



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월14일
 (11) 등록번호 10-1726656
 (24) 등록일자 2017년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01D 69/12 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
 B01D 71/00 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 B01D 69/12 (2013.01)
 B01D 67/0079 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0075351
 (22) 출원일자 2015년05월28일
 심사청구일자 2015년05월28일
 (65) 공개번호 10-2016-0141172
 (43) 공개일자 2016년12월08일
 (56) 선행기술조사문헌
 J.MEMBR.SCI, VOL 23(2013.12)
 KR1020090133108 A
 KR1020130118533 A
 KR1020100130803 A

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 이평수
 대전광역시 서구 청사로 148 매그놀리아 602호
 박유인
 대전광역시 유성구 가정로 43 한올아파트
 106-1101
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 5 항

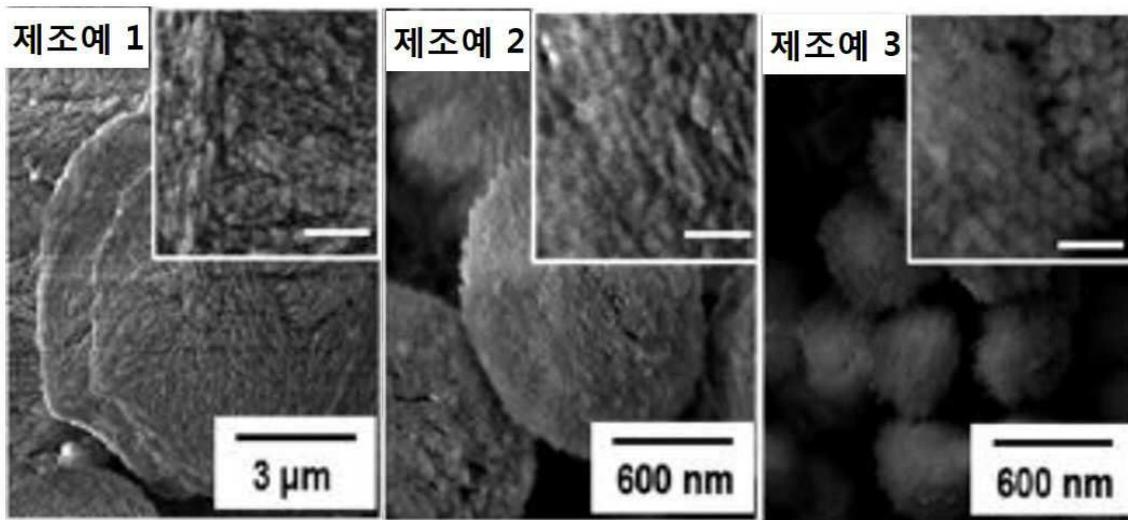
심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 **혼합 기질막 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 고분자 매트릭스; 및 상기 고분자 매트릭스 내에 분산된 분자체(molecular sieve);를 포함하는 혼합 기질막에 있어서, 상기 분자체는, 마이크로 기공(micropore)이 형성된 중심부; 및 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되어 있고, 상기 공동이 상기 분자체의 외부를 향해 열려있는 외곽부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합 기질막을 제공한다. 본 발명에 따른 혼합 기질막은 분자체 외곽부 표면에 고분자 매트릭스의 침투가 용이하여 고분자와 무기 소재 간의 접촉 면적이 증가하며 이를 통해 상호간의 접착력이 향상되기 때문에, 고분자와 무기 소재 간의 혼합 발생하는 매크로 보이드(macro void)의 형성 또는 막 경화(hardening) 현상이 발생하지 않아 기체 투과도를 떨어뜨리지 않고, 기체 선택도가 향상되며, 고분자 매트릭스가 침투되지 않은 분자체 중심부의 기공으로 인해 기체 투과도가 향상된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01D 71/00 (2013.01)

(72) 발명자

남승은

대전광역시 유성구 엑스포로 123번길 65-38 스마트
시티 201동 1203호

박호식

대전광역시 서구 계룡로 655-6 301호 (용문동, 성오
빌라)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20135010100750

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국화학연구원

연구사업명 에너지자원기술개발사업

연구과제명 (RCMS)반도체/디스플레이 공정용 5LPM급 NF3 순환기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2014.10.01 ~ 2015.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

고분자 매트릭스; 및

상기 고분자 매트릭스 내에 분산된 분자체(molecular sieve);를 포함하는 혼합 기질막의 제조방법에 있어서,

금속 산화물 나노 입자 졸을 준비하고, 상기 금속 산화물 나노 입자 졸에 탄소 전구체를 첨가한 후 가열시켜 3차원으로 정렬된 메조 다공성 탄소 구조체를 제조하는 단계(단계 a); 및

상기 단계 a에서 제조된 탄소 구조체와 분자체 물질 전구체를 혼합하여 탄소 구조체에 분자체 물질 전구체를 함침시킨 후 가열하는 단계(단계 b);를 수행하여 마이크로 기공(micropore)이 형성된 중심부; 및 상기 중심부에서부터 연결되어 외곽부 표면을 향해 뻗어나가는 가지 형태이며, 상기 가지 형태 사이 공간을 통해 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되어 있고, 상기 공동이 상기 분자체의 외부를 향해 열려있는 외곽부;를 포함하는 분자체를 준비하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 준비된 분자체 및 고분자 매트릭스를 혼합하여 도포하는 단계(단계 2);를 포함하는 혼합 기질막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 외곽부에 형성된 공동은 외곽부 표면에서 내부로 향할수록 작아지는 것을 특징으로 하는 혼합 기질막의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 폴리이미드, 폴리설폰, 폴리이서설폰, 폴리페닐 옥사이드, 폴리(1-트리메틸실릴-1-프로핀)(poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), PTMSP), 셀룰로오스 아세테이트, 폴리카보네이트 및 이들의 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 혼합 기질막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 분자체는 제올라이트 분자체, 금속 유기 구조체(MOF), 탄소 분자체 및 알루미늄오포스페이트 분자체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 혼합 기질막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 중심부는 2 nm 내지 5 nm 크기의 기공을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합 기질막의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기체 투과도 및 기체 선택도가 우수한 혼합 기질막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 분리막을 이용한 분리기술은 그 원리와 공정이 비교적 간단하며 적용 범위가 넓어 액체 및 기체의 분리 공정에 많이 이용되는 기술이다. 그 중에서 기체 분리는 액체 증류법, 추출법, 흡착법과 같은 기존의 기체 분리 방법에 비해 에너지 사용량 및 운전비용 절감 등의 경제적인 효과를 얻을 수 있어 최근 가장 많이 연구되는 분야 중의 하나이다. 특히 고분자막은 여러 기체 분자들의 투과속도 차에 따라 기체 혼합물로부터 특정 기체를 선택적으로 분리할 수 있는 장점을 가지고 있다.

