



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월18일
(11) 등록번호 10-2144807
(24) 등록일자 2020년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/08 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
B01D 71/64 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 67/0067 (2013.01)
B01D 69/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0031642
(22) 출원일자 2019년03월20일
심사청구일자 2019년03월20일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020180007394 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
박유인
대전광역시 유성구 가정로 43 한울아파트
106-1101
남승은
대전광역시 유성구 엑스포로 123번길 65-38 스마트시티 201동1203호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 10 항

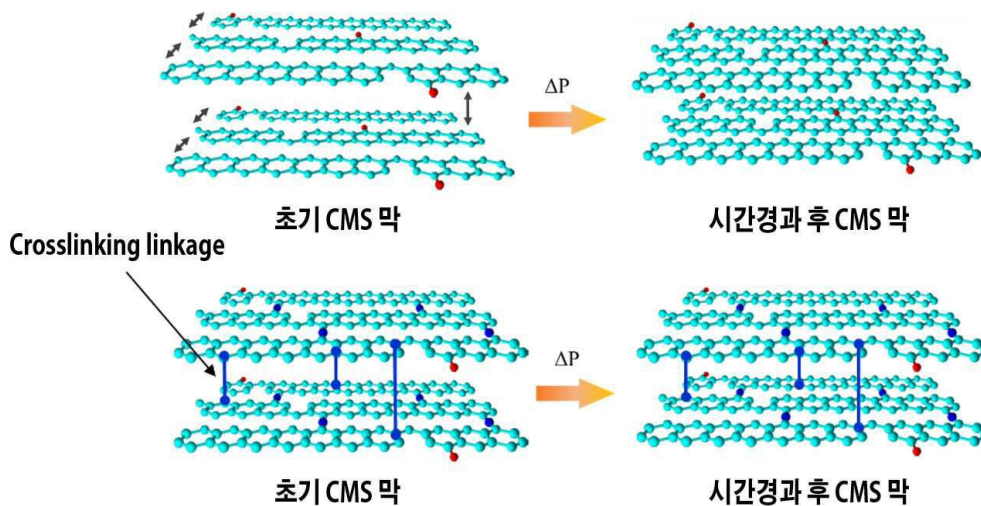
심사관 : 김경미

(54) 발명의 명칭 폴리이미드 전구체의 전처리를 통한 탄소분자체막의 제조방법 및 이에 의해 제조된 탄소분자체막

(57) 요약

폴리이미드(polyimide)를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 폴리이미드를 가교 또는 열처리하여 전처리하는 단계; 및 상기에서 전처리된 폴리이미드를 열분해하는 단계;를 포함하는 탄소분자체막의 제조방법이 개시된다. 본 발명의 일 양태로 제공되는 탄소분자체막 제조방법은 열분해를 통한 탄소화 전에 폴리이미드에 대하여 전처리함으로써 물리적 구조 안정성이 향상되어 일정 시간 경과 후에도 투과도가 유지되는 효과가 있다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
B01D 69/10 (2013.01)
B01D 69/12 (2013.01)
B01D 71/64 (2013.01)
C08J 3/24 (2013.01)
C08K 5/0025 (2013.01)
C08K 5/16 (2013.01)
C08J 2379/08 (2013.01)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020180081126 A*
 JP1993220360 A
 JP2012529366 A
 KR1020170091113 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (72) 발명자
박호식
 대전광역시 서구 계룡로 655-6 301호 (용문동, 성 오빌라)
김성중
 대전광역시 서구 신갈마로211번안길 51 가동 101호 (갈마동, 우정빌라)
조영훈
 세종특별자치시 한솔동 7단지 702동 910호
박용기
 서울특별시 강남구 삼성로 150, 206동 902호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 SKM1910-5B
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 국가과학기술연구회
 연구사업명 융합연구사업
 연구과제명 고성능 올레핀/파라핀 분리용 중공사형 분리막기술 개발 (KRICT)
 기여율 1/1
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

폴리이미드(polyimide)를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계;
 상기 폴리이미드를 포함하는 전구체 용액에 가교제를 첨가하여 폴리이미드를 가교시키는 단계;
 상기 가교된 폴리이미드를 코팅하여 폴리이미드 막을 형성하는 단계; 및
 상기 폴리이미드 막을 열분해하는 단계;를 포함하는 탄소분자체막의 제조방법.

청구항 2

폴리이미드(polyimide)를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계;
 상기 폴리이미드를 포함하는 전구체 용액을 코팅하여 폴리이미드 막을 형성하는 단계;
 상기 폴리이미드 막을 350℃ 내지 400℃에서 열처리하는 단계; 및
 상기 폴리이미드 막을 열분해하는 단계;를 포함하는 탄소분자체막의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 가교제는 para-phenylenediamine(PPDA), ethylenediamine(EDA), butanediamine(BDA), pentanediamine, hexanediamine(HDA), heptanediamine, octanediamine, decanediamine, xylenediamine(XDA), 1-octadecylamine (ODA), 1,3-cyclohexanebis(methylamine)(CHBA), 1,3,5-benzenetricarboxylic acid trihydrazide(BTCH), 1,3-propanediamine(PDA), 2,2'-dimethylbenzidine (DMBZ), 4,4'-oxydianiline, 1,3,5-benzenetricarboxylic acid trihydrazide (BTCH), tris(4-aminophenyl)amine 및 2,4,6-triaminopyrimidine로 이루어지는 군에서부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 탄소분자체막 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 폴리이미드의 가교는 1분 내지 72시간 동안 폴리이미드 및 가교제를 반응시키는 것을 특징으로 하는 탄소분자체막 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 폴리이미드 막을 열분해하는 단계는 500℃ 내지 1000℃에서, 10분 내지 10시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 탄소분자체막 제조방법.

청구항 7

제1 무기물 입자를 사용하여 제조된 무기물 증공사 지지체를 제2 무기물 입자 또는 이의 전구체를 함유하는 졸로 코팅하는 단계;

상기 무기물 증공사 지지체 표면의 기공에 충전된 졸을 제2 무기물 입자가 연결되어 형성된 조직의 겔로 겔화시키는 단계;

건조 또는 열처리에 의해 제1 무기물 입자 크기보다 작은 제2 무기물 입자 크기를 가진 제2 무기물 입자가 상기 무기물 증공사 지지체 표면의 기공을 메운 제1층을 형성시키는 단계;

폴리이미드(polyimide)를 포함하는 전구체 용액을 준비하고, 상기 전구체 용액 내에 가교제를 첨가하여 폴리이미드를 전처리하는 단계;

상기 전구체 용액을 상기 제1층 상에 코팅하는 단계; 및

상기 폴리이미드를 열분해하여 제2층을 형성하는 단계;를 포함하는 복합 증공사막의 제조방법.

청구항 8

제1 무기물 입자를 사용하여 제조된 무기물 증공사 지지체를 제2 무기물 입자 또는 이의 전구체를 함유하는 졸로 코팅하는 단계;

상기 무기물 증공사 지지체 표면의 기공에 충전된 졸을 제2 무기물 입자가 연결되어 형성된 조직의 겔로 겔화시키는 단계;

건조 또는 열처리에 의해 제1 무기물 입자 크기보다 작은 제2 무기물 입자 크기를 가진 제2 무기물 입자가 상기 무기물 증공사 지지체 표면의 기공을 메운 제1층을 형성시키는 단계;

폴리이미드(polyimide)를 포함하는 전구체 용액을 준비하고, 상기 전구체 용액을 상기 제1층 상에 코팅하는 단계;

상기 코팅된 폴리이미드를 350℃ 내지 400℃에서 열처리하여 전처리하는 단계; 및

상기 폴리이미드를 열분해하여 제2층을 형성하는 단계;를 포함하는 복합 증공사막의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

폴리이미드(polyimide)를 포함하는 전구체 용액을 준비하고, 상기 전구체 용액 내에 가교제를 첨가하여 폴리이미드를 전처리하는 단계에서 폴리이미드의 가교는 1분 내지 72시간 동안 폴리이미드 및 가교제를 반응시키는 것을 특징으로 하는 복합 증공사막 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제7항에 기재된 복합 증공사막 제조방법에 의하여 제조된 복합 증공사막.

청구항 12

제8항에 기재된 복합 중공사막 제조방법에 의하여 제조된 복합 중공사막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 폴리이미드 전구체의 전처리를 통한 탄소분자체막의 제조방법 및 이에 의해 제조된 탄소분자체막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 석유화학공정에서 올레핀/파라핀의 분리정제는 일반적으로 증류 공정으로 이루어진다. 증류법은 두 기체 간의 끓는점 차이를 이용한 것으로, 끓는점이 유사한 프로필렌/프로판 분리의 경우 200개 이상의 증류 단수가 요구되므로 많은 에너지가 소모된다. 그에 반해, 분리막 기술은 열역학적 평형에 의존하지 않기 때문에 높은 에너지 효율로 프로필렌/프로판의 분리가 가능하여 기존의 액화증류법을 대체할 수 있는 기술로 기대된다.

[0004] 분리막 기술은 물리적 경계층을 이용하여 둘 또는 다성분 혼합물로부터 선택적으로 특정 성분(한 성분 또는 다 성분)을 분리하는 기술이다. 현재 분리막 기술은 고순도, 고기능성 물질의 제조와 산업용 오피수 처리를 비롯한 지구 환경 보호에 대한 사회적 요구에 따라 간단한 실험실 규모에서부터 대규모의 산업분야에 이르기까지 광범위하게 응용되고 있다. 분리막 공정은 상변화를 필요로 하지 않는 물리·기계적인 분리 조작이므로 기존의 에너지 다소비형인 공정과 비교하여 약 70 ~ 80% 또는 그 이상까지도 에너지를 절약할 수 있고, 분리 원리 및 공정이 비교적 간단하여 장치의 구성이나 설치가 간단하고 차지하는 공간 역시 작아서 시설비용을 줄일 수 있는 장점이 있다.

[0005] 분리막은 재질, 미세기공의 크기에 따라 다양하게 분리할 수 있으며, 합성막은 유기계막과 무기계막으로 분류될 수 있고, 유기계막은 대부분 고분자로 이루어져 있어 고분자막이라고도 하며, 무기계막은 세라믹, 유리, 금속 재질 등이 소재로 사용된 막이다.

[0006] 상기 고분자막은 투과도와 선택도의 한계를 나타내는 upper-bound trade-off를 넘어서기 어려울 뿐만 아니라, 가소화 및 장기 안정성 등에 문제점을 갖는다. 최근에는 이러한 문제점을 해결하기 위해서, 열적, 화학적 안정성을 가지며 upper-bound를 극복할 수 있는 ZIF-8, hybrid silica 및 탄소분자체(Carbon molecular sieve, CMS) 분리막 등의 다공성 무기막이 개발되고 있다. CMS 분리막은 진공 또는 산소가 없는 환경에서 고분자 분리막의 탄화방법(pyrolysis or carbonization)에 의해 제조된다. slit-like 형태의 미세기공을 갖는 CMS 분리막 성능은 고분자 전구체, 열분해(pyrolysis) 조건 등에 의해 좌우된다. 분리막의 투과도는 특히 분리정제 공정에서 생산성을 결정하는 주요 인자로서, 선택층의 두께 조절을 통해 향상시킬 수 있다. 특히, 탄소분자체 분리막은 타 무기막에 비해 제조가 용이하고, 고분자에 비해 높은 투과/분리 성능을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

[0007] 현재 탄소분자체 분리막은 몇 가지 다른 고분자 전구체를 사용하고 있으며, 고분자 전구체의 선택은 생성된 탄소분자체 분리막의 성능 및 제조 단계를 결정한다. 다양한 고분자 전구체 중에서 폴리이미드 기반의 탄소분자체 분리막은 높은 자유부피분율(fractional free volume)로 인해 우수한 선택 투과성을 보이므로 올레핀 파라핀 분리에 가장 많이 사용되었다. 그러나 폴리이미드는 다른 고분자에 비해 가격이 비싸 비용을 줄이기 위하여 여러 방법들이 고안되고 있다. 적절한 조건에서 열분해를 수행하거나 전처리 혹은 후처리를 통해 적합한 고분자를 이용하는 방법, 견고한 다공성 기판 상에 얇은 활성 탄소층을 증착시키는 방법 등이 사용되고 있다.

