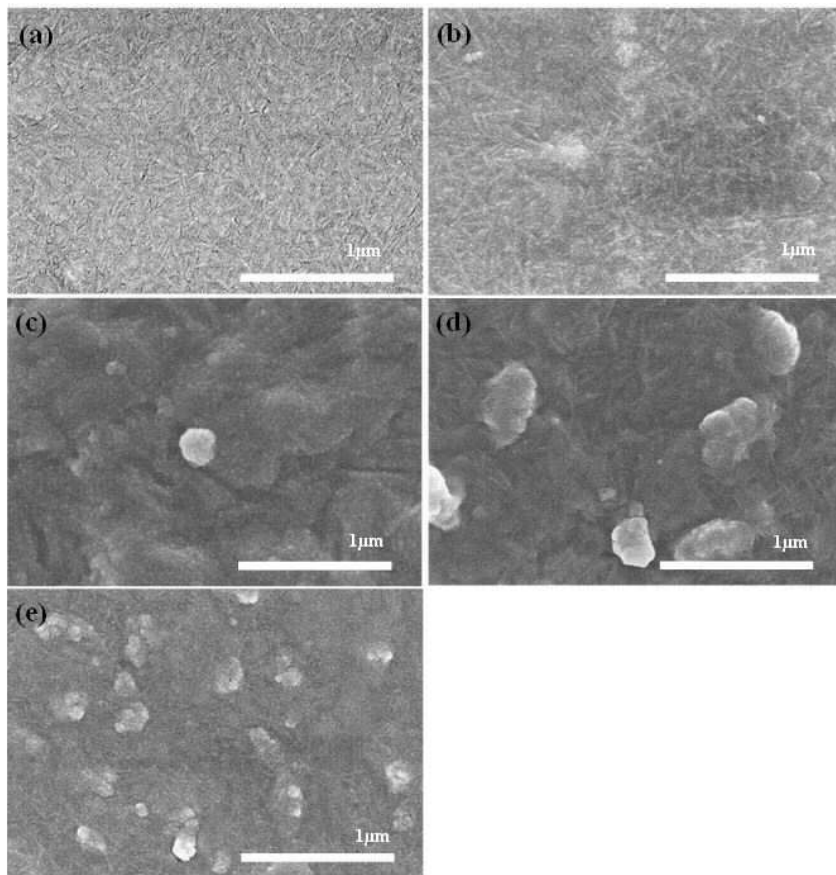
도면3



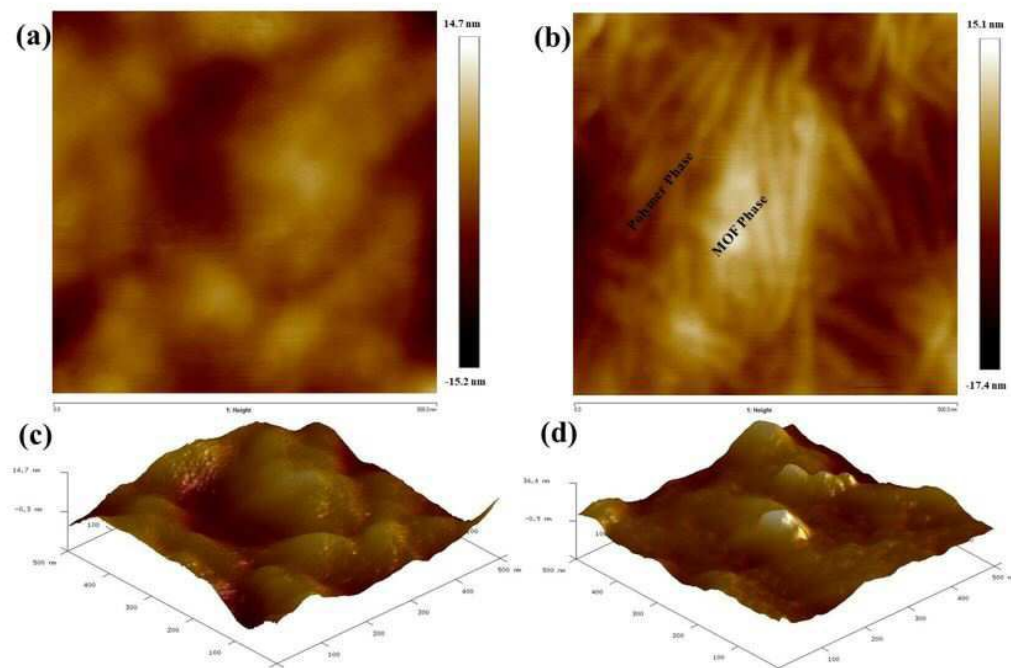
도면4