[0003] 하지만 이러한 장점에도 현재까지 알려진 분리막용 고분자 소재들은 투과도와 선택도에 한계가 있어 이를 향상시키지 않는 한 기존의 상용화된 분리막의 성능을 능가하는 것은 어려울 것으로 예상되고 있다. 일반적으로 모든 소재는 투과도가 증가하면 선택도는 낮아지며, 반면에 투과도가 낮아지면 선택도는 높아지는 막분리 분야에 서 아주 전형적인 Trade-off 현상을 보여준다.

[0004] 최근 이러한 문제점을 해결하기 위해 분리막 소재에 관한 많은 연구들이 진행되고 있으며, 그중 고분자 소재의 한계를 극복하기 위해 무기 소재(inorganic material)를 고분자와 혼합하여 제조되는 혼합기질막(mixed-matrix membrane, MMMs)에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.

[0005] 상기와 같은 혼합기질막의 일례로써, 대한민국 공개특허 특2002-0003424에는 유리질 고분자에 제올라이트를 첨가하여 제조한 분리막 및 그 제조방법이 개시된 바 있다. 구체적으로, 각각의 관능기를 가지는 다양한 종류의 유리질 고분자와 제올라이트를 용매와 혼합하고 상용화제를 더 첨가한 후, 상기 혼합물을 도포하여 제조된 분리막에 관한 것이다. 상기 유리질 고분자와 제올라이트가 혼합된 분리막은 우수한 기체 선택도를 나타내나, 기체 투과도는 감소하는 문제가 있다.

[0006] 고성능의 혼합기질막을 제작하기 위해서는 고분자 소재와 다공성 무기 소재의 상호 친화력이 뛰어나야 한다. 그러나 일반적으로 고분자 소재와 무기 소재는 상호 친화력이 좋지 않기 때문에 혼합하였을 경우 두 물질의 경계면에서 기공이 생기거나 무기 소재가 분산되지 않고 뭉치게 되는 문제가 있다.

[0007] 전자의 경우에는 경계면에 형성된 기공 때문에 높은 기체 투과도를 보이지만 선택도가 크게 감소하게 되는 문제가 있다. 후자의 경우에는 무기 물질이 기체 투과 매개로 역할을 하지 못하기 때문에 고분자막과 유사하거나 낮

은 기체 투과/분리 성능을 나타내는 문제가 있다.

- [0008] 상기와 같은 단점을 보완하기 위해서 무기 물질에 고분자와 친화력이 좋은 작용기를 결합하여 고분자에 분산시키는 연구가 진행되어 왔으며, 이는 유기 용매에 분산이 잘되기 때문에 고분자와 친화력이 좋을 뿐만 아니라 무기물질이 균일하게 분포된 혼합기질막이 제작되는 장점이 있다. 그러나 고분자막과 무기막 경계면이 굳어지는 (harding) 현상이 나타나며, 상기 굳어지는 현상으로 인해, 기체 선택도는 증가하지만 굳어진 경계면으로 물질들이 투과해야하기 때문에 기체 투과도가 크게 감소하는 문제가 있다.
- [0009] 이에, 본 발명자들은 기체 투과도 및 기체 선택도가 우수한 혼합 기질막에 대하여 연구하던 중, 고분자 매트릭스와 상기 고분자 매트릭스 내에 분산된 분자체(molecular sieve)를 포함하는 혼합 기질막이되, 마이크로 기공(micropore)이 형성된 중심부와 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되어 있고, 상기 공동이 상기 분자체의 외부를 향해 열려있는 외곽부를 포함하는 분자체를 포함하는 혼합 기질막을 개발하였으며, 상기 혼합 기질막은 기체 투과도 및 기체 선택도가 우수한 것을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 기체 투과도와 기체 선택도를 동시에 향상된 혼합 기질막을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [0012] 고분자 매트릭스; 및
- [0013] 상기 고분자 매트릭스 내에 분산된 분자체(molecular sieve);를 포함하는 혼합 기질막에 있어서,
- [0014] 상기 분자체는,
- [0015] 마이크로 기공(micropore)이 형성된 중심부; 및
- [0016] 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되어 있고, 상기 공동이 상기 분자체의 외부를 향해 열려있는 외곽부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합 기질막을 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은
- [0018] 고분자 매트릭스; 및
- [0019] 상기 고분자 매트릭스 내에 분산된 분자체(molecular sieve);를 포함하는 혼합 기질막에 있어서,
- [0020] 상기 분자체는,
- [0021] 금속 산화물 나노 입자 졸을 준비하고, 상기 금속 산화물 나노 입자 졸에 탄소 전구체를 첨가한 후 가열시켜 3차원으로 정렬된 메조 다공성 탄소 구조체를 제조하는 단계; 및 상기에서 제조된 탄소 구조체와 분자체 물질 전구체를 혼합하여 탄소 구조체에 분자체 물질 전구체를 함침시킨 후 가열하는 단계;를 통해 제조되고,
- [0022] 마이크로 기공(micropore)이 형성된 중심부; 및
- [0023] 상기 중심부에서부터 연결되어 외곽부 표면을 향해 뻗어나가는 가지 형태이며, 상기 가지 형태 사이 공간을 통해 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되어 있는 외곽부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합 기질막을 제공한다.