[0008] 예를 들어, 대한민국 공개특허 제10-2018-0007394는 외경이 0.1 mm - 4 mm 이고, 내경이 0.05 mm - 3 mm 이며, 두께가 0.01 mm - 2 mm 인 복합 중공사막(hollow fiber composite membrane)으로서, 제1 입자 크기를 가진 제1 무기물 입자를 사용하여 제조된, 제1 기공 크기를 가지는 4 mm이하 외경의 무기물 중공사 지지체; 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공에, 제2 무기물 입자 또는 이의 전구체를 함유하는 졸(sol)을 충전시켜 제1 입자 크기보다 작은 제2 입자 크기를 가진 제2 무기물 입자가 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공을 메운 제1층; 및 상기 제1층 상에 제1 유기 고분자 함유 용액을 코팅한 후 열분해(pyrolysis)하여 형성된 탄소분자체(Carbon molecular sieve) 함유 제2층을 구비한 것이 특징인 복합 중공사막에 대하여 개시하고 있다.

[0009] 다만, 최근 들어, 탄소분자체 분리막의 물리적 구조 안정성에 대해 이슈화 되고 있고, 이를 해결하기 위한 연구가 몇몇 진행되고 있다. 탄소막 물리적 구조 불안정성이란 기체 장기 투과 테스트 동안 기체의 투과도가 지속적으로 감소하고 선택도는 상승하는 현상을 말하는데, 압력이 증가할수록 투과도 감소 현상이 더욱 가속화되고,

장시간 이후에는 투과도가 거의 관찰되지 않는다. 탄소막은 그래핀 유사층(graphene-like layer)들이 불규칙적으로 쌓여있는 형태를 갖기 때문에, 탄소화 후 불안정한 상태의 탄소층들이 고압 조건에서 투과가 진행됨에 따라 탄소층간의 간격이 가까워지고 그에 따른 기공이 줄어들어 투과도가 감소되는 것으로 보고되고 있다. 이를 탄소막의 물리적 노화(physical aging)라고도 한다.

[0010] 예를 들어, 비특허문헌 "Physical aging in carbon molecular sieve membranes" 에서 기존에 분리막의 노화 원인으로 뽑혔던 흡착을 일으킬 수 있는 요인들을 배제할 수 있는 조건하에서 실험하여, 분리막의 물리적 노화가 일어남을 보고하고 있다.

[0011] 따라서 탄소화 후의 물리적 구조 안정성이 향상되어 일정 시간 경과 후에도 투과도가 유지되는 탄소막에 대한 연구가 필요하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2018-0007394

비특허문헌

[0014] (비특허문헌 0001) CARBON 80; 2014; 155 -166, Liren Xu 외 7명, "Physical aging in carbon molecular sieve membranes"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 물리적 구조 안정성이 향상되어 일정 시간 경과 후에도 투과도가 유지되는 탄소분자체 분리막의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에서

[0018] 폴리이미드(polyimide)를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 폴리이미드를 가교 또는 열처리하여 전처리하는 단계; 및 상기에서 전처리된 폴리이미드를 열분해하는 단계;를 포함하는 탄소분자체막의 제조방법이 제공된다.

[0020] 또한, 본 발명의 다른 측면에서

[0021] 제1 무기물 입자를 사용하여 제조된 무기물 중공사 지지체를 제2 무기물 입자 또는 이의 전구체를 함유하는 졸로 코팅하는 단계; 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공에 충전된 졸을 제2 무기물 입자가 연결되어 형성된 조직의 겔로 겔화시키는 단계; 건조 또는 열처리에 의해 제1 무기물 입자 크기보다 작은 제2 무기물 입자 크기를 가진 제2 무기물 입자가 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공을 메운 제1층을 형성시키는 단계; 폴리이미드(polyimide)를 포함하는 전구체 용액을 준비하고, 상기 전구체 용액 내에 가교제를 첨가하여 폴리이미드를 전처리하는 단계; 상기 전구체 용액을 상기 제1층 상에 코팅하는 단계; 및 상기 폴리이미드를 열분해하여 제2층을 형성하는 단계;를 포함하는 복합 중공사막의 제조방법이 제공된다.

[0023] 나아가, 본 발명의 다른 일 측면에서

[0024] 제1 무기물 입자를 사용하여 제조된 무기물 중공사 지지체를 제2 무기물 입자 또는 이의 전구체를 함유하는 졸로 코팅하는 단계; 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공에 충전된 졸을 제2 무기물 입자가 연결되어 형성된 조직의 겔로 겔화시키는 단계; 건조 또는 열처리에 의해 제1 무기물 입자 크기보다 작은 제2 무기물 입자 크기를 가진 제2 무기물 입자가 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공을 메운 제1층을 형성시키는 단계; 폴리이미드(polyimide)를 포함하는 전구체 용액을 준비하고, 상기 전구체 용액을 상기 제1층 상에 코팅하는 단계; 상기 코팅된 폴리이미드를 열처리하여 전처리하는 단계; 및 상기 폴리이미드를 열분해하여 제2층을 형성하는 단계;를

포함하는 복합 증공사막의 제조방법이 제공된다.

[0026] 또한, 본 발명의 또 다른 측면에서

[0027] 상기 복합 증공사막 제조방법에 의해 제조된 복합 증공사막을 제공한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 탄소분자체막 제조 방법은, 열분해를 통한 탄소화 전에 폴리이미드에 대하여 전처리함으로써 물리적 구조 안정성이 향상되어 일정 시간 경과 후에도 투과도가 유지되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 일 비교예 및 일 실시예에 따른 가교하지 않은 경우와 가교한 경우의 탄소분자의 구조를 나타낸 모식도이고,

도 2는 일 실시예에 따른 CMS 막의 SEM 이미지이고,

도 3은 일 비교예에 있어서, 노화 전/후의 CMS 막에 대하여 XRD 분석을 한 그래프이고,

도 4는 일 비교예에 따른 순수한 Matrimid를 이용한 CMS 막의 장기 성능을 평가한 그래프이고,

도 5는 일 실시예에 따른 가교한 Matrimid를 이용한 CMS 막의 장기 성능을 평가한 그래프이고,

도 6은 일 실시예에 따른 열처리한 Matrimid를 이용한 CMS 막의 장기 성능을 평가한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0033] 이하, CMS 막, 탄소막, 탄소분자체 분리막 등은 탄소분자체막(Carbon molecular sieve membrane)을 의미한다.

[0035] 본 발명의 일 측면에서, 폴리이미드(polyimide)를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 폴리이미드를 가교 또는 열처리하여 전처리하는 단계; 및 상기에서 전처리된 폴리이미드를 열분해하는 단계;를 포함하는 탄소분자체막의 제조방법이 제공된다.

[0036] 이하, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 탄소분자체막의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0038] 먼저, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 탄소분자체막의 제조방법은 폴리이미드(polyimide)를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계를 포함한다.

[0039] 상기 단계에서는 탄소분자체막을 형성하기 위한 전구체 물질로 전구체 물질, 특히 폴리이미드를 사용하여 전구체 용액을 준비한다.

[0040] 상기 탄소분자체막의 제조방법에서 폴리이미드는 비제한적인 예로 Matrimid 5218, Lenzing P84, Torlon, Ultem polyetherimide, Kapton 또는 6FDA-based polyimide 등을 사용할 수 있다.

[0041] 상기 폴리이미드 전구체 용액은 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), 메틸렌 클로라이드(Methylene chloride), 에틸렌 클로라이드(Ethylene chloride), 클로로폼(Chloroform), 테트라클로로에탄(Tetrachloroethane), 다이옥산(Dioxane), 아세토펜(Acetophenone), 사이클로헥사논(Cyclohexanone), m-크레솔(m-Cresol), g-부틸로락톤(g-Butyrolactone), 다이메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF) 또는 다이메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide, DMAC) 등의 용매에 용해되어 형성될 수 있다.

[0042] 분리막이 고분자 필름 형태인 경우, 상기 폴리이미드 전구체 용액에서 상기 폴리이미드의 농도는 0.01 중량% 내지 30 중량%인 것이 바람직하며, 1 중량% 내지 25 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 만약, 상기 폴리이미드 전구체 용액에서 상기 폴리이미드의 농도가 0.01 중량% 미만인 경우에는 용액의 점도가 매우 낮아 균일한 고분자 층을 형성하기 어려운 문제점이 있으며, 30 중량%를 초과하는 경우에는 고분자의 점도가 매우 높아 균일한 필름 형태의 분리막을 제조하기 어려운 문제점이 있다. 상기 폴리이미드의 농도의 바람직한 범위는 분리막의 형태에 따라 달라질 수 있다.