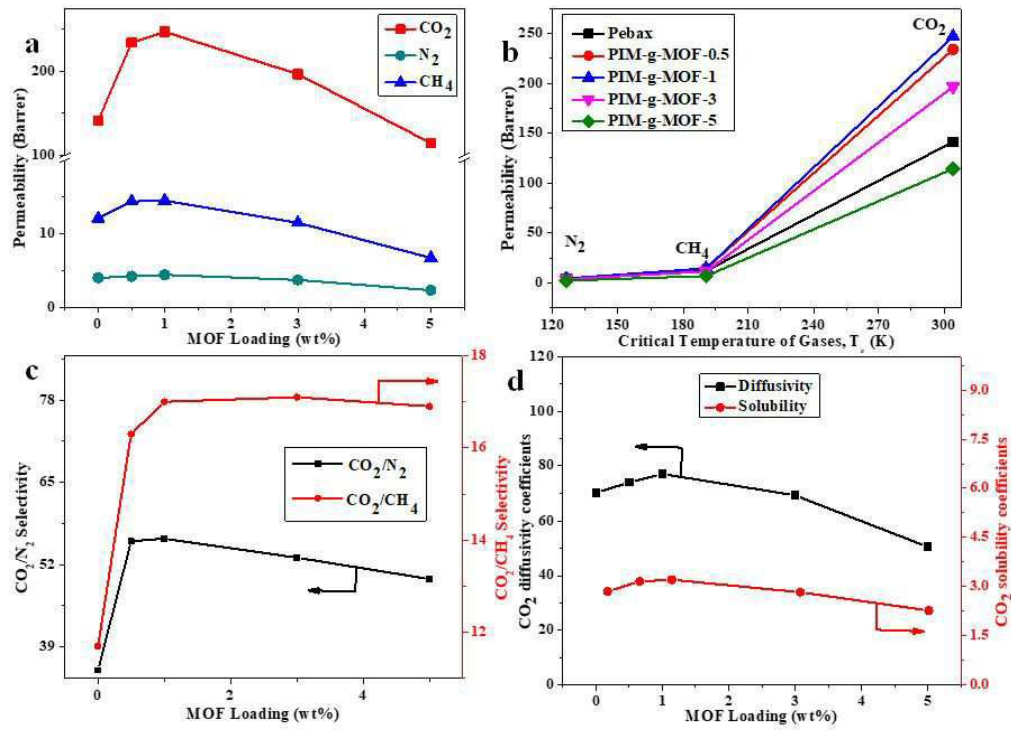
도면5



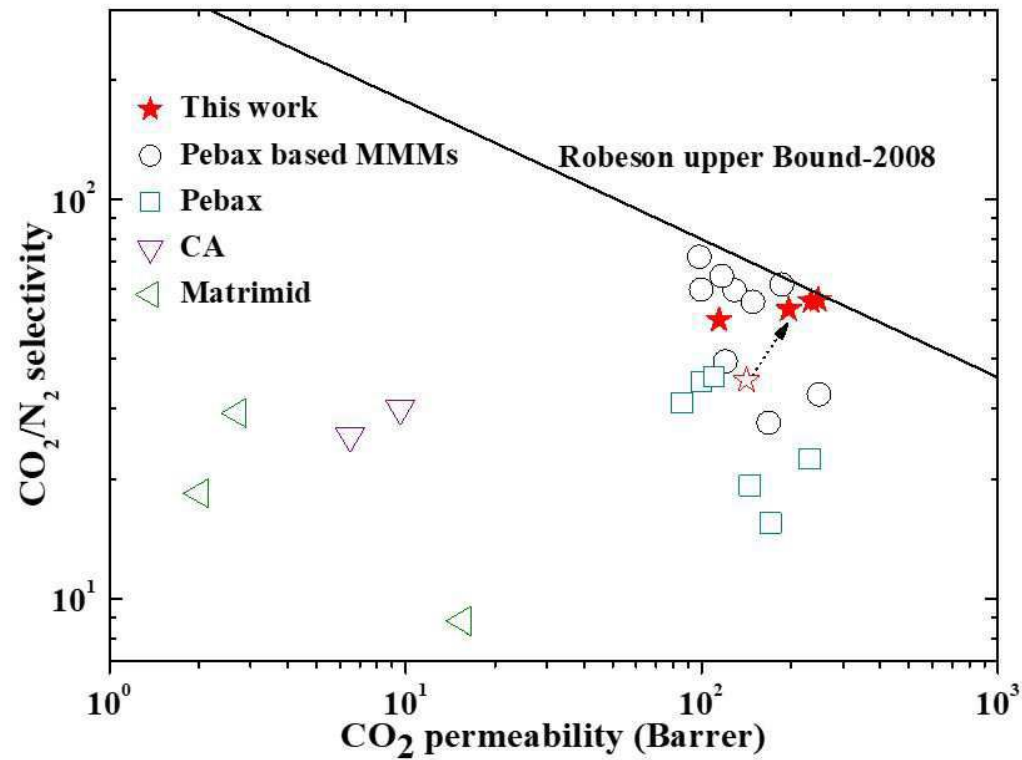
도면6



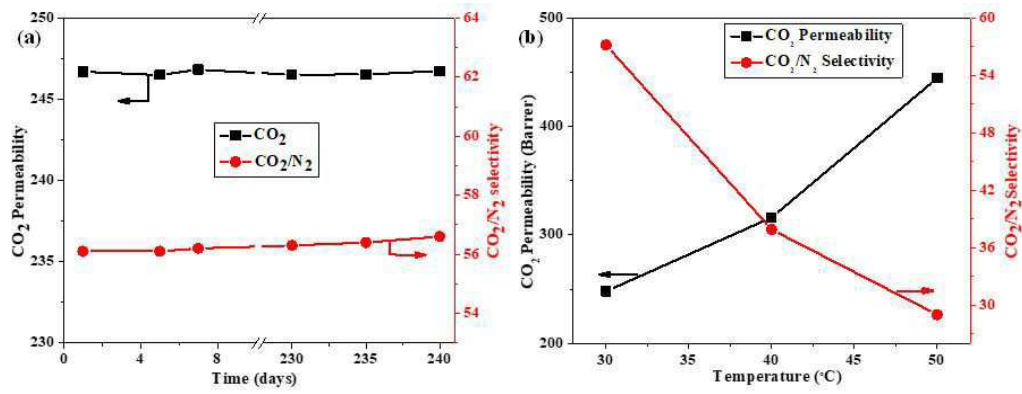