- [0024] 나아가, 본 발명은
- [0025] 마이크로 기공(micropore)이 형성된 중심부; 및 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되어 있고, 상기 공동이 상기 분자체의 외부를 향해 열려있는 외곽부;를 포함하는 분자체를 준비하는 단계(단계 1); 및
- [0026] 상기 단계 1에서 준비된 분자체 및 고분자 매트릭스를 혼합하여 도포하는 단계(단계 2);를 포함하는 상기에 따른 혼합 기질막의 제조방법을 제공한다.
- [0027] 더욱 나아가, 본 발명은
- [0028] 마이크로 기공(micropore)이 형성된 중심부; 및 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되어 있고, 상기 공동이 상기 분자체의 외부를 향해 열려있는 외곽부;를 포함하는 분자체를 사용하여 고분자 매트릭스와 혼합하는 단계를 포함하는 혼합 기질막의 투과도 및 선택도 동시 향상방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따른 혼합 기질막은 분자체 외곽부 표면에 고분자 매트릭스의 침투가 용이하여 고분자와 무기 소재 간의 접촉 면적이 증가하며 이를 통해 상호간의 접착력이 향상되기 때문에, 고분자와 무기 소재 간의 혼합 발생하는 매크로 보이드(macro void)의 형성 또는 막 경화(hardening) 현상이 발생하지 않아 기체 투과도를 떨어뜨리지 않고, 기체 선택도가 향상되며, 고분자 매트릭스가 침투되지 않은 분자체 중심부의 기공으로 인해 기체 투과도가 향상된다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명에 따른 제조에 1 내지 3에서 제조된 분자체를 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명은
- [0032] 고분자 매트릭스; 및
- [0033] 상기 고분자 매트릭스 내에 분산된 분자체(molecular sieve);를 포함하는 혼합 기질막에 있어서,
- [0034] 상기 분자체는,
- [0035] 마이크로 기공(micropore)이 형성된 중심부; 및
- [0036] 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되어 있고, 상기 공동이 상기 분자체의 외부를 향해 열려있는 외곽부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합 기질막을 제공한다.
- [0037] 이하, 본 발명에 따른 혼합 기질막에 대하여 상세히 설명한다.
- [0038] 고성능의 혼합 기질막을 제작하기 위해서는 고분자 소재와 다공성 무기 소재의 상호 친화력이 뛰어나야 한다. 그러나, 일반적으로 고분자 소재와 무기 소재는 상호 친화력이 좋지 않아 혼합하였을 경우 두 물질의 경계면에서 매크로 기공이 형성되거나, 무기 소재가 잘 분산되지 않고 뭉치게 되는 문제가 있다.
- [0039] 친화력이 좋지 않아 두 물질의 경계면에서 매크로 보이드(macro void) 등의 매크로 기공은 고분자의 자유 부피(free volume)나 무기 물질의 마이크로 기공(micropore)보다 현저히 크기 때문에 대부분의 기체들이 매크로 기공을 통해 빠져나가게 된다. 따라서, 높은 기체 투과도를 나타낼 수는 있으나, 선택도가 크게 감소하는 문제가 있다.
- [0040] 또한, 무기 소재가 제대로 분산되지 않고 뭉치는 경우에는 고분자와 혼합된 무기 소재가 기체 투과 매개로 역할

을 수행하기 어렵기 때문에 고분자만으로 제조된 분리막과 유사하거나 낮은 기체 투과/분리 성능을 나타내는 문제가 있다.

- [0041] 종래에도, 이러한 단점을 보완하기 위해서 무기 물질에 고분자와 친화력이 좋은 작용기를 결합하여 고분자에 분산시키는 연구가 진행되어 왔다. 이와 같이 작용기가 결합된 무기 물질은 유기 용매에 분산이 용이하기 때문에 고분자 소재와의 친화력이 좋을 뿐만 아니라 무기 물질이 균일하게 분포된 혼합 기질막을 제작할 수 있다. 그러나, 고분자 소재와 무기 소재 경계면이 굳어지는 현상(hardening)이 나타나는 문제가 있으며, 이 때문에 기체 선택도는 향상되지만 굳어진 경계면으로 물질들이 투과해야하기 때문에 기체 투과도가 크게 감소하는 문제가 있다.
- [0042] 이에, 본 발명에서는 무기 물질로 마이크로 기공(micropore)이 형성된 중심부; 및 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되어 있고, 상기 공동이 상기 분자체의 외부를 향해 열려있는 외곽부;를 포함하는 분자체를 사용한다.
- [0043] 상기 분자체는 분자체 자체에서 제공하는 마이크로 기공 뿐만 아니라, 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되어 있는 것을 특징으로 한다. 특히, 고분자 매트릭스와 직접적으로 접촉하는 외곽부에 공동이 형성되어 있다.
- [0044] 이와 같이, 분자체 외곽부에 형성된 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동을 통해 고분자 매트릭스가 일부 침투하며 고분자 소재와 무기 소재 간의 접촉 면적이 증가한다. 이에 따라, 소재 간의 상호 접착력이 향상되어 종래와 같은 매크로 기공이 형성되지 않는 장점이 있다. 또한, 고분자 매트릭스와 분자체 간의 화학적 결합력은 강하지 않기 때문에 막 경화 현상을 방지할 수 있다.
- [0045] 분자체 외곽부에만 고분자 매트릭스의 침투가 가능하기 때문에 분자체 내부, 즉 분자체 중심부에 존재하는 마이크로 기공은 비어 있는 상태가 되며, 이에 따라 혼합 기질막의 기체 투과도를 향상시킬 수 있다. 또한, 고분자 매트릭스 내에 고르게 분산된 분자체로 인해 기체 선택도를 향상시킬 수 있어, 기체 투과도 및 기체 선택도를 동시에 향상시킬 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 혼합 기질막에 있어서, 상기 고분자 매트릭스는 혼합 기질막에 사용할 수 있는 고분자 종류이면 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 폴리이미드, 폴리실론, 폴리이서설론, 폴리페닐 옥사이드, 폴리(1-트리메틸실릴-1-프로핀)(poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), PTMSP), 셀룰로오스 아세테이트, 폴리카보네이트 및 이들의 공중합체 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0047] 또한, 상기 고분자 매트릭스는 전체 혼합 기질막에 대하여 70 중량부 내지 99.9 중량부인 것이 바람직하고, 80 중량부 내지 95 중량부인 것이 더욱 바람직하며, 85 중량부 내지 90 중량부인 것이 가장 바람직하다. 만약, 상기 고분자 매트릭스가 전체 혼합 기질막에 대하여 70 중량부 미만일 경우에는 혼합 기질막에 포함되는 분자체를 고르게 분산시키기 어려워 혼합 기질막의 투과도가 감소하는 문제가 있으며, 99.9 중량부를 초과하는 경우에는 고분자 분리막과 유사한 성능을 나타내는 문제가 있다.
- [0048] 본 발명에 따른 혼합 기질막에 있어서, 상기 분자체는 마이크로 기공(micropore)이 형성된 중심부; 및 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되어 있고, 상기 공동이 상기 분자체의 외부를 향해 열려있는 외곽부;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0049] 이때, 상기 분자체는 마이크로 기공을 가지는 무기 소재로서, MFI, LTA, FAU 및 SAPO-34 등의 제올라이트 분자체, MIL-100, MIL-101, ZIF-8 및 UIO-66 등의 금속 유기 구조체(MOF), CMK 등의 탄소 분자체, ALPO4-5, ALPO4-11 등의 알루미늄오포스페이트 분자체 등을 사용할 수 있으나, 마이크로 기공성 무기 소재이면 제한되지 않고 사용할 수 있다.
- [0050] 또한, 상기 중심부에 형성된 마이크로 기공은 2 nm 이하의 크기를 가지는 기공일 수 있으며, 상기 중심부는 2

nm 내지 5 nm 크기의 기공을 더 포함할 수 있다. 상기 분자체의 중심부는 고분자 매트릭스가 침투되지 않는 크기의 기공이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 상기 분자체 중심부에 형성된 기공을 투과하는 기체는 확산 저항이 매우 낮은 마이크로 기공 또는 메조 기공을 통과하기 때문에 무기 소재 또는 고분자 소재를 통과할 때보다 빠르게 투과할 수 있다. 이에 따라 혼합 기질막의 기체 투과도가 향상된다.