- [0043] 다음으로, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 탄소분자체막의 제조방법은 상기 폴리이미드를 가교 또는 열처리하여 전처리하는 단계를 포함한다.
- [0044] 상기 단계에서 탄소분자체막의 전구체 물질인 폴리이미드를 가교의 전처리 공정을 수행함으로써 열분해 후에도 전구체의 단편화(fragmentation)가 감소하며, 도 1에서 볼 수 있는 것과 같이 탄소 사슬과 그래핀 유사층(graphene-like layer)의 잔류 연결 구조에 의해 물리적 노화(physical aging)를 견딜 수 있는 효과를 얻을 수 있으며, 또한 기계적 인성 및 유연성이 향상되는 효과를 얻을 수 있다.
- [0045] 또한, 상기 단계에서 열처리하는 전처리 공정을 수행함으로써 체인의 이동도(mobility)가 증가하여 더욱 치밀한 구조를 형성할 수 있고, 열분해 과정에서 체인 간의 상호작용(interaction)이 유리해짐에 따라 더 안정한 구조를 가질 수 있는 효과를 얻을 수 있다.
- [0046] 상기 전처리하는 단계에서의 폴리이미드의 가교는 상기 폴리이미드를 포함하는 전구체 용액에 가교제를 첨가하여 수행될 수 있다.
- [0047] 코팅 전 전구체 상태의 고분자를 가교한다는 점에서 예비 가교(pre-crosslinking)라고도 할 수 있다.
- [0048] 상기 전처리하는 단계에서의 폴리이미드의 가교는 폴리이미드를 포함하는 전구체 용액에 가교제를 첨가하여 폴리이미드 전구체 및 가교제를 반응시켜 수행될 수 있으며, 바람직하게는 1분 내지 72시간 동안 반응시킬 수 있고, 더 바람직하게는 10분 내지 48시간 동안 반응시킬 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는 30분 내지 12시간 동안 반응시킬 수 있다. 만약, 상기 반응시간이 1분 미만인 경우 가교제가 고분자 용액에 충분히 분산되지 않아 분리막 제조 후 미반응의 가교제가 존재하는 문제점이 있으며, 반응시간이 72시간을 초과하는 경우 고분자 용액이 겔화(gelation) 되는 문제점이 있다.
- [0049] 상기 가교제는 폴리이미드와 같은 고분자를 가교시키기 위한 가교제이면 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 일례로 para-phenylenediamine(PPDA), ethylenediamine(EDA), butanediamine(BDA), pentanediamine, hexanediamine(HDA), heptanediamine, octanediamine, decanediamine, xylenediamine(XDA), 1-octadecylamine (ODA), 1,3-cyclohexanebis(methylamine)(CHBA), 1,3,5-benzenetricarboxylic acid trihydrazide(BTCH), 1,3-propanediamine(PDA), 2,2'-dimethylbenzidine (DMBZ), 4,4'-oxydianiline, 1,3,5-benzenetricarboxylic acid trihydrazide (BTCH), tris(4-aminophenyl)amine, 2,4,6-triaminopyrimidine 등을 사용할 수 있다.
- [0050] 상기 가교제의 첨가량은 폴리이미드 함량 대비 0.01 중량% 내지 40 중량%의 농도로 첨가함이 바람직하며, 0.1 중량% 내지 30 중량%로 첨가함이 더욱 바람직하고, 1 중량% 내지 20 중량%의 농도로 첨가함이 가장 바람직하다. 만약 상기 가교제의 첨가량이 폴리이미드 함량 대비 0.01 중량% 미만인 경우에는 가교 반응이 충분히 일어나기 어려워 폴리이미드가 전처리 되지 않으므로 탄소분자체막의 구조 안정성을 확보하기 어려운 문제점이 있고, 40 중량%를 초과하는 경우 매우 깨지기 쉬운 (brittle) 고분자 필름층이 형성될 수 있으며, 고분자 열분해 중 아마이드 결합 또는 미반응 아민이 열분해 되면서 부분적인 결합 (defect)이나 불안정한 탄소층을 야기시키는 문제점이 있다.
- [0051] 상기 가교하여 전처리하는 단계 수행 후 폴리이미드를 포함하는 전구체 용액을 기재 또는 지지체 상에 코팅할 수 있으며, 코팅 후 건조시키는 단계를 거칠 수 있다.
- [0052] 상기 폴리이미드를 포함하는 용액을 코팅하는 단계에서 코팅 시 온도와 습도 변화는 코팅층 생성에 큰 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 일정한 온도 및 습도를 유지하는 것이 중요하며, 항온 항습실에서 코팅이 진행될 수 있다.
- [0053] 상기 습도는 40% 이하인 것이 바람직하다. 습도가 높으면 코팅 과정에서 상전이가 빠르게 진행되어 코팅층이 불균일하게 형성될 수 있으며, 용액의 점도 및 휘발 속도에 영향을 줄 수 있다. 코팅은 침지코팅(dip coating)을 이용하여 진행될 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 전처리하는 단계에서 폴리이미드의 열처리는 상기 폴리이미드를 포함하는 전구체 용액을 기재 또는 지지체 상에 코팅한 후 수행될 수 있다. 폴리이미드 전구체 용액 코팅을 진행하여 건조시킨 후 건조된 폴리이미드를 오븐에 넣어 열처리하여 전처리 할 수 있다.
- [0055] 상기 열처리 온도는 150℃ 내지 400℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 열처리 온도가 150℃ 미만인 경우 사슬의 이동도가 충분히 증가하지 못하여 전하 이동 복합체(charge transfer complex)에 의한 사슬간 치밀화되

기 어려운 문제점이 있으며, 400℃ 초과하는 경우 폴리이미드의 열분해가 진행되는 문제점이 있다.

- [0057] 다음으로, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 탄소분자체막의 제조방법은 상기 전처리된 폴리이미드를 열분해하는 단계를 포함한다.
- [0058] 상기 단계에서 열분해는 500℃ 내지 1000℃에서, 10분 내지 10시간 동안 수행될 수 있으며, 박스형 소결로 또는 관형소결로(tubular furnace)에서 수행될 수 있다. 열분해 시 온도가 500℃ 미만인 경우 고분자의 탄소화가 충분히 진행되지 않아 분자체 구조를 가지는 탄소막을 제조하는데 문제점이 있으며, 1000℃ 초과하는 경우 탄소막 내 그래핀 혹은 그래파이트 간의 간격이 지나치게 치밀화되어 기공을 감소시키고 투과도를 저하시키는 문제점이 있다. 열분해 수행 시간이 10분 미만인 경우 고분자의 탄소화 시간이 매우 짧아 분자체 구조를 형성하는데 충분하지 못한 문제점이 있으며, 열분해 수행 시간이 10시간을 초과하는 경우 고분자의 탄소화가 충분히 진행되어 추가적인 구조 변화가 나타나지 않는다는 문제점이 있다.
- [0059] 열분해에 의해 폴리이미드의 탄화가 진행되는 동안, 미량의 산소라도 소결로에 유입되게 되면 산화(oxidation)가 일어나고 이로 인하여 분리막 표면에 결점이 존재하는 불균일한 탄소층이 형성될 수 있다. 소결로는 초고순도 He(99.9999%)을 지속적으로 흘려주면서 외부의 산소 유입을 차단시킬 수 있도록 제작될 수 있다. 고분자 열분해(pyrolysis)가 진행되는 동안 이송기체(carrier gas)로서 He이 약 250 cc/min 유속으로 공급되고, 충분히 He을 흘려준 후 열분해(pyrolysis) 과정을 진행할 수 있다. 또한, 소결로(tube-type furnace)의 특성상, 열손실에 의한 온도 구배가 발생하는 것을 막기 위하여 분리막 시료의 양 끝단을 세라믹 내화물로 고정시켜 줄 수 있다.
- [0061] 상기 탄소분자체막의 전구체 물질인 폴리이미드를 가교의 전처리 공정을 거쳐 제조된 탄소분자체막의 초기 구조를 X선 회절 분석(X-ray diffraction analysis, XRD) 시 peak이 $2\theta = 21.10^\circ$ 내지 $2\theta = 21.50^\circ$ 에 위치할 수 있으며, 이를 통해 면간 거리를 계산할 경우 면간 거리는 4.0 Å 내지 4.2 Å일 수 있다.
- [0062] 상기 탄소분자체막의 전구체 물질인 폴리이미드를 가교의 전처리 공정을 거쳐 제조된 탄소분자체막의 초기 구조를 라만 분광법(Raman spectroscopy)을 통해 분석한 경우, I_D/I_G 의 값은 0.88 내지 0.90 일 수 있다. 이 때, I_D 와 I_G 는 각각 불균일한 탄소층과 균일한 탄소층을 갖는 peak의 세기를 나타내며 I_D/I_G 의 값이 작아질수록 균일한 탄소층을 갖는 구조를 갖는다는 것을 의미한다.
- [0063] 상기 탄소분자체막은 비제한적인 예로, 단일막 또는 복합막일 수 있으며, 중공사형, 비대칭형, 필름형 등의 막으로 형성될 수 있다.
- [0065] 또한, 본 발명의 다른 측면에서, 제1 무기물 입자를 사용하여 제조된 무기물 중공사 지지체를 제2 무기물 입자 또는 이의 전구체를 함유하는 졸로 코팅하는 단계; 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공에 충전된 졸을 제2 무기물 입자가 연결되어 형성된 조직의 겔로 겔화시키는 단계; 건조 또는 열처리에 의해 제1 무기물 입자 크기보다 작은 제2 무기물 입자 크기를 가진 제2 무기물 입자가 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공을 메운 제1 층을 형성시키는 단계; 폴리이미드(polyimide)를 포함하는 전구체 용액을 준비하고, 상기 전구체 용액 내에 가교제를 첨가하여 폴리이미드를 전처리하는 단계; 상기 전구체 용액을 상기 제1층 상에 코팅하는 단계; 및 상기 폴리이미드를 열분해하여 제2층을 형성하는 단계;를 포함하는 복합 중공사막의 제조방법이 제공된다.
- [0066] 나아가, 발명자들은 본 발명의 다른 일 측면에서, 제1 무기물 입자를 사용하여 제조된 무기물 중공사 지지체를 제2 무기물 입자 또는 이의 전구체를 함유하는 졸로 코팅하는 단계; 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공에 충전된 졸을 제2 무기물 입자가 연결되어 형성된 조직의 겔로 겔화시키는 단계; 건조 또는 열처리에 의해 제1 무기물 입자 크기보다 작은 제2 무기물 입자 크기를 가진 제2 무기물 입자가 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공을 메운 제1층을 형성시키는 단계; 폴리이미드(polyimide)를 포함하는 전구체 용액을 준비하고, 상기 전구체 용액을 상기 제1층 상에 코팅하는 단계; 상기 코팅된 폴리이미드를 열처리하여 전처리하는 단계; 및 상기 폴리이미드를 열분해하여 제2층을 형성하는 단계;를 포함하는 복합 중공사막의 제조방법이 제공된다.
- [0068] 이하, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 복합 중공사막의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명하되, 중복되는 내용은 통합하여 설명한다.
- [0069] 먼저, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 복합 중공사막 제조방법은 공통적으로 제1 무기물 입자를 사용하여 제조된 무기물 중공사 지지체를 제2 무기물 입자 또는 이의 전구체를 함유하는 졸로 코팅하는 단계; 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공에 충전된 졸을 제2 무기물 입자가 연결되어 형성된 조직의 겔로 겔화시키는 단계; 및 건조 또는 열처리에 의해 제1 무기물 입자 크기보다 작은 제2 무기물 입자 크기를 가진 제2 무기물 입자가

상기 무기물 증공사 지지체 표면의 기공을 메운 제1층을 형성시키는 단계를 포함한다.