도면7



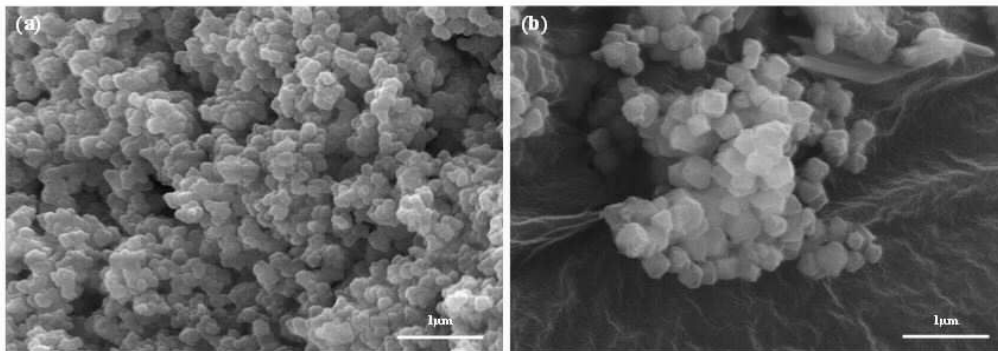
도면8



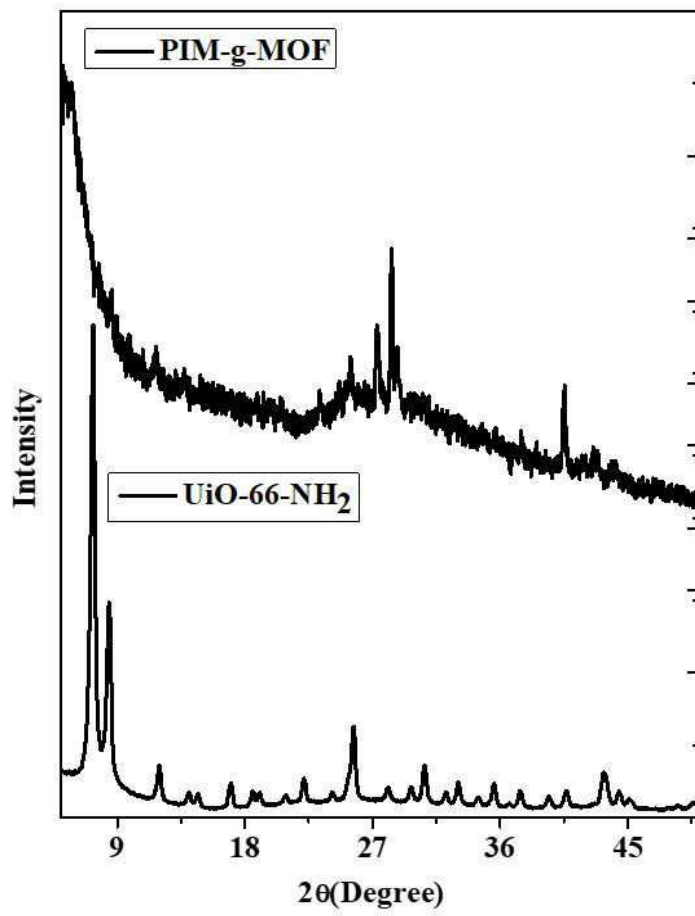