[0051] 나아가, 상기 외곽부에 형성된 공동의 크기는 5 nm 내지 200 nm인 것이 바람직하고, 8 nm 내지 100 nm인 것이 더욱 바람직하며, 10 nm 내지 50 nm인 것이 가장 바람직하다. 만약, 상기 외곽부에 형성된 공동의 크기가 5 nm 미만일 경우에는 고분자 소재가 침투하기 어려워 무기 소재와의 접착력이 향상되지 않는 문제가 있으며, 200 nm를 초과하는 경우에는 고분자가 침투는 용의하지만 고분자 소재와 무기 소재의 접촉 면적이 많아지는 효과가 줄어들어서 접착력 향상이 제한적인 문제가 있다. 상기 공동의 크기는 형성된 공동의 최대 직경을 나타낸다.

[0052] 또한, 상기 외곽부에 형성된 공동은 외곽부 표면에서 내부로 향할수록 작아지는 것이 바람직하다. 상기 분자체의 외곽부 표면에 상대적으로 큰 공동이 형성되어 고분자 매트릭스가 침투할 수 있는 공간을 제공하며, 외곽부 표면에서 내부, 즉 중심부로 갈수록 공동의 크기가 작아져 고분자 매트릭스가 침투되지 않는 것이 바람직하다.

[0053] 구체적으로, 상기 공동은 상기 분자체의 외부부를 향해 열려있는 형태인 것이 바람직하다. 상기 외곽부에 형성되어 있는 공동은 분자체 외부 표면을 향해 열려있는 형태이며 중심부로 향할수록 공동의 크기가 작아지는 것이 바람직하다.

[0054] 더욱 구체적인 일례로써, 상기 외곽부는 중심부에서부터 연결되어 외곽부 표면을 향해 뻗어나가는 가지 형태인 것이 바람직하고, 상기 가지 형태 사이 공간이 공동인 것이 바람직하다.

[0055] 또 다른 구체적인 일례로써, 상기 외곽부는 콘 형태(cone)의 공동이 형성될 수 있으며, 상기 콘 형태는 외곽부 외부 표면에 원의 형태인 콘의 밑면이 존재하고, 중심부로 콘의 꼭지점이 향하도록 형성될 수 있다.

[0056] 또한, 본 발명은

[0057] 고분자 매트릭스; 및

[0058] 상기 고분자 매트릭스 내에 분산된 분자체(molecular sieve);를 포함하는 혼합 기질막에 있어서,

[0059] 상기 분자체는,

[0060] 금속 산화물 나노 입자 졸을 준비하고, 상기 금속 산화물 나노 입자 졸에 탄소 전구체를 첨가한 후 가열시켜 3차원으로 정렬된 메조 다공성 탄소 구조체를 제조하는 단계; 및 상기에서 제조된 탄소 구조체와 분자체 물질 전구체를 혼합하여 탄소 구조체에 분자체 물질 전구체를 함침시킨 후 가열하는 단계;를 통해 제조되고,

[0061] 마이크로 기공(micropore)이 형성된 중심부; 및

[0062] 상기 중심부에서부터 연결되어 외곽부 표면을 향해 뻗어나가는 가지 형태이며, 상기 가지 형태 사이 공간을 통해 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되어 있는 외곽부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합 기질막을 제공한다.

[0063] 이하, 본 발명에 따른 혼합 기질막에 대하여 상세히 설명한다.

[0064] 본 발명에 따른 혼합 기질막은 마이크로 기공(micropore)이 형성된 중심부; 및 상기 중심부에서부터 연결되어 외곽부 표면을 향해 뻗어나가는 가지 형태이며, 상기 가지 형태 사이 공간을 통해 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되어 있는 외곽부;를 포함하는 분자체가 고분자 매트릭스 내에 분산된 형태의 혼합 기질막이며, 상기 분자체는 금속 산화물 나노 입자 졸을 준비하고, 상기 금속 산화물 나노 입자 졸에 탄소 전구체를 첨가한 후 가열시켜 3차원으로 정렬된 메조 다공성 탄소 구조체를 제조하는 단계; 및 상기에서 제조된 탄소 구조체와 분자

체 물질 전구체를 혼합하여 탄소 구조체에 분자체 물질 전구체를 함침시킨 후 가열하는 단계;를 통해 제조된 것을 특징으로 한다.

[0065] 상기 분자체는 3 차원으로 정렬된 메조 다공성 탄소 구조체를 제조하는 단계를 통해 본 발명에 따른 구조를 가지는 분자체를 제조하기 위한 템플레이트(template)를 준비하고, 상기 탄소 구조체에 분자체로 형성될 수 있는 물질의 전구체를 침투시키며 가열하여 제조된다.

[0066] 이를 통해 제조된 분자체의 중심부에는 마이크로 기공(micropore)이 형성되어 있으며, 상기 중심부에서부터 연결되어 외곽부 표면을 향해 뻗어나가는 가지 형태로 외곽부가 형성되어 상기 가지 형태 사이 공간에 공동을 가지고, 상기 공동은 5 nm 내지 200 nm 크기인 것이 바람직하다.

[0067] 본 발명에 따른 혼합 기질막은 분자체 외곽부 표면에 고분자 매트릭스의 침투가 용이하여 고분자와 무기 소재 간의 접촉 면적이 증가하며 이를 통해 상호간의 접착력이 향상되기 때문에, 고분자와 무기 소재 간의 혼합 발생하는 매크로 보이드(macro void)의 형성 또는 막 경화(hardening) 현상이 발생하지 않아 기체 투과도를 떨어뜨리지 않고, 기체 선택도가 향상되며, 고분자 매트릭스가 침투되지 않은 분자체 중심부의 기공으로 인해 기체 투과도가 향상된다.

[0068] 나아가, 본 발명은

[0069] 마이크로 기공(micropore)이 형성된 중심부; 및 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되어 있고, 상기 공동이 상기 분자체의 외부를 향해 열려있는 외곽부;를 포함하는 분자체를 준비하는 단계(단계 1); 및

[0070] 상기 단계 1에서 준비된 분자체 및 고분자 매트릭스를 혼합하여 도포하는 단계(단계 2);를 포함하는 상기에 따른 혼합 기질막의 제조방법을 제공한다.

[0071] 이하, 본 발명에 따른 혼합 기질막의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0072] 먼저, 본 발명에 따른 혼합 기질막의 제조방법에 있어서, 단계 1은 마이크로 기공(micropore)이 형성된 중심부; 및 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되어 있고, 상기 공동이 상기 분자체의 외부를 향해 열려있는 외곽부;를 포함하는 분자체를 준비하는 단계이다.