- [0070] 상기 단계에서 제1 무기물 입자 및/또는 제2 무기물 입자의 비제한적인 예로는 각각 독립적으로 (준)금속, (준)금속 산화물, 세라믹(예, 알루미늄)일 수 있으며, 일 구체예로, 제1 입자 크기를 가진 제1 무기물 입자는 α -알루미나일 수 있으며, 제1 입자 크기보다 작은 제2 입자 크기를 가진 제2 무기물 입자는 γ -알루미나일 수 있다.
- [0071] 상기 증공사 형태의 α -알루미나 지지체 위에 얇은 CMS 분리막을 제조하기 위해서 α -알루미나 지지체 위에 균일하고 결함이 없는 γ -알루미나 중간층을 코팅, 형성시킬 수 있다. 따라서, 고강도의 다공성 알루미늄 증공사 지지체 상에 얇고 치밀한 탄소분자체 활성층이 형성된 복합 증공사막을 제공할 수 있다.
- [0072] 상기 무기물 증공사 지지체를 사용하면, CMS 분리막의 대면적화 및 모듈화가 용이하다. 또한, 상기 무기물 증공사 지지체의 기공을 메우는 제1층의 존재로 인해, 탄소분자체 함유 제2층의 두께는 0.1 μm 내지 10 μm 로 조절 가능하다.
- [0073] 상기 복합 증공사막을 분리막으로 사용하기 위해서는, 무기물 지지체의 제1 기공 크기 및 제2 무기물 입자들에 의해 형성된 제2 기공 크기는 상기 복합막을 통과시키고자 하는 물질을 투과시킬 수 있는 기공 크기인 것이 바람직하다.
- [0074] 상기 세라믹 증공사 지지체는 압출법 또는 상전이법으로 제조될 수 있다.
- [0075] 상기 무기물 증공사 지지체는 제1 무기물 입자 및 제2 유기 고분자 함유 혼합물을 증공사 성형 및 소결하여 형성될 수 있다. 이때, 제2 유기 고분자는 소결 전 결합제 역할을 하며, 소결 시 열분해되어 제거될 수 있다. 따라서, 무기물 증공사 지지체의 기공 크기(제1 기공 크기)는 제1 무기물 입자의 제1 입자 크기에 의해 결정될 수 있다. 고강도의 증공사 지지체를 형성하기 위해 제1 무기물 입자의 크기는 50 nm 이상, 바람직하게는 0.1 μm 내지 10 μm 일 수 있다.
- [0076] 상기 무기물 증공사 지지체는 스크류가 구비된 압출기를 사용한 혼련 및 압출 공정과 상전이 공정을 수행하는 한국특허출원 2015-0191653호에 기재된 방법에 의해 제조될 수 있으며, 상기 문헌은 본 명세서에 통합된다. 무기물 증공사 지지체 성형을 위한 전구체 용액 또는 슬러리에서 제1 무기물의 전구체로 I A 족 금속, II A 족 금속, III A 족 금속, IV A 족 금속 및 전이 금속의 산화물 등을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 산화알루미늄(Al_2O_3)을 단독으로 사용하거나 산화알루미늄과 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), 이산화규소(SiO_2), 카올린나이트($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) 및 벤토나이트 등을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0077] 상기 무기물 증공사 지지체 성형을 위한 전구체 용액 또는 슬러리에서 사용되는 고분자 결합제의 비제한적인 예로는 폴리설폰(Polysulfone), 폴리에서설폰(Polyethersulfone), 폴리아크릴레이트(Polyacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리설파이드(Polysulfide), 폴리케톤(Polyketone), 폴리에서케톤(Polyetherketone), 폴리에서이서케톤(Polyethertherketone), 폴리이미드(Polyimide), 폴리아미드(Polyamide), 폴리아미드-이미드(Polyamide-imide), 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride), 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리에서이미드(Polyetherimide), 폴리비닐클로라이드(Polyvinylchloride) 등이 있다.
- [0078] 상기 고분자 결합제는 전구체 용액 또는 슬러리 총 중량에 대하여 2 중량% 내지 8 중량%로 첨가되는 것이 바람직하다. 2 중량% 미만으로 첨가될 경우 바인더로서의 역할이 어려운 문제점이 있고, 8 중량% 초과로 첨가되는 경우 용액의 점도가 너무 커져서 방사가 어렵다는 문제점이 있다.
- [0079] 상기 무기물 증공사 지지체 성형을 위한 전구체 용액 또는 슬러리는 추가적으로 산화이트륨(Y_2O_3), 산화마그네슘(MgO) 등의 소결보조제와 BYK-190과 같은 분산제를 첨가할 수 있다. 소결보조제는 증공사막의 소결속도를 증가시켜, 증공사막의 기계적 강도를 향상시키고, 분산제는 알루미늄 전구체가 극성 유기용매 내에서 균일하게 분포하도록 하는 역할을 한다.
- [0080] 상기 무기물 증공사 지지체 성형을 위한 전구체 용액 또는 슬러리는 극성 유기 용매를 더 포함할 수 있으며, 상기 극성 유기 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 1-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름알데히드, 디메틸설포사이드, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트 등이 있다.
- [0081] 상기 단계에서 고강도의 증공사 지지체를 형성하기 위해, 제1 무기물 입자를 마이크로미터 스케일의 크기로 사용하는 경우 CMS 분리막 형성용 고분자 용액 코팅 시 지지체의 큰 기공 속으로 스며들어 균일한 고분자 박막층

을 형성하기 어렵다. 따라서, 고강도의 중공사 지지체의 큰 기공을 줄이기 위해, 50 nm 이하의 평균 기공 크기를 갖는 중간층 형성이 필요하다. 다만, 10 nm 미만이면, 기체 투과도가 낮아지는 문제가 있을 수 있다.

- [0082] 상기 단계에서 무기물 중공사 지지체 표면의 기공을 메우기 위한 상기 중간층 형성을 위해, 본 발명은 무기물 중공사 지지체 표면의 기공에 제2 무기물 입자 또는 이의 전구체를 함유하는 졸(sol)을 충전하는 것이 특징이다. 무기물 중공사 지지체 표면의 기공에 충전된 졸을 건조하면 무기물 중공사 지지체 표면의 기공을 제2 무기물 입자들로 메울 수 있으며, 탄소분자체 형성용 유기 고분자 함유 용액 코팅 시 되도록 중공사막 지지체로 스며들지 않도록 제2 무기물 입자들에 의해 형성되는 제2 기공 크기를 조절할 수 있다.
- [0083] 상기 제2 무기물 입자의 입자 크기, 즉 제2 입자 크기는 3 nm 내지 100 nm일 수 있다.
- [0084] 상기 단계에서 졸 충전 후 열처리를 하면 결합력을 높일 수 있고 제2 무기물 입자들에 의해 형성되는 제2기공 크기를 조절할 수 있다.
- [0085] 상기 단계에서 1~100 nm 정도의 미립자가 액체 중에 응집하거나 침전되지 않고 분산되어 있는 상태를 콜로이드라 하는데, 이때 액체에 고체입자가 분산되어 있는 콜로이드를 sol이라 하고, sol의 입자가 연결되어 형성된 조직을 gel이라 한다. 분리막에서 sol-gel법은 sol이나 gel의 상태를 거친 후 가열하여 얇고 균일한 박막층을 만들 때 많이 사용된다.
- [0086] 상기 단계에서 알루미늄 졸을 사용하면, α -알루미나 지지체 표면 기공에 균일하고 결합이 없는 γ -알루미나를 형성시킬 수 있다. γ -알루미나의 전구체로 비정형 알루미나, γ -알루미나 나노입자, 트리하이드록사이드(aluminum trihydroxide), 보에마이트(boehmite) 및 의사보에마이트(pseudo-boehmite)을 사용할 수 있다.
- [0087] 상기 중간층(제1층) 형성용 졸은 수계 졸(water-based sol) 및/또는 알코올계 졸(alcohol-based sol)일 수 있다.
- [0088] 상기 단계에서 졸 내 용매의 종류 및 휘발성과 같은 물성을 조절하면, 졸 내 제2 무기물 입자 또는 이의 전구체가 균일하여 분산될수록 얇고 균일한 코팅이 가능하다.
- [0089] 상기 제2 무기물의 함량은 제1 무기물 입자를 사용하여 제조된 무기물 중공사 지지체 총 중량 기준으로 0.01 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 5 중량%를 초과하는 경우 무기물 중간층(제1층)이 매우 두껍게 형성되어 소결 과정에서 균열(crack)을 발생시키고 불안정한 중간층을 만들며, 코팅된 층이 떨어져 나가는 문제가 있다.
- [0090] 일 구체예로, 제1 단계는 제1 무기물 입자를 사용하여 제조된 무기물 중공사 지지체를 제2 무기물 입자 또는 이의 전구체를 함유하는 졸(sol)로 침지코팅할 수 있다.
- [0091] 상기 침지코팅하는 시간은 1 s 내지 600 s 정도이며, 램핑 속도(ramping rate)는 0.1 mm/s 내지 30 mm/s 일 수 있다. 침지 속도 및/또는 시간을 조절함으로써 코팅층 두께와 균일도를 최적화할 수 있다. 램핑 속도가 빠를 경우 무기물 중간층이 두꺼워지며 균일한 코팅층이 형성되기 어려우며, 속도가 느린 경우 무기물 중간층이 얇아지고, 코팅 용액이 중공사막 내부로 침투하는 문제가 생길 수 있다.
- [0092] 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공에 충전된 졸은 기공성(porosity)을 낮추기 위해 제2 무기물 입자가 연결되어 형성된 조직의 겔(gel)로 겔화시킬 수 있다.
- [0093] 상기 무기물 중간층의 두께는 0.1 μm 내지 10 μm 일 수 있다. 중간층의 두께가 너무 두꺼우면 균열이 생기고 기체 투과도가 크게 감소하는 단점이 있으며, 너무 얇으면 코팅이 제대로 형성되지 않고 결점이 생기는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0095] 다음으로, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 복합 중공사막의 제조방법은 폴리이미드(polyimide)를 포함하는 전구체 용액을 준비하고, 상기 전구체 용액 내에 가교제를 첨가하여 폴리이미드를 전처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0096] 상기 단계에서는 전구체 물질, 특히 폴리이미드를 사용하여 전구체 용액을 준비한다.
- [0097] 상기 탄소분자체막의 제조방법에서 폴리이미드는 비제한적인 예로 Matrimid 5218, Lenzing P84, Torlon, Ultem polyetherimide, Kapton 또는 6FDA-based polyimide 등을 사용할 수 있다.
- [0098] 상기 폴리이미드 전구체 용액은 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), 메틸렌 클로라이드(Methylene chloride), 에틸렌 클로라이드(Ethylene chloride), 클로로폼(Chloroform), 테트라클로로에탄(Tetrachloroethane), 다이옥산(Dioxane), 아세토펜논(Acetophenone),

사이클로헥사논(Cyclohexanone), m-크레솔(m-Cresol), g-부틸로락톤(g-Butyrolactone), 다이메틸포름아미드(Dimethylformamide, DMF) 또는 다이메틸아세트아미드(Dimethylacetamide, DMAC) 등의 용매에 용해되어 형성될 수 있다.