도면9



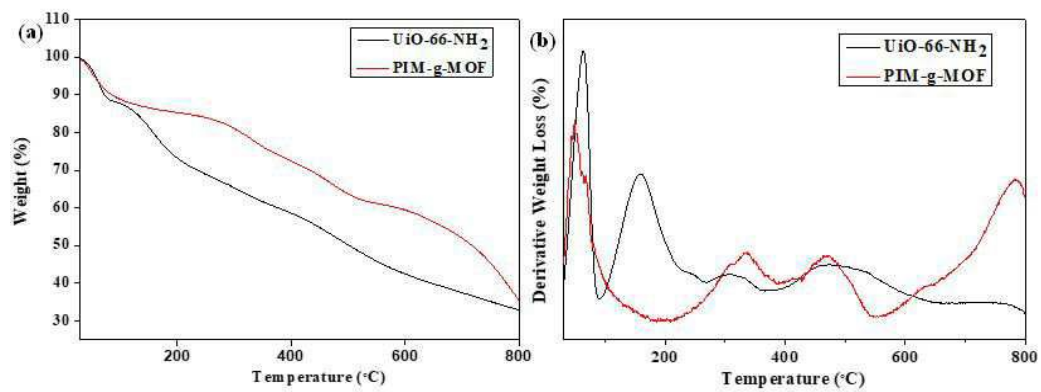
도면10



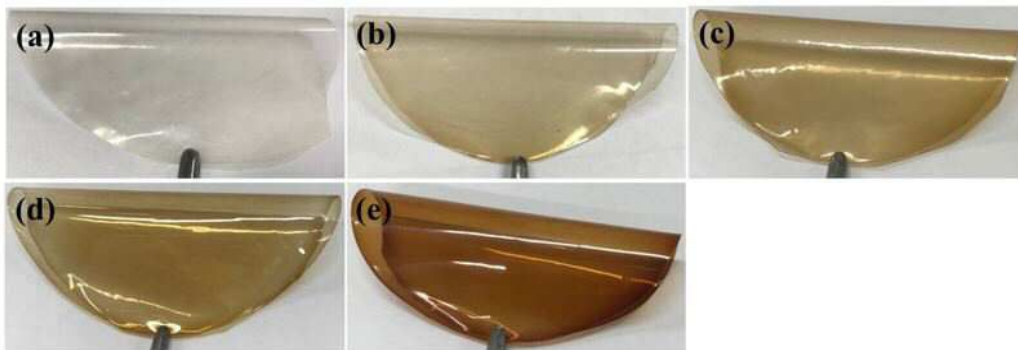
도면11