[0073] 종래에는 일반적인 마이크로 기공만을 포함하거나, 단순히 메조 다공성 구조를 가지는 무기 물질을 사용하여 혼합 기질막을 제조하였으나, 상기 혼합 기질막은 기체 선택도 및 기체 투과도를 동시에 향상시키기 어려운 문제가 있었다.

[0074] 이에, 상기 단계 1에서는 중심부로는 마이크로 기공이 형성되어 있고, 외곽부로는 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되며, 특히 상기 공동은 분자체의 외부를 향해 열려있는 분자체를 준비한다.

[0075] 구체적으로, 상기 단계 1에서 준비되는 분자체는 마이크로 기공을 가지는 무기 소재로서, MFI, LTA, FAU 및 SAPO-34 등의 제올라이트 분자체, MIL-100, MIL-101, ZIF-8 및 UIO-66 등의 금속 유기 구조체(MOF), CMK 등의 탄소 분자체, ALPO4-5, ALPO4-11 등의 알루미늄포스페이트 분자체 등일 수 있으나, 마이크로 기공성 무기 소재이면 이에 제한되지 않는다.

[0076] 또한, 상기 단계 1에서 중심부에 형성된 마이크로 기공은 2 nm 이하의 크기를 가지는 기공일 수 있으며, 상기 중심부는 2 nm 내지 5 nm 크기의 기공을 더 포함할 수 있다. 상기 분자체의 중심부는 고분자 매트릭스가 침투되지 않는 크기의 기공이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 상기 분자체 중심부에 형성된 기공을 투과하는 기체는 확산 저항이 매우 낮은 마이크로 기공 또는 메조 기공을 통과하기 때문에 무기 소재 또는 고분자 소재를 통과할 때보다 빠르게 투과할 수 있다. 이에 따라 혼합 기질막의 기체 투과도가 향상된다.

- [0077] 나아가, 상기 단계 1에서 외곽부에 형성된 공동의 크기는 5 nm 내지 200 nm인 것이 바람직하고, 8 nm 내지 100 nm인 것이 더욱 바람직하며, 10 nm 내지 50 nm인 것이 가장 바람직하다. 만약, 상기 외곽부에 형성된 공동의 크기가 5 nm 미만일 경우에는 고분자 소재가 침투하기 어려워 무기 소재와의 접촉력이 향상되지 않는 문제가 있으며, 200 nm를 초과하는 경우에는 고분자가 침투는 용의하지만 고분자 소재와 무기 소재의 접촉 면적이 많아지는 효과가 줄어들어서 접촉력 향상이 제한적인 문제가 있다. 상기 공동의 크기는 형성된 공동의 최대 직경을 나타낸다.
- [0078] 또한, 상기 단계 1의 외곽부에 형성된 공동은 외곽부 표면에서 내부로 향할수록 작아지는 것이 바람직하다. 상기 분자체의 외곽부 표면에 상대적으로 큰 공동이 형성되어 고분자 매트릭스가 침투할 수 있는 공간을 제공하며, 외곽부 표면에서 내부, 즉 중심부로 갈수록 공동의 크기가 작아져 고분자 매트릭스가 침투되지 않는 것이 바람직하다.
- [0079] 구체적으로, 상기 단계 1의 공동은 상기 분자체의 외부를 향해 열려있는 형태인 것이 바람직하다. 상기 단계 1의 외곽부에 형성되어 있는 공동은 분자체 외부 표면을 향해 열려있는 형태이며 중심부로 향할수록 공동의 크기가 작아지는 것이 바람직하다.
- [0080] 더욱 구체적인 일례로써, 상기 단계 1의 외곽부는 중심부에서부터 연결되어 외곽부 표면을 향해 뻗어나가는 가지 형태인 것이 바람직하고, 상기 가지 형태 사이 공간이 공동인 것이 바람직하다.
- [0081] 또 다른 구체적인 일례로써, 상기 단계 1의 외곽부는 콘 형태(cone)의 공동이 형성될 수 있으며, 상기 콘 형태는 외곽부 외부 표면에 원의 형태인 콘의 밑면이 존재하고, 중심부로 콘의 꼭지점이 향하도록 형성될 수 있다.
- [0082] 상기 단계 1의 분자체 준비하는 방법은, 일례로써
- [0083] 금속 산화물 나노 입자 졸을 준비하고, 상기 금속 산화물 나노 입자 졸에 탄소 전구체를 첨가한 후 가열시켜 3차원으로 정렬된 메조 다공성 탄소 구조체를 제조하는 단계(단계 a); 및
- [0084] 상기 단계 a에서 제조된 탄소 구조체와 분자체 물질 전구체를 혼합하여 탄소 구조체에 분자체 물질 전구체를 함침시킨 후 가열하는 단계(단계 b);를 포함할 수 있다.
- [0085] 먼저, 상기 단계 a는 금속 산화물 나노 입자 졸을 준비하고, 상기 금속 산화물 나노 입자 졸에 탄소 전구체를 첨가한 후 가열시켜 3차원으로 정렬된 메조 다공성 탄소 구조체를 제조하는 단계이다.
- [0086] 상기 단계 a는 본 발명에서 제시하는 구조를 가지는 분자체를 제조하기 위한 템플레이트를 제조하는 단계로서, 금속 산화물 나노 입자 졸을 준비하고, 상기 금속 산화물 나노 입자 졸의 나노 입자 사이 공간에 탄소 전구체를 채운 뒤 가열하여 3차원으로 정렬된 메조 다공성 탄소 구조체를 제조한다.
- [0087] 상기 단계 a의 금속 산화물 나노 입자 졸은 실리카 나노 입자 졸일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0088] 또한, 상기 단계 a의 탄소 전구체는 푸르푸릴 알콜(furfuryl alcohol)일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0089] 나아가, 상기 단계 a의 탄소 전구체와 함께 산 촉매를 더 첨가하는 것이 바람직하며, 상기 산 촉매는 옥살산을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0090] 또한, 상기 단계 a의 가열은 탄소 전구체의 중합 반응 및 탄화 반응을 위해 2 단계로 가열할 수 있고, 상기 가열은 50 내지 1,000 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0091] 다음으로, 상기 단계 b는 상기 단계 a에서 제조된 탄소 구조체와 분자체 물질 전구체를 혼합하여 탄소 구조체에 분자체 물질 전구체를 함침시킨 후 가열하는 단계이다.