- [0099] 상기 전구체 용액 내에 가교제를 첨가하여 폴리이미드를 전처리하는 공정을 수행함으로써 열분해 후에도 전구체의 단편화(fragmentation)가 감소하며, 도 1에서 볼 수 있는 것과 같이 탄소 사슬과 그래핀 유사층(graphene-like layer)의 잔류 연결 구조에 의해 물리적 노화(physical aging)를 견딜 수 있는 효과를 얻을 수 있으며, 또한 기계적 인성 및 유연성이 향상되는 효과를 얻을 수 있다.
- [0100] 상기 단계에서의 폴리이미드의 가교는 폴리이미드를 포함하는 전구체 용액에 가교제를 첨가하여 폴리이미드 전구체 및 가교제를 반응시켜 수행될 수 있으며, 바람직하게는 1분 내지 72시간 동안 반응시킬 수 있고, 더 바람직하게는 10분 내지 48시간 동안 반응시킬 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는 30분 내지 12시간 동안 반응시킬 수 있다. 만약, 상기 반응시간이 1분 미만인 경우 가교제가 고분자 용액에 충분히 분산되지 않아 분리막 제조 후 미반응의 가교제가 존재하는 문제점이 있으며, 반응시간이 72시간을 초과하는 경우 고분자 용액이 겔화(gelation) 되는 문제점이 있다.
- [0101] 상기 가교제는 폴리이미드와 같은 고분자를 가교시키기 위한 가교제이면 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 일례로 para-phenylenediamine(PPDA), ethylenediamine(EDA), butanediamine(BDA), pentanediamine, hexanediamine(HDA), heptanediamine, octanediamine, decanediamine, xylenediamine(XDA), 1-octadecylamine (ODA), 1,3-cyclohexanebis(methylamine)(CHBA), 1,3,5-benzenetricarboxylic acid trihydrazide(BTCH), 1,3-propanediamine(PDA), 2,2'-dimethylbenzidine (DMBZ), 4,4'-oxydianiline, 1,3,5-benzenetricarboxylic acid trihydrazide (BTCH), tris(4-aminophenyl)amine, 2,4,6-triaminopyrimidine 등을 사용할 수 있다.
- [0102] 상기 가교제의 첨가량은 폴리이미드 함량 대비 0.01 중량% 내지 40 중량%의 농도로 첨가함이 바람직하며, 0.1 중량% 내지 30 중량%로 첨가함이 더욱 바람직하고, 1 중량% 내지 20 중량 %의 농도로 첨가함이 가장 바람직하다. 만약 상기 가교제의 첨가량이 폴리이미드 함량 대비 0.01 중량% 미만인 경우에는 가교 반응이 충분히 일어나기 어려워 폴리이미드가 전처리 되지 않으므로 탄소분자체막의 구조 안정성을 확보하기 어려운 문제점이 있고, 40 중량%를 초과하는 경우 매우 깨지기 쉬운 (brittle) 고분자 필름층이 형성될 수 있으며, 고분자 열분해 중 아마이드 결합 또는 미반응 아민이 열분해 되면서 부분적인 결합 (defect)이나 불안정한 탄소층을 야기시키는 문제점이 있다.
- [0104] 또한, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 복합 중공사막의 제조방법은 상기 전구체 용액을 상기 제1층 상에 코팅하는 단계를 포함한다.
- [0105] 상기 단계에서 가교하여 전처리한 후 폴리이미드를 포함하는 용액을 코팅할 수 있으며, 코팅 후 건조시키는 단계를 거칠 수 있다.
- [0106] 상기 단계에서 코팅 시 온도와 습도 변화는 코팅층 생성에 큰 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 일정한 온도 및 습도를 유지하는 것이 중요하며, 항온 항습실에서 코팅이 진행될 수 있다.
- [0107] 상기 습도는 40% 이하인 것이 바람직하다. 습도가 높으면 코팅 과정에서 상전이가 빠르게 진행되어 코팅층이 불균일하게 형성될 수 있으며, 용액의 점도 및 휘발 속도에 영향을 줄 수 있다. 코팅은 침지코팅(dip coating)을 이용하여 진행될 수 있다.
- [0109] 또한, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 복합 중공사막의 제조방법은 상기 코팅된 폴리이미드를 열처리하여 전처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0110] 상기 단계에서 열처리하는 전처리 공정을 수행함으로써 체인의 이동도(mobility)가 증가하여 더욱 치밀한 구조를 형성할 수 있고, 열분해 과정에서 체인 간의 상호작용(interaction)이 유리해짐에 따라 더 안정한 구조를 가질 수 있는 효과를 얻을 수 있다.
- [0111] 상기 단계에서 열처리하는 상기 폴리이미드를 포함하는 전구체 용액을 기재 또는 지지체 상에 코팅한 후 수행될 수 있다. 폴리이미드 전구체 용액 코팅을 진행하여 건조시킨 후 건조된 폴리이미드를 오븐에 넣어 열처리하여 전처리 할 수 있다.
- [0112] 상기 열처리 온도는 150℃ 내지 400℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 열처리 온도가 150℃ 미만인 경우 사슬의 이동도가 충분히 증가하지 못하여 전하 이동 복합체(charge transfer complex)에 의한 사슬간 치밀화되

기 어려운 문제점이 있으며, 400℃ 초과하는 경우 폴리이미드의 열분해가 진행되는 문제점이 있다.

- [0113] 한편, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 복합 중공사막의 제조방법은 제1층을 형성시키는 단계 및 전구체 용액을 제1층 상에 코팅하는 단계 사이에 소결하는 과정을 더 포함할 수 있다.
- [0114] 상기 소결은 300℃ 내지 800℃에서 수행될 수 있다. 300℃ 미만인 경우 중공사막의 물성이 떨어지는 문제점이 발생할 수 있고, 800℃를 초과하는 경우에는 입자의 상전환이 일어나 균열이 생기거나 기공 구조가 변형되는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0116] 다음으로, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 복합 중공사막의 제조방법은 상기 폴리이미드를 열분해하여 제2층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0117] 상기 단계에서 열분해는 500℃ 내지 1000℃에서, 10분 내지 10시간 동안 수행될 수 있으며, 박스형 소결로 또는 관형소결로(tubular furnace)에서 수행될 수 있다. 열분해 시 온도가 500℃ 미만인 경우 고분자의 탄소화가 충분히 진행되지 않아 분자체 구조를 가지는 탄소막을 제조하는데 문제점이 있으며, 1000℃ 초과하는 경우 탄소막 내 그래핀 혹은 그래파이트 간의 간격이 지나치게 치밀화되어 기공을 감소시키고 투과도를 저하시키는 문제점이 있다. 열분해 수행 시간이 10분 미만인 경우 고분자의 탄소화 시간이 매우 짧아 분자체 구조를 형성하는데 충분하지 못한 문제점이 있으며, 열분해 수행 시간이 10시간을 초과하는 경우 고분자의 탄소화가 충분히 진행되어 추가적인 구조 변화가 나타나지 않는다는 문제점이 있다.
- [0118] 열분해에 의해 폴리이미드의 탄화가 진행되는 동안, 미량의 산소라도 소결로에 유입되게 되면 산화(oxidation)가 일어나고 이로 인하여 분리막 표면에 결점이 존재하는 불균일한 탄소층이 형성될 수 있다. 소결로는 초고순도 He(99.9999%)을 지속적으로 흘려주면서 외부의 산소 유입을 차단시킬 수 있도록 제작될 수 있다. 고분자 열분해(pyrolysis)가 진행되는 동안 이송기체(carrier gas)로서 He이 약 250 cc/min 유속으로 공급되고, 충분히 He을 흘려준 후 열분해(pyrolysis) 과정을 진행할 수 있다. 또한, 소결로(tube-type furnace)의 특성상, 열손실에 의한 온도 구배가 발생하는 것을 막기 위하여 분리막 시료의 양 끝단을 세라믹 내화물로 고정시켜 줄 수 있다.
- [0120] 본 발명의 또 다른 측면에서, 제1 무기물 입자를 사용하여 제조된 무기물 중공사 지지체를 제2 무기물 입자 또는 이의 전구체를 함유하는 졸로 코팅하는 단계; 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공에 충전된 졸을 제2 무기물 입자가 연결되어 형성된 조직의 겔로 겔화시키는 단계; 건조 또는 열처리에 의해 제1 무기물 입자 크기보다 작은 제2 무기물 입자 크기를 가진 제2 무기물 입자가 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공을 메운 제1층을 형성시키는 단계; 폴리이미드(polyimide)를 포함하는 전구체 용액을 준비하고, 상기 전구체 용액 내에 가교제를 첨가하여 폴리이미드를 전처리하는 단계; 상기 전구체 용액을 상기 제1층 상에 코팅하는 단계; 및 상기 폴리이미드를 열분해하여 제2층을 형성하는 단계;를 포함하는 복합 중공사막의 제조방법에 의해 제조된 복합 중공사막이 제공된다.
- [0121] 또한, 제1 무기물 입자를 사용하여 제조된 무기물 중공사 지지체를 제2 무기물 입자 또는 이의 전구체를 함유하는 졸로 코팅하는 단계; 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공에 충전된 졸을 제2 무기물 입자가 연결되어 형성된 조직의 겔로 겔화시키는 단계; 건조 또는 열처리에 의해 제1 무기물 입자 크기보다 작은 제2 무기물 입자 크기를 가진 제2 무기물 입자가 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공을 메운 제1층을 형성시키는 단계; 폴리이미드(polyimide)를 포함하는 전구체 용액을 준비하고, 상기 전구체 용액을 상기 제1층 상에 코팅하는 단계; 상기 코팅된 폴리이미드를 열처리하여 전처리하는 단계; 및 상기 폴리이미드를 열분해하여 제2층을 형성하는 단계;를 포함하는 복합 중공사막의 제조방법에 의해 제조된 복합 중공사막이 제공된다.
- [0123] 이하, 상기 복합 중공사막 구성 및 제조방법 각 단계에 따라 상세히 설명하되, 중복되는 내용은 통합하여 설명하며, 상기 제조방법에서 설명한 내용은 생략하여 설명한다.
- [0125] 먼저, 본 발명의 또 다른 측면에서 제공되는 복합 중공사막은 제1 입자 크기를 가진 제1 무기물 입자를 사용하여 제조된 무기물 중공사 지지체; 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공에, 제2 무기물 입자 또는 이의 전구체를 함유하는 졸(sol)을 충전시켜 제1 입자 크기보다 작은 제2 입자 크기를 가진 제2 무기물 입자가 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공을 메운 제1층; 및 상기 제1층 상에 폴리이미드 함유 용액을 코팅한 후 열분해(pyrolysis)하여 형성된 탄소분자체(Carbon molecular sieve) 함유 제2층으로 구성될 수 있다.
- [0126] 상기 복합 중공사막에서 외경은 0.1 mm 내지 4 mm 이고, 내경은 0.05 mm 내지 3 mm 이며, 두께가 0.01 mm 내지 2 mm 일 수 있다.