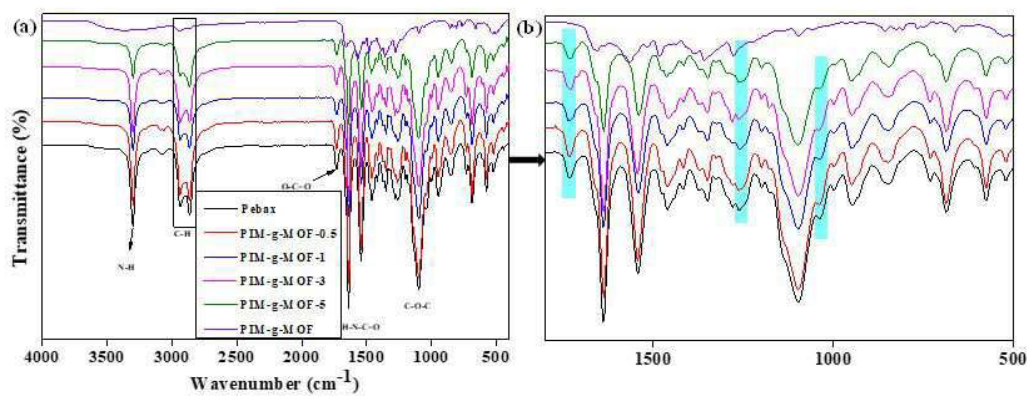
도면12



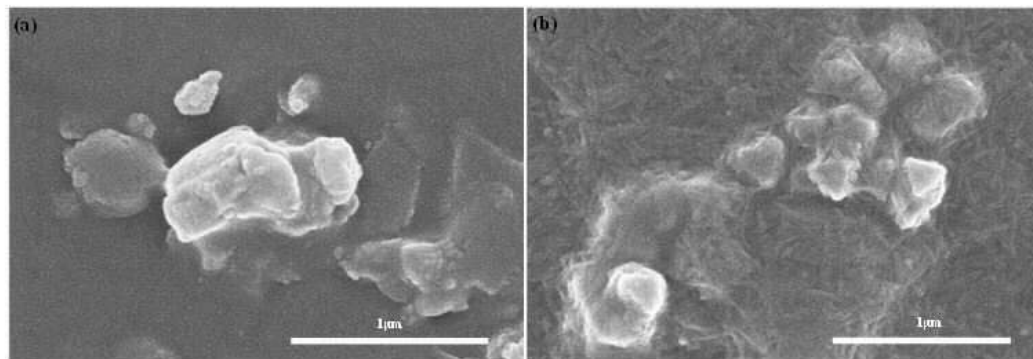
도면13



도면14



도면15



도면16