- [0092] 상기 단계 b에서는 상기 단계 a에서 제조된 탄소 구조체에 분자체 원료 물질 전구체를 합침시켜 가열함으로써 원하는 구조의 분자체를 제조하는 단계이다.
- [0093] 상기 단계 b의 분자체 물질 전구체는 실리카 전구체 등의 금속 산화물 전구체, 탄소 전구체 등을 사용할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0094] 다음으로, 본 발명에 따른 혼합 기질막의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 준비된 분자체 및 고분자 매트릭스를 혼합하여 도포하는 단계이다.
- [0095] 상기 단계 2에서는 상기 단계 1에서 준비된 분자체와 고분자 매트릭스를 혼합하고, 이를 도포하여 혼합 기질막을 제조한다.
- [0096] 구체적으로, 상기 단계 2의 고분자 매트릭스는 혼합 기질막에 사용할 수 있는 고분자 종류이면 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 폴리이미드, 폴리설폰, 폴리이서설폰, 폴리페닐 옥사이드, 폴리(1-트리메틸실릴-1-프로핀)(poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), PTMSP), 셀룰로오스 아세테이트, 폴리카보네이트 및 이들의 공중합체를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0097] 또한, 상기 단계 2의 분자체 및 고분자 매트릭스의 혼합 비율은 중량비로 1 : 99.9 내지 30 : 70인 것이 바람직하고, 5 : 95 내지 20 : 80인 것이 더욱 바람직하고, 10 : 90 내지 15 : 85인 것이 가장 바람직하다. 만약, 상기 단계 2의 분자체 및 고분자 매트릭스의 혼합 비율이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 분자체를 고분자 매트릭스 내에 고르게 분산시키기 어려워 혼합 기질막의 투과도가 감소하거나, 부족한 분자체의 함량으로 인해 고분자 분리막과 유사한 성능을 나타내는 문제가 있다.
- [0098] 나아가, 상기 단계 2의 분자체 및 고분자 매트릭스의 혼합은 고분자 용매를 사용하여 수행될 수 있으며, 상기 고분자 용매는 NMP(n-methyl-2-pyrrolidone)를 사용할 수 있으나, 고분자 매트릭스를 용해시킬 수 있는 용매이면 이에 제한되지 않고 사용할 수 있다.
- [0099] 더욱 나아가, 본 발명은
- [0100] 마이크로 기공(micropore)이 형성된 중심부; 및 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되어 있고, 상기 공동이 상기 분자체의 외부로 향해 열려있는 외곽부;를 포함하는 분자체를 사용하여 고분자 매트릭스와 혼합하는 단계를 포함하는 혼합 기질막의 투과도 및 선택도 동시 향상방법을 제공한다.
- [0101] 고성능의 혼합 기질막을 제작하기 위해서는 고분자 소재와 다공성 무기 소재의 상호 친화력이 뛰어나야 한다. 그러나, 일반적으로 고분자 소재와 무기 소재는 상호 친화력이 좋지 않아 혼합하였을 경우 두 물질의 경계면에서 매크로 기공이 형성되거나, 무기 소재가 잘 분산되지 않고 뭉치게 되는 문제가 있다.
- [0102] 친화력이 좋지 않아 두 물질의 경계면에서 매크로 보이드(macro void) 등의 매크로 기공은 고분자의 자유 부피(free volume)나 무기 물질의 마이크로 기공(micropore)보다 현저히 크기 때문에 대부분의 기체들이 매크로 기공을 통해 빠져나가게 된다. 따라서, 높은 기체 투과도를 나타낼 수는 있으나, 선택도가 크게 감소하는 문제가 있다.
- [0103] 또한, 무기 소재가 제대로 분산되지 않고 뭉치는 경우에는 고분자와 혼합된 무기 소재가 기체 투과 매개로 역할을 수행하기 어렵기 때문에 고분자만으로 제조된 분리막과 유사하거나 낮은 기체 투과/분리 성능을 나타내는 문제가 있다.

- [0104] 종래에도, 이러한 단점을 보완하기 위해서 무기 물질에 고분자와 친화력이 좋은 작용기를 결합하여 고분자에 분산시키는 연구가 진행되어 왔다. 이와 같이 작용기가 결합된 무기 물질은 유기 용매에 분산이 용이하기 때문에 고분자 소재와의 친화력이 좋을 뿐만 아니라 무기 물질이 균일하게 분포된 혼합 기질막을 제작할 수 있다. 그러나, 고분자 소재와 무기 소재 경계면이 굳어지는 현상(hardening)이 나타나는 문제가 있으며, 이 때문에 기체 선택도는 향상되지만 굳어진 경계면으로 물질들이 투과해야하기 때문에 기체 투과도가 크게 감소하는 문제가 있다.
- [0105] 이에, 본 발명에서는 무기 물질로 마이크로 기공(micropore)이 형성된 중심부; 및 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되어 있고, 상기 공동이 상기 분자체의 외부를 향해 열려있는 외곽부;를 포함하는 분자체를 사용한다.
- [0106] 상기 분자체는 분자체 자체에서 제공하는 마이크로 기공 뿐만 아니라, 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동이 형성되어 있는 것을 특징으로 한다. 특히, 고분자 매트릭스와 직접적으로 접촉하는 외곽부에 공동이 형성되어 있다.
- [0107] 이와 같이, 분자체 외곽부에 형성된 5 nm 내지 200 nm 크기의 공동을 통해 고분자 매트릭스가 일부 침투하며 고분자 소재와 무기 소재 간의 접촉 면적이 증가한다. 이에 따라, 소재 간의 상호 접촉력이 향상되어 종래와 같은 매크로 기공이 형성되지 않는 장점이 있다. 또한, 고분자 매트릭스와 분자체 간의 화학적 결합력은 강하지 않기 때문에 막 경화 현상을 방지할 수 있다.
- [0108] 분자체 외곽부에만 고분자 매트릭스의 침투가 가능하기 때문에 분자체 내부, 즉 분자체 중심부에 존재하는 마이크로 기공은 비어 있는 상태가 되며, 이에 따라 혼합 기질막의 기체 투과도를 향상시킬 수 있다. 또한, 고분자 매트릭스 내에 고르게 분산된 분자체로 인해 기체 선택도를 향상시킬 수 있어, 기체 투과도 및 기체 선택도를 동시에 향상시킬 수 있다.
- [0109] 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 실험예에 의하여 상세히 설명한다.
- [0110] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0111] <제조예 1> 분자체의 준비 1
- [0112] 단계 1: 염기성 아미노산(basic amino acid)인 L-라이신(L-lysine, Sigma aldrich)를 포함하는 수용액에 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS, 98%, Aldrich) 및 에탄올(ethanol, EtOH)을 첨가하고 60 °C 온도에서 500 rpm의 회전속도로 교반하여 혼합 용액을 제조하였다. 상기 혼합 용액의 교반을 24 시간 동안 수행하고, 교반을 중지한 후, 100 °C의 온도에서 24 시간 동안 가수분해 반응을 수행하여 10 nm 크기의 실리카 나노 입자 졸을 제조하였다.
- [0113] 이때, 몰조성(molar composition)은 61.5SiO₂/1.23lysine/9500H₂O/246EtOH이다.
- [0114] 상기에서 제조된 실리카 나노 입자 졸을 오븐에서 70 °C의 온도로 가열하여 증발시킴으로써 콜로이드 결정 템플레이트(colloidal crystal template)인 생성물을 얻고, 상기 생성물을 퍼니스에서 550 °C의 온도로 12 시간 동안 하소시켜 라이신을 제거하였다.
- [0115] 탄소 소스로 푸르푸릴 알콜(furfuryl alcohol, C₂H₆O₂, Aldrich)과 산 촉매로 옥살산(oxalic acid, Aldrich)을 사용하여 함침법(incipient wetness technique)으로 실리카 나노 입자 사이의 공간을 채운 후, 90 °C의 온도로 3 일 동안 푸르푸릴 알콜을 증합시키고, 질소 분위기에서 200 °C의 온도로 3 시간 동안 처리하였다. 이후, 900 °C의 온도에서 3 시간 동안 고분자를 탄화(carbonize)시켰다. 마지막으로, 남아있는 실리카 나노 입자를 6 M의 수산화칼륨 용액으로 제거하여 3 차원으로 정렬된 메조 다공성 탄소 구조체인 카본 레플리카(carbone replica)를 제조하였다.