- [0127] 외경이 0.4 mm 를 초과하면 중공사막들을 번들로 하여 모듈화 시 중공사의 충전 밀도가 낮아지는 문제점이 있을 수 있으며 외경이 0.1 mm 미만이면 물리적인 강도가 낮아서 약한 충격에도 손상이 가는 문제점이 있을 수 있다.
- [0129] 또한, 본 발명의 또 다른 측면에서 제공되는 복합 중공사막은 공통적으로 제1 무기물 입자를 사용하여 제조된 무기물 중공사 지지체를 제2 무기물 입자 또는 이의 전구체를 함유하는 졸로 코팅하는 단계; 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공에 충전된 졸을 제2 무기물 입자가 연결되어 형성된 조직의 겔로 겔화시키는 단계; 및 건조 또는 열처리에 의해 제1 무기물 입자 크기보다 작은 제2 무기물 입자 크기를 가진 제2 무기물 입자가 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공을 메운 제1층을 형성시키는 단계를 거쳐 제조된다.
- [0130] 상기 복합 중공사막 제조를 위한 제조방법에서 제1 무기물 입자 및/또는 제2 무기물 입자의 비제한적인 예로는 각각 독립적으로 (준)금속, (준)금속 산화물, 세라믹(예, 알루미늄)일 수 있으며, 일 구체예로, 제1 입자 크기를 가진 제1 무기물 입자는 α -알루미나일 수 있으며, 제1 입자 크기보다 작은 제2 입자 크기를 가진 제2 무기물 입자는 γ -알루미나일 수 있다.
- [0131] 상기 중공사 형태의 α -알루미나 지지체 위에 얇은 CMS 분리막을 제조하기 위해서 α -알루미나 지지체 위에 균일하고 결함이 없는 γ -알루미나 중간층을 코팅, 형성시킨다. 따라서, 고강도의 다공성 알루미늄 중공사 지지체에 얇고 치밀한 탄소분자체 활성층이 형성된 복합 중공사막을 제공할 수 있다.
- [0132] 상기 복합 중공사막에서 무기물 중공사 지지체를 사용하면, CMS 분리막의 대면적화 및 모듈화가 용이하다. 또한, 상기 무기물 중공사 지지체의 기공을 메우는 제1층의 존재로 인해, 탄소분자체 함유 제2층의 두께는 0.1 μm 내지 10 μm 로 조절 가능하다.
- [0133] 상기 복합 중공사막을 분리막으로 사용하기 위해서는, 무기물 지지체의 제1 기공 크기 및 제2 무기물 입자들에 의해 형성된 제2 기공 크기는 상기 복합막을 통과시키고자 하는 물질을 통과시킬 수 있는 기공 크기인 것이 바람직하다.
- [0134] 상기 무기물 중공사 지지체는 제1 무기물 입자 및 제2 유기 고분자 함유 혼합물을 중공사 성형 및 소결하여 형성될 수 있다. 이때, 제2 유기 고분자는 소결 전 결합제 역할을 하며, 소결 시 열분해되어 제거될 수 있다. 따라서, 무기물 중공사 지지체의 기공 크기(제1 기공 크기)는 제1 무기물 입자의 제1 입자 크기에 의해 결정될 수 있다. 고강도의 중공사 지지체를 형성하기 위해 제1 무기물 입자의 크기는 50 nm 이상, 바람직하게는 0.1 μm ~ 10 μm 일 수 있다.
- [0135] 상기 무기물 중공사 지지체 성형을 위한 전구체 용액 또는 슬러리에서 제1 무기물의 전구체로 I A 족 금속, II A 족 금속, III A 족 금속, IV A 족 금속 및 전이 금속의 산화물 등을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 산화알루미늄(Al_2O_3)을 단독으로 사용하거나 산화알루미늄과 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), 이산화규소(SiO_2), 카올린나이트($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) 및 벤토나이트 등을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0136] 상기 무기물 중공사 지지체 성형을 위한 전구체 용액 또는 슬러리에서 사용되는 고분자 결합제의 비제한적인 예로는 폴리설폰(Polysulfone), 폴리에서설폰(Polyethersulfone), 폴리아크릴레이트(Polyacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리설파이드(Polysulfide), 폴리케톤(Polyketone), 폴리에서케톤(Polyetherketone), 폴리에서이서케톤(Polyethertherketone), 폴리이미드(Polyimide), 폴리아미드(Polyamide), 폴리아미드-이미드(Polyamide-imide), 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride), 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리에서이미드(Polyetherimide), 폴리비닐클로라이드(Polyvinylchloride) 등이 있다.
- [0137] 상기 고분자 결합제는 전구체 용액 또는 슬러리 총 중량에 대하여 2 중량% 내지 8 중량%로 첨가되는 것이 바람직하다. 2 중량% 미만으로 첨가될 경우 바인더로서의 역할이 어려운 문제점이 있고, 8 중량% 초과로 첨가되는 경우 용액의 점도가 너무 커져서 방사가 어렵다는 문제점이 있다.
- [0138] 상기 무기물 중공사 지지체 성형을 위한 전구체 용액 또는 슬러리는 추가적으로 산화이트륨(Y_2O_3), 산화마그네슘(MgO) 등의 소결보조제와 BYK-190과 같은 분산제를 첨가할 수 있다. 소결보조제는 중공사막의 소결속도를 증가시켜, 중공사막의 기계적 강도를 향상시키고, 분산제는 알루미늄 전구체가 극성 유기용매 내에서 균일하게 분포하도록 하는 역할을 한다.
- [0139] 상기 무기물 중공사 지지체 성형을 위한 전구체 용액 또는 슬러리는 극성 유기 용매를 더 포함할 수 있으며, 상기 극성 유기 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 1-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메

틸포름알데히드, 디메틸설폭사이드, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트 등이 있다.

- [0140] 상기 복합 중공사막에서 고강도의 중공사 지지체를 형성하기 위해, 제1 무기물 입자를 마이크로미터 스케일의 크기로 사용하는 경우 CMS 분리막 형성용 고분자 용액 코팅 시 지지체의 큰 기공 속으로 스며들어 균일한 고분자 박막층을 형성하기 어렵다. 따라서, 고강도의 중공사 지지체의 큰 기공을 줄이기 위해, 50 nm 이하의 평균 기공 크기를 갖는 중간층 형성이 필요하다. 다만, 10 nm 미만이 되면, 기체 투과도가 낮아지는 문제가 있을 수 있다.
- [0141] 상기 복합 중공사막에서 무기물 중공사 지지체 표면의 기공을 메우기 위한 상기 중간층 형성을 위해, 본 발명은 무기물 중공사 지지체 표면의 기공에 제2 무기물 입자 또는 이의 전구체를 함유하는 졸(sol)을 충전하는 것이 특징이다. 무기물 중공사 지지체 표면의 기공에 충전된 졸을 건조하면 무기물 중공사 지지체 표면의 기공을 제2 무기물 입자들로 메울 수 있으며, 탄소분자체 형성용 유기 고분자 함유 용액 코팅 시 되도록 중공사막 지지체로 스며들지 않도록 제2 무기물 입자들에 의해 형성되는 제2 기공 크기를 조절할 수 있다.
- [0142] 상기 제2 무기물 입자의 입자 크기 즉 제2 입자 크기는 3 nm ~ 100 nm일 수 있다.
- [0143] 상기 복합 중공사막에서 졸 충전 후 열처리를 하면 결합력을 높일 수 있고 제2 무기물 입자들에 의해 형성되는 제2기공 크기를 조절할 수 있다.
- [0144] 상기 복합 중공사막의 제조 단계에서 1~100 nm 정도의 미립자가 액체 중에 응집하거나 침전되지 않고 분산되어 있는 상태를 콜로이드라 하는데, 이때 액체에 고체입자가 분산되어 있는 콜로이드를 sol이라 하고, sol의 입자가 연결되어 형성된 조직을 gel이라 한다. 분리막에서 sol-gel법은 sol이나 gel의 상태를 거친 후 가열하여 얇고 균일한 박막층을 만들 때 많이 사용된다.
- [0145] 상기 복합 중공사막에서 알루미늄나 졸을 사용하면, α -알루미나 지지체 표면 기공에 균일하고 결합이 없는 γ -알루미나를 형성시킬 수 있다. γ -알루미나의 전구체로 비정형 알루미늄, γ -알루미나 나노입자, 트리하이드록사이드(aluminum trihydroxide), 보에마이트(boehmite) 및 의보에마이트(pseudo-boehmite)을 사용할 수 있다.
- [0146] 상기 중간층(제1층) 형성용 졸은 수계 졸(water-based sol) 및/또는 알코올계 졸(alcohol-based sol)일 수 있다.
- [0147] 상기 복합 중공사막에서 졸 내 용매의 종류 및 휘발성과 같은 물성을 조절하면, 졸 내 제2 무기물 입자 또는 이의 전구체가 균일하여 분산될수록 얇고 균일한 코팅이 가능하다.
- [0148] 상기 제2 무기물의 함량은 제1 무기물 입자를 사용하여 제조된 무기물 중공사 지지체 총 중량 기준으로 0.01 중량% 내지 5 중량% 일 수 있다. 5 중량% 를 초과하는 경우 무기물 중간층(제1층)이 매우 두껍게 형성되어 소결 과정 중에 균열(crack)을 발생시키고 불안정한 중간층을 만들며, 코팅된 층이 떨어져 나가는 문제가 있다.
- [0149] 일 구체예로, 제1 단계는 제1 무기물 입자를 사용하여 제조된 무기물 중공사 지지체를 제2 무기물 입자 또는 이의 전구체를 함유하는 졸(sol)로 침지코팅할 수 있다.
- [0150] 상기 침지코팅하는 시간은 1 s 내지 600 s 정도이며, 램핑 속도(ramping rate)는 0.1 mm/s 내지 30 mm/s 일 수 있다. 침지 속도 및/또는 시간을 조절함으로써 코팅층 두께와 균일도를 최적화할 수 있다. 램핑 속도가 빠를 경우 무기물 중간층이 두꺼워지며 균일한 코팅층이 형성되기 어려우며, 속도가 느린 경우 무기물 중간층이 얇아지고, 코팅 용액이 중공사막 내부로 침투하는 문제가 생길 수 있다.
- [0151] 상기 무기물 중공사 지지체 표면의 기공에 충전된 졸은 기공성(porosity)을 낮추기 위해 제2 무기물 입자가 연결되어 형성된 조직의 겔(gel)로 겔화시킬 수 있다.
- [0152] 상기 복합 중공사막에서 무기물 중간층의 두께는 0.1 μ m 내지 10 μ m일 수 있다. 중간층의 두께가 너무 두꺼우면 균열이 생기고 기체투과도가 크게 감소하는 단점이 있으며, 너무 얇으면 코팅이 제대로 형성되지 않고 결점이 생기는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0154] 다음으로, 본 발명의 또 다른 측면에서 제공되는 복합 중공사막은 폴리이미드(polyimide)를 포함하는 전구체 용액을 준비하고, 상기 전구체 용액 내에 가교제를 첨가하여 폴리이미드를 전처리하는 단계를 거쳐 제조될 수 있다.
- [0155] 상기 단계에서는 탄소분자체막을 형성하기 위한 전구체 물질로 전구체 물질, 특히 폴리이미드를 사용하여 전구체 용액을 준비한다.