- [0116] 단계 2: 테트라프로필암모늄 하이드록사이드(tetrapropylammonium hydroxide, TPA₂O, Aldrich), 증류수(water, H₂O) 및 에탄올(ethanol, EtOH)의 혼합 용매에 상기 단계 1에서 제조된 카본 레플리카의 기공에 침지시켰다. 이후, 상기 혼합물을 25 °C의 온도에서 에탄올을 서서히 증발시킨 후, 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS, 98%, Aldrich)를 첨가하였다.
- [0117] 이때, 몰조성(molar composition)은 9TPA₂O/0.15Na₂O/50SiO₂/390H₂O/180EtOH이다.
- [0118] 상기 혼합물을 180 °C의 온도의 증기를 가하여 결정화시킨 후, 570 °C의 온도에서 7 시간 동안 하소시켜 분자체를 제조하였다.
- [0119] <제조예 2> 분자체의 준비 2
- [0120] 단계 1: 염기성 아미노산(basic amino acid)인 L-라이신(L-lysine, Sigma aldrich)를 포함하는 수용액에 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS, 98%, Aldrich) 및 에탄올(EtOH)을 첨가하고 90 °C 온도에서 500 rpm의 회전속도로 교반하여 혼합 용액을 제조하였다. 상기 혼합 용액의 교반을 24 시간 동안 수행하고, 교반을 중지한 후, 100 °C의 온도에서 24 시간 동안 가수분해 반응을 수행하여 20 nm 크기의 실리카 나노 입자 졸을 제조하였다.
- [0121] 이때, 몰조성(molar composition)은 61.5SiO₂/1.23lysine/9500H₂O/246EtOH이다.
- [0122] 상기에서 제조된 실리카 나노 입자 졸을 오븐에서 70 °C의 온도로 가열하여 증발시킴으로써 콜로이드 결정 템플레이트(colloidal crystal template)인 생성물을 얻고, 상기 생성물을 퍼니스에서 550 °C의 온도로 12 시간 동안 하소시켜 라이신을 제거하였다.
- [0123] 탄소 소스로 푸르푸릴 알콜(furfuryl alcohol, C₂H₆O₂, Aldrich)과 산 촉매로 옥살산(oxalic acid, Aldrich)을 사용하여 함침법(incipient wetness technique)으로 실리카 나노 입자 사이의 공간을 채운 후, 90 °C의 온도로 3 일 동안 푸르푸릴 알콜을 증합시키고, 질소 분위기에서 200 °C의 온도로 3 시간 동안 처리하였다. 이후, 900 °C의 온도에서 3 시간 동안 고분자를 탄화(carbonize)시켰다. 마지막으로, 남아있는 실리카 나노 입자를 6 M의 수산화칼륨 용액으로 제거하여 3 차원으로 정렬된 메조 다공성 탄소 구조체인 카본 레플리카(carbone replica)를 제조하였다.
- [0124] 단계 2: 테트라프로필암모늄 하이드록사이드(tetrapropylammonium hydroxide, TPA₂O, Aldrich), 증류수(water, H₂O) 및 에탄올(ethanol, EtOH)의 혼합 용매에 상기 단계 1에서 제조된 카본 레플리카에 침지시켰다. 이후, 상기 혼합물을 25 °C의 온도에서 에탄올을 서서히 증발시킨 후, 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS, 98%, Aldrich)를 첨가하였다.
- [0125] 이때, 몰조성(molar composition)은 9TPA₂O/0.15Na₂O/50SiO₂/390H₂O/180EtOH이다.
- [0126] 상기 혼합물을 180 °C의 온도의 증기를 가하여 결정화시킨 후, 570 °C의 온도에서 7 시간 동안 하소시켜 분자체를 제조하였다.
- [0127] <제조예 3> 분자체의 준비 3
- [0128] 단계 1: 염기성 아미노산(basic amino acid)인 L-라이신(L-lysine, Sigma aldrich)를 포함하는 수용액에 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS, 98%, Aldrich) 및 에탄올(EtOH)을 첨가하고 90 °C 온도에서 500 rpm의 회전속도로 교반하여 혼합 용액을 제조하였다. 상기 혼합 용액의 교반을 24 시간 동안 수행하고, 교반을 중지한 후, 100 °C의 온도에서 24 시간 동안 가수분해 반응을 수행하여 20 nm 크기의 실리카 나노

입자 졸을 제조하였다.

[0129] 상기 제조된 실리카 나노 입자 졸에 TEOS를 더 첨가하여 90 °C 온도에서 24 시간 동안 교반하여 40 nm 크기의 실리카 나노 입자 졸을 제조하였다.

[0130] 이때, 최종 몰조성(molar composition)은 $492\text{SiO}_2/1.23\text{lysine}/9500\text{H}_2\text{O}/1986\text{EtOH}$ 이다.

[0131] 상기에서 제조된 실리카 나노 입자 졸을 오븐에서 70 °C의 온도로 가열하여 증발시킴으로써 콜로이드 결정 템플레이트(colloidal crystal template)인 생성물을 얻고, 상기 생성물을 퍼니스에서 550 °C의 온도로 12 시간 동안 하소시켜 라이신을 제거하였다.

[0132] 탄소 소스로 푸르푸릴 알콜(furfuryl alcohol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, Aldrich)과 산 촉매로 옥살산(oxalic acid, Aldrich)을 사용하여 함침법(incipient wetness technique)으로 실리카 나노 입자 사이의 공간을 채운 후, 90 °C의 온도로 3 일 동안 푸르푸릴 알콜을 증합시키고, 질소 분위기에서 200 °C의 온도로 3 시간 동안 처리하였다. 이후, 900 °C의 온도에서 3 시간 동안 고분자를 탄화(carbonize)시켰다. 마지막으로, 남아있는 실리카 나노 입자를 6 M의 수산화칼륨 용액으로 제거하여 3 차원으로 정렬된 메조 다공성 탄소 구조체인 카본 레플리카(carbone replica)를 제조하였다.