- [0156] 상기 복합 중공사막의 제조를 위해 폴리이미드는 비제한적인 예로 Matrimid 5218, Lenzing P84, Torlon, Ultem polyetherimide, Kapton 또는 6FDA-based polyimide 등을 사용할 수 있다.
- [0157] 상기 폴리이미드 전구체 용액은 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), 메틸렌 클로라이드(Methylene chloride), 에틸렌 클로라이드(Ethylene chloride), 클로로폼(Chloroform), 테트라클로로에탄(Tetrachloroethane), 다이옥산(Dioxane), 아세토페논(Acetophenone), 사이클로헥사논(Cyclohexanone), m-크레솔(m-Cresol), g-부틸로락톤(g-Butyrolactone), 다이메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF) 또는 다이메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide, DMAC) 등의 용매에 용해되어 형성될 수 있다.
- [0158] 상기 전구체 용액 내에 가교제를 첨가하여 폴리이미드를 전처리하는 공정을 수행함으로써 열분해 후에도 전구체의 단편화(fragmentation)가 감소하며, 도 1에서 볼 수 있는 것과 같이 탄소 사슬과 그래핀 유사층(graphene-like layer)의 잔류 연결 구조에 의해 물리적 노화(physical aging)를 견딜 수 있는 효과를 얻을 수 있으며, 또한 기계적 인성 및 유연성이 향상되는 효과를 얻을 수 있다.
- [0159] 상기 단계에서의 폴리이미드의 가교는 폴리이미드를 포함하는 전구체 용액에 가교제를 첨가하여 폴리이미드 전구체 및 가교제를 반응시켜 수행될 수 있으며, 바람직하게는 1분 내지 72시간 동안 반응시킬 수 있다. 만약, 상기 반응시간이 1분 미만인 경우 가교제가 고분자 용액에 충분히 분산되지 않아 분리막 제조 후 미반응의 가교제가 존재하는 문제점이 있으며, 반응시간이 72시간을 초과하는 경우 고분자 용액이 겔화(gelation) 되는 문제점이 있다.
- [0160] 상기 가교제는 폴리이미드와 같은 고분자를 가교시키기 위한 가교제이면 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 일례로 para-phenylenediamine(PPDA), ethylenediamine(EDA), butanediamine(BDA), pentanediamine, hexanediamine(HDA), heptanediamine, octanediamine, decanediamine, xylenediamine(XDA), 1-octadecylamine (ODA), 1,3-cyclohexanebis(methylamine)(CHBA), 1,3,5-benzenetricarboxylic acid trihydrazide(BTCH), 1,3-propanediamine(PDA), 2,2'-dimethylbenzidine (DMBZ), 4,4'-oxydianiline, 1,3,5-benzenetricarboxylic acid trihydrazide (BTCH), tris(4-aminophenyl)amine, 2,4,6-triaminopyrimidine 등을 사용할 수 있다.
- [0161] 상기 가교제의 첨가량은 폴리이미드 함량 대비 0.01 중량% 내지 40 중량%의 농도로 첨가함이 바람직하며, 0.1 중량% 내지 30 중량%로 첨가함이 더욱 바람직하고, 1중량% 내지 20 중량 %의 농도로 첨가함이 가장 바람직하다. 만약 상기 가교제의 첨가량이 폴리이미드 함량 대비 0.01 중량% 미만인 경우에는 가교 반응이 충분히 일어나기 어려워 폴리이미드가 전처리 되지 않으므로 탄소분자체막의 구조 안정성을 확보하기 어려운 문제점이 있고, 40 중량%를 초과하는 경우 매우 깨지기 쉬운 (brittle) 고분자 필름층이 형성될 수 있으며, 고분자 열분해 중 아마이드 결합 또는 미반응 아민이 열분해 되면서 부분적인 결합 (defect)이나 불안정한 탄소층을 야기시키는 문제점이 있다.
- [0163] 또한, 본 발명의 또 다른 측면에서 제공되는 복합 중공사막은 상기 전구체 용액을 상기 제1층 상에 코팅하는 단계를 거쳐 제조된다.
- [0164] 상기 단계에서 가교하여 전처리한 후 폴리이미드를 포함하는 용액을 코팅할 수 있으며, 코팅 후 건조시키는 단계를 거칠 수 있다.
- [0165] 상기 단계에서 코팅 시 온도와 습도 변화는 코팅층 생성에 큰 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 일정한 온도 및 습도를 유지하는 것이 중요하며, 항온 항습실에서 코팅이 진행될 수 있다.
- [0166] 상기 습도는 40% 이하인 것이 바람직하다. 습도가 높으면 코팅 과정에서 상전이가 빠르게 진행되어 코팅층이 불균일하게 형성될 수 있으며, 용액의 점도 및 휘발 속도에 영향을 줄 수 있다. 코팅은 침지코팅(dip coating)을 이용하여 진행될 수 있다.
- [0168] 또한, 본 발명의 또 다른 측면에서 제공되는 복합 중공사막은 상기 코팅된 폴리이미드를 열처리하여 전처리하는 단계를 거쳐 제조될 수 있다.
- [0169] 상기 단계에서 열처리하는 전처리 공정을 수행함으로써 체인의 이동도(mobility)가 증가하여 더욱 치밀한 구조를 형성할 수 있고, 열분해 과정에서 체인 간의 상호작용(interaction)이 유리해짐에 따라 더 안정한 구조를 가질 수 있는 효과를 얻을 수 있다.
- [0170] 상기 단계에서 열처리하는 상기 폴리이미드를 포함하는 전구체 용액을 기재 또는 지지체 상에 코팅한 후 수행될

수 있다. 폴리이미드 전구체 용액 코팅을 진행하여 건조시킨 후 건조된 폴리이미드를 오븐에 넣어 열처리하여 전처리 할 수 있다.

- [0171] 상기 열처리 온도는 150℃ 내지 400℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 열처리 온도가 150℃ 미만인 경우 사슬의 이동도가 충분히 증가하지 못하여 전하 이동 복합체(charge transfer complex)에 의한 사슬간 치밀화되기 어려운 문제점이 있으며, 400℃ 초과하는 경우 폴리이미드의 열분해가 진행되는 문제점이 있다.
- [0173] 다음으로, 본 발명의 또 다른 측면에서 제공되는 복합 중공사막은 상기 폴리이미드를 열분해하여 제2층을 형성하는 단계를 거쳐 제조된다.
- [0174] 상기 단계에서 열분해는 500℃ 내지 1000℃에서, 10분 내지 10시간 동안 수행될 수 있으며, 박스형 소결로 또는 관형소결로(tubular furnace)에서 수행될 수 있다. 열분해 시 온도가 500℃ 미만인 경우 고분자의 탄소화가 충분히 진행되지 않아 분자체 구조를 가지는 탄소막을 제조하는데 문제점이 있으며, 1000℃ 초과하는 경우 탄소막 내 그래핀 혹은 그래파이트 간의 간격이 지나치게 치밀화되어 기공을 감소시키고 투과도를 저하시키는 문제점이 있다. 열분해 수행 시간이 10분 미만인 경우 고분자의 탄소화 시간이 매우 짧아 분자체 구조를 형성하는데 충분하지 못한 문제점이 있으며, 열분해 수행 시간이 10시간을 초과하는 경우 고분자의 탄소화가 충분히 진행되어 추가적인 구조 변화가 나타나지 않는다는 문제점이 있다.
- [0176] 또한, 상기 복합 중공사막은 올레핀과 파라핀을 분리할 수 있는 기공 구조를 가질 수 있다.
- [0177] 또한, 상기 복합 중공사막은 질소와 수소를 분리할 수 있는 기공 구조를 가질 수 있다.
- [0178] 나아가, 본 발명에 따라 고강도의 무기물 중공사 지지체 상에 탄소분자체(Carbon molecular sieve)가 형성된 복합 중공 사막은 여러 개가 번들을 형성하여 분리막 모듈을 제공할 수 있다. 상기 분리막 모듈을 이용하여, 동일 탄소수의 올레핀과 파라핀(예, 프로필렌/프로판), 질소와 수소, 질소와 프로필렌의 혼합물을 분리할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 분리막 모듈은 액상 에너지 운반체, 화학물질의 생산, 산소발생, 이산화탄소의 저장출기 기술, 수소 관련 기술 및 탄소화합물 포획 등의 시스템에 적용될 수 있다.
- [0180] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 본 발명의 범위는 특정 실시예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.
- [0182] **<비교예 1> 탄소분자체막의 제조**
- [0183] 먼저, α-알루미나 지지체를 제조한다. 압출-상전이 방법을 사용하여 외경이 2 nm 내지 3 mm 인 고강도의 α-알루미나 중공사 지지체를 제조하였다. 입자 크기가 300 nm 내지 400 nm 인 α-알루미나 분말을 폴리설폰 고분자와 혼합하여 압출법을 통해 중공사 형태로 제조한 다음 1450℃에서 소결하여 다공성 α-알루미나 지지체를 얻었다. 상용화 Hyflux InoCep[®] α-알루미나 중공사막은 외경이 4 mm 이상인 반면, 제조된 α-알루미나 지지체는 4 mm 이하로써 더욱 작은 외경을 갖는 중공사막이다. 제조된 α-알루미나 지지체의 평균 기공 크기는 80 nm 내지 100 nm이었다. α-알루미나 지지체의 압력별 N₂와 SF₆의 단일가스 투과도 및 선택도를 측정하였다. 2 bar에서 N₂와 SF₆ 투과도는 각각 50,000 GPU 내지 65,000 GPU, 35,000 내지 45,000 GPU 였고, 125 내지 135의 선택도를 나타내었다. 이는 누센 흐름(knudsen flow) (N₂/SF₆ = 23)보다 낮은 값으로서 convective flow, 즉 큰 기공이 존재하는 것을 알 수 있다. 따라서, γ-알루미나 중간층 없이 고분자 코팅이 진행될 경우, 고분자 용액이 α-알루미나 지지체의 큰 기공 속으로 스며들어 균일한 고분자 박막층을 형성하기 어렵다.
- [0184] 다음으로, γ-알루미나 중간층을 형성한다. α-알루미나 지지체의 큰 기공을 줄이기 위해, 나노입자가 크기가 균일하고 잘 분산되는 sol-gel법을 도입하였다. 알루미늄 트리섹부톡사이드(aluminum tri-sec-butoxide, ATB)를 물에 분산시킨 후 가수분해 및 축합반응을 거쳐 합성된 water-based alumina sol을 코팅물질로 사용하였으며, 코팅 시간 20 sec 및 ramping rate 10 mm/s 조건으로 상기 제조된 α-알루미나 중공사 지지체를 침지코팅(dip coating) 하여 γ-알루미나 중간층을 제조하였다. 코팅된 알루미나 지지체를 650℃(ramping rate: 1 °C/min)에서 소결하였다.
- [0185] 중간층 형성 후, CMS 복합 중공사막을 제조한다. 일정한 온도 및 습도를 유지하기 위해 항온 항습실을 제작하여, 온도 24 °C, 습도 40 % 이하의 분위기에서 진행하였다. 폴리이미드(Matrimid 5218) 5 g를 용매 NMP 95 mL에 용해시켜 제조된 고분자 용액에 상기 제조된 γ-알루미나 중간층이 형성된 지지체를 60 s 동안 침지시

킨 후 60℃에서 12 h 이상 건조하였고, 150 ℃ 에서 2 h 동안 어닐링(annealing) 하였다. 이어서, 관형소결로 (tubular furnace)에서 초고순도 He(99.9999%)을 지속적으로 흘리면서 산소가 유입되는 것을 차단하였고, 승온 속도는 2.8 ℃/min로 1 h 동안 열분해(pyrolysis) 과정을 진행하여, CMS 복합 중공사막을 제조하였다.

[0187] <실시예 1> 탄소분자체막의 제조(가교 전처리)

[0188] 다른 조건들은 비교예 1과 동일하다. 다만, 5%의 폴리이미드(Matrimid 5218)를 95 중량 % NMP에 60℃에서 12시간 동안 용해시켰으며, 폴리이미드 대비 10 중량%의 가교제를 폴리이미드가 포함된 용액에 혼합하였다. 25℃에서 1 시간 동안 반응시킨 후 제조된 혼합 용액을 비교예와 동일하게 침지코팅하여 코팅하였다. 코팅된 중공사를 12시간 동안 60℃의 오븐에 보관하였으며, 그 후 2 시간 동안 150 ℃로 가열하여 잔류 용매를 제거하고 추가 가교 결합을 유도 하였다. 그 후 비교예 1과 동일한 조건으로 열분해하였다.

[0189]

[0190] <실시예 2> 탄소분자체막의 제조(열처리 전처리)

[0191] 다른 조건들은 비교예 1과 동일하다. 다만 코팅된 중공사를 오븐에 보관하여 건조시킨 후, 건조된 막을 350℃ 오븐에 1시간 동안 넣어 열처리한다. 그 후 비교예 1과 동일한 조건으로 열분해하였다.

[0193] <실험예 1> 프로필렌 및 프로판의 단일 기체 및 혼합 기체의 투과 실험

[0194] 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에 대해서 프로필렌 및 프로판의 단일 기체 및 혼합 기체의 투과 실험을 실시하였고, 그 결과를 도 4 내지 도 6 및 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0196]

	pressure (barg)	장기 테스트	propylene permeance (GPU)	propylene/propane selectivity
비교예 1	2	초기	60	16
		500 h	20	18
	7	초기	60	16
		500 h	1.3	15
실시예 1	7	초기	60	16
		500 h	21	29
실시예 2	7	초기	115	8
		1000 h	23	44

[0199] 단일 가스 투과 실험은 공급 가스를 충분히 정화한 후 99.99% 프로필렌과 프로판 기체를 사용하여 2 bar, 25℃에서 수행하였다. 투과된 기체의 유량은 버블 유량계(bubble flow meter)를 사용하여 측정되었으며, 하기 변환을 사용하여 가스 투과 단위(GPU)로 변환되었다.