[0133] 단계 2: 테트라프로필암모늄 하이드록사이드(tetrapropylammonium hydroxide, TPA_2O , Aldrich), 증류수(water, H_2O) 및 에탄올(ethanol, EtOH)의 혼합 용매에 상기 단계 1에서 제조된 카본 레플리카에 침지시켰다. 이후, 상기 혼합물을 25 °C의 온도에서 에탄올을 서서히 증발시킨 후, 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS, 98%, Aldrich)를 첨가하였다.

[0134] 이때, 몰조성(molar composition)은 $9\text{TPA}_2\text{O}/0.15\text{Na}_2\text{O}/50\text{SiO}_2/390\text{H}_2\text{O}/180\text{EtOH}$ 이다.

[0135] 상기 혼합물을 180 °C의 온도의 증기를 가하여 결정화시킨 후, 570 °C의 온도에서 7 시간 동안 하소시켜 분자체를 제조하였다.

[0136] <실시에 1> 혼합 기질막의 제조 1

[0137] 상기 제조예 2에서 준비된 분자체 0.3 g을 40 g의 NMP(n-methyl-2-pyrrolidone)에 첨가하고, 1 시간 동안 초음파로 분산시킨 후, 폴리이미드 고분자 10 g을 서서히 첨가하며 70 °C의 온도에서 용해시켜 혼합 용액을 제조하였다.

[0138] 이후, 상기 혼합 용액을 필름 캐스팅 방법으로 제막하여 혼합 기질막을 제조하였다.

[0139] <실시에 2> 혼합 기질막의 제조 2

[0140] 상기 제조예 2에서 준비된 분자체 1 g을 40 g의 NMP(n-methyl-2-pyrrolidone)에 첨가하고, 1 시간 동안 초음파로 분산시킨 후, 폴리이미드 고분자 10 g을 서서히 첨가하며 70 °C의 온도에서 용해시켜 혼합 용액을 제조하였다.

[0141] 이후, 상기 혼합 용액을 필름 캐스팅 방법으로 제막하여 혼합 기질막을 제조하였다.

[0142] <비교예 1>

[0143] 70 g의 폴리이미드 고분자를 NMP(n-methyl-2-pyrrolidone)에 첨가하여 70 °C의 온도에서 용해시킨 후 필름 캐스팅 방법으로 제막하여 폴리이미드 분리막을 제조하였다.

[0144] <비교예 2>

[0145] 상용 제올라이트인 MFI(CBV 8014, Zeolyst) 0.3 g을 40 g의 NMP(n-methyl-2-pyrrolidone)에 첨가하고, 1 시간 동안 초음파로 분산시킨 후, 폴리이미드 고분자 10 g을 서서히 첨가하며 70 °C의 온도에서 용해시켜 혼합 용액을 제조하였다.

[0146] 이후, 상기 혼합 용액을 필름 캐스팅 방법으로 제막하여 혼합 기질막을 제조하였다.

[0147] <비교예 3>

[0148] 상용 제올라이트인 MFI(CBV 8014, Zeolyst) 1 g을 40 g의 NMP(n-methyl-2-pyrrolidone)에 첨가하고, 1 시간 동안 초음파로 분산시킨 후, 폴리이미드 고분자 10 g을 서서히 첨가하며 70 °C의 온도에서 용해시켜 혼합 용액을 제조하였다.

[0149] 이후, 상기 혼합 용액을 필름 캐스팅 방법으로 제막하여 혼합 기질막을 제조하였다.

[0150] <실험예 1> 주사 전자 현미경 분석

[0151] 본 발명에서 사용되는 분자체의 형상 및 특성을 확인하기 위하여, 상기 제조예 1 내지 3에서 제조된 분자체를 주사 전자 현미경(SEM) 및 질소 등은 흡착을 통해 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 1 및 도 1에 나타내었다.

표 1

	결정 크기 (nm)	총 기공 부피 (cc/g)	마이크로기공 부피 (cc/g)	마이크로기공 표면적 (m ² /g)	BET 표면적 (m ² /g)	공동 크기 (nm)
제조예 1	200~300	1.029	0.086	153.4	508.4	5.5
제조예 2	100~300	0.786	0.104	186.8	459.7	7.0
제조예 3	300~400	0.725	0.109	199.3	406.3	13.3

[0153] 상기 표 1 및 도 1에 나타낸 바와 같이, 제조예 1 내지 3에서 제조된 분자체는 약 5 nm 내지 14 nm 크기의 공동이 외곽부 표면에 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0154] <실험예 2> 혼합 기질막의 성능 분석

[0155] 본 발명에 따른 혼합 기질막의 성능을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 혼합 기질막의 기체 투과 성능을 Timg-lag 장치를 사용하여 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

가스	기체 투과도(barrer)						기체 선택도	
	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	NF ₃	N ₂ /NF ₃	CO ₂ /N ₂
실시예 1	59.5	16.5	4.7	0.76	0.47	0.008	108.6	21.7
실시예 2	55.2	18.3	4.5	0.75	0.55	0.002	375.0	24.4
비교예 1	23.4	7.6	1.8	0.29	0.14	0.005	58.0	26.2
비교예 2	23.2	7.4	1.9	0.27	0.16	0.006	45.0	27.4
비교예 3	90.8	23.7	11.5	5.7	4.9	5.8	0.98	8.8

[0157] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 비교예 1에서 제조된 고분자 분리막은 각 기체의 동역학적 크기(kinetic

diameter)에 비례하여 기체 투과도 및 기체 선택도를 나타내었다.

[0158] 이때, 상용 제올라이트를 3 중량% 포함하는 비교예 2의 혼합 기질막의 경우에는 순수 고분자 분리막인 비교예 1과 비교하여 기체 투과도 성능의 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다.

[0159] 또한, 상용 제올라이트를 10 중량% 포함하는 비교예 3의 혼합 기질막의 경우에는 순수 고분자 분리막인 비교예 1과 비교하여 기체 투과도는 향상되었으나, 기체 선택도가 현저히 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

[0160] 반면, 본 발명에 따른 분자체를 포함하는 혼합 기질막인 실시예 1 및 실시예 2의 혼합 기질막은 순수 고분자 분리막인 비교예 1과 비교하여 현저히 향상된 기체 투과도를 나타내며, 기체 선택도 역시 높은 것을 확인할 수 있었다.

[0161] 이와 같이, 본 발명에 따른 혼합 기질막은 기체 투과도와 기체 선택도를 동시에 향상됨을 확인할 수 있었다.

도면

도면1