[0201] $1 \text{ GPU} = 10^{-6} \text{ cm}^3 [\text{STP}] / (\text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$

[0203] 선택도는 프로필렌의 투과도와 프로판의 투과도로 나누어 계산하였다.

[0204] 장기 안정성은 프로필렌/프로판(90/10 mol/mol%)의 기체 혼합물을 사용하여 수행하였다. 압력은 압력 조절기 (pressure regulator)를 사용하여 2 bar 내지 7 bar의 범위로 조절하였고, 투과막 시스템 전체를 대류 오븐에 넣어 온도를 50℃로 설정하였다. Sweeping 기체로서 질소는 투과물측을 통해 일관되게 5 cm³/min으로 공급되었고, 투과 가스의 유량은 버블 유량계를 사용해 측정하였다. 또한, 기체 크로마토그래피로 투과물의 각 기체 농도를 분석하였다. 장기 안정성 실험 중 투과막 시스템은 탄소분자체막의 화학적 노화 또는 산소 혹은 다른 용매에 의한 오염을 방지하기 위하여 외부 노출로부터 완전히 격리되어 수행되었다. 실험 중 공급물 성분의 유의미한 변화를 방지하기 위해 stage-cut value(공급물 대 투과율)는 0.1 이하로 유지되었다. 혼합물 중 기체 성분 i의 가스 투과 단위(GPU), P_i는 다음과 같이 계산되었다.

[0206]
$$P_i = \frac{x_p}{A(x_f p_f - x_p p_p)} \frac{P dV}{76 dt}$$

[0208] 여기서 x_p 는 투과물의 몰분율, A 는 특정 막의 면적(cm^2), x_f 는 공급물의 몰분율, p_f 는 공급물의 압력, p_p 는 투과물의 압력, p 는 대기압(cmHg), dV/dt 는 체적 유량(cm^3/s)이다.

[0209] 전구체의 가교도는 Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR, Bruker ALPHA-P FTIR 분광기)를 사용하여 분석하였다. 물리적 노화(physical aging)의 효과를 확인하기 위하여 Cu 튜브와 흑연 모노크로미터에 부착된 Rigaku D / Max-2200V 회절계를 사용하여 40 kV에서 CMS 필름의 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 관찰하였다. 또한 열분해 후의 CMS 막의 중량 손실을 하기 식을 이용하여 계산하였다.

[0211]
$$\text{Weight loss (\%)} = \frac{W_i - W_p}{W_i} \times 100$$

[0213] 여기서 W_i 는 고분자막의 초기 중량이고, W_p 는 열분해 된 CMS 막의 중량이다. 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)으로 CMS 막의 표면과 단면을 관찰하였으며, 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer, TGA)로 질소 하 100 mL/min 정화속도에서의 폴리이미드 고분자 필름을 분석하였다.

[0214] 도 4 및 표 1을 참고하면, 비교예 1의 경우 2 bar, 50°C 조건 하에서 500 시간 경과 후 프로필렌 투과도가 초기 투과도의 약 30%만 유지되었고, 7 bar에서 500 시간 후 프로필렌 투과도는 초기 대비 2%만 유지됨을 알 수 있다. 이는 압력 의존적인 탄소막의 물리 구조적 불안정성에 의한 것으로 파악된다.

[0215] 도 5 및 표 1을 참고하면, 실시예 1의 폴리이미드를 가교시켜 제조된 탄소막의 경우, 7 bar, 50°C 조건 하에서 500시간 경과 후 초기 성능 대비 35%의 프로필렌 투과 성능을 유지하는 것을 알 수 있다. 열분해 후 남아있는 가교 체인에 의해 더 안정적인 구조를 갖기 때문인 것으로 파악된다.

[0216] 도 6 및 표 1을 참고하면, 실시예 2의 폴리이미드를 열처리하여 제조된 탄소막의 경우, 7 bar, 50°C 조건 하에서 1000시간 경과 후 초기 성능 대비 20 %의 프로필렌 투과도를 유지하는 것을 알 수 있다. 고분자 열처리를 진행하면 체인의 이동도(mobility)가 증가하여 더욱 치밀한 구조의 고분자 구조가 형성되고, 열분해 과정에서 체인 간의 상호작용(interaction)이 유리해짐에 따라 열분해 후 더 안정한 구조를 갖는 것으로 파악된다.

[0217] 즉, 비교예 1과 같이 일반적인 탄소막의 경우, 열분해 후 열역학적으로 불안정한 그래핀 유사층(graphene-like layer)를 갖기 때문에, 물리적인 압력 하에서 보다 안정한 상태를 얻기 위하여 재배치된다는 것을 알 수 있다. 도 3은 순수한 Matrimid를 이용한 비교예 1의 경우, 초기 CMS 막 및 노화된 CMS막의 XRD 분석을 보여주는 것으로, CMS 막이 노화됨에 따라 최대 피크가 오른쪽으로 약간 이동(21.06° 에서 21.94° 로)함을 볼 수 있다. 그래핀 평면 사이의 거리는 브래그 법칙(Bragg's law)를 이용해 계산할 수 있으며, 각각 계산된 그래핀 평면 사이의 거리는 4.215 Å 및 4.048 Å 이었다. 즉, CMS 막의 노화 후에 탄소층간의 면간 거리가 좁아져 가스 투과를 방해한다는 것을 의미한다. 또한, 면간 거리는 약 4 Å의 범위로, 프로필렌(4.31 Å)이 헬륨(2.60 Å)보다 노화 후 선택도에 있어서 더 현저히 영향을 받을 것으로 예측할 수 있다.

[0218] 따라서, 탄소 사슬의 움직임을 고정시킴으로써 그래핀 유사층의 이동을 제어해야 할 것이다. 도 1에서 볼 수 있는 것과 같이 가교 단계에 의해 열분해 후에 전구체의 단편화가 감소하였고, 이러한 탄소 사슬과 그래핀 유사층간의 남아있는 연결은 압력에 의한 물리적 노화를 견딜 수 있게 해준다. 이러한 이유로, 실시예 1에서 장기 투과도가 우수하게 나타날 수 있었다.

[0219] 하기 표 2는 7 bar, 50°C 에서 100시간 경과 후의 CMS 막 내 탄소층의 압축으로 인한 구조 변환에 대하여 XRD 및 라만(Raman) 분석을 통해 분석한 것이다. 순수한 Matrimid를 이용한 비교예 1의 경우, 초기 CMS 막과 노화된 CMS 막의 XRD 피크 차이는 가장 크게 나타났다. 2θ 차이는 0.88° 였고, 이는 면간 거리는 0.167 Å에 해당한다.

[0220] 그러나 가교된 Matrimid를 이용한 실시예 1의 경우, 초기 CMS 막과 노화된 CMS 막의 XRD 피크 차이는 $2\theta = 0.44^\circ$ 로 감소하였고, 이는 면간 거리 0.084 Å에 해당한다. 즉 가교함으로써 탄소막의 압축을 방지할 수 있음을 알 수 있다.

[0221] 라만분광법의 경우 I_D 와 I_G 는 각각 불균일한 탄소층과 균일한 탄소층을 갖는 peak의 세기를 나타내며 I_D/I_G 의 값이 작아질수록 균일한 탄소층을 갖는 구조를 갖는 다는 것을 의미한다. 전반적으로 노화가 일어난 후 I_D/I_G 값이 작아짐을 표 2에서 확인할 수 있으며, 비교예 1의 경우 0.0112 감소하고, 실시예 1의 경우 0.0060 감소함을 확인할 수 있다. 즉, XRD와 마찬가지로 전구체를 가교함으로써, 탄소층의 이동을 방지하여 CMS 막의 물리적 안정

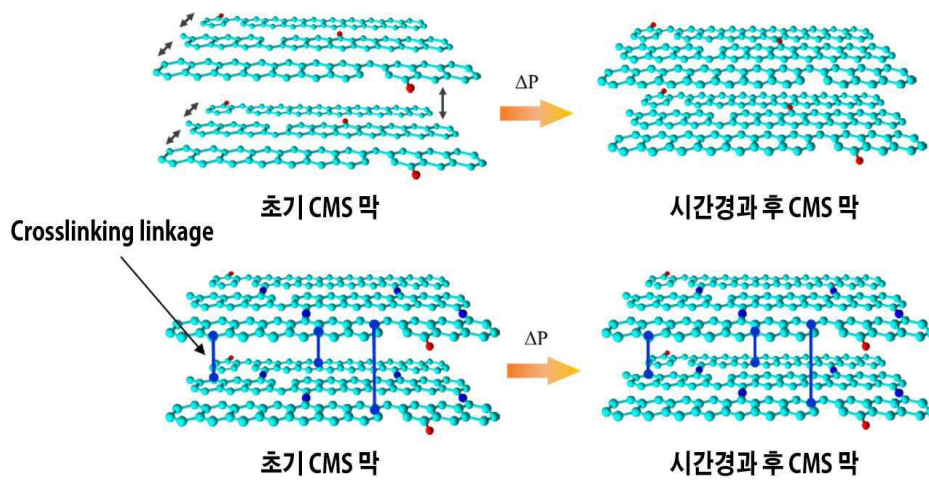
성을 현저하게 향상시킨다는 것을 알 수 있다.

표 2

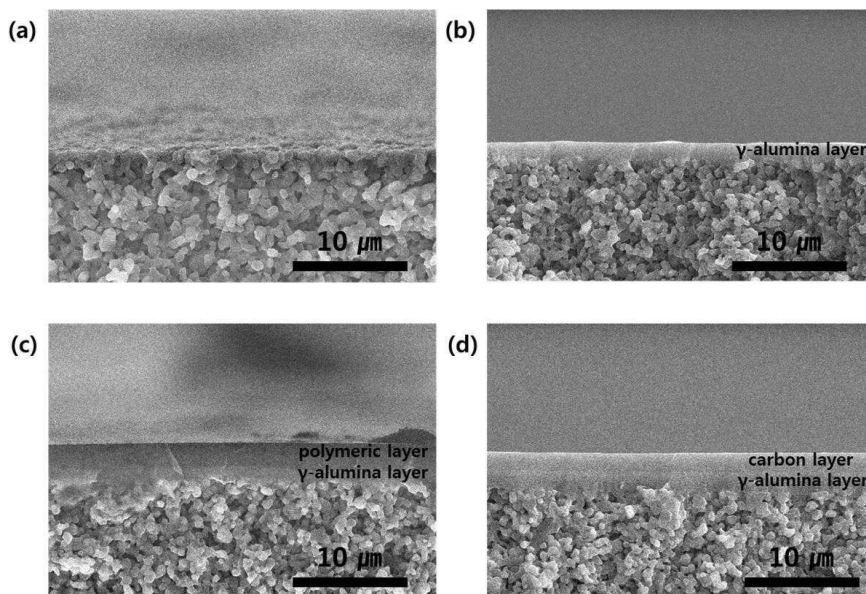
Sample	XRD 2θ (°)	XRD d (Å)	Raman I_D/I_G ratio
비교예 1 (initial)	21.06	4.215	0.8218
비교예 1 (aged)	21.94	4.048	0.8106
실시예 1 (initial)	21.28	4.172	0.8956
실시예 1 (aged)	21.72	4.088	0.8896

도면

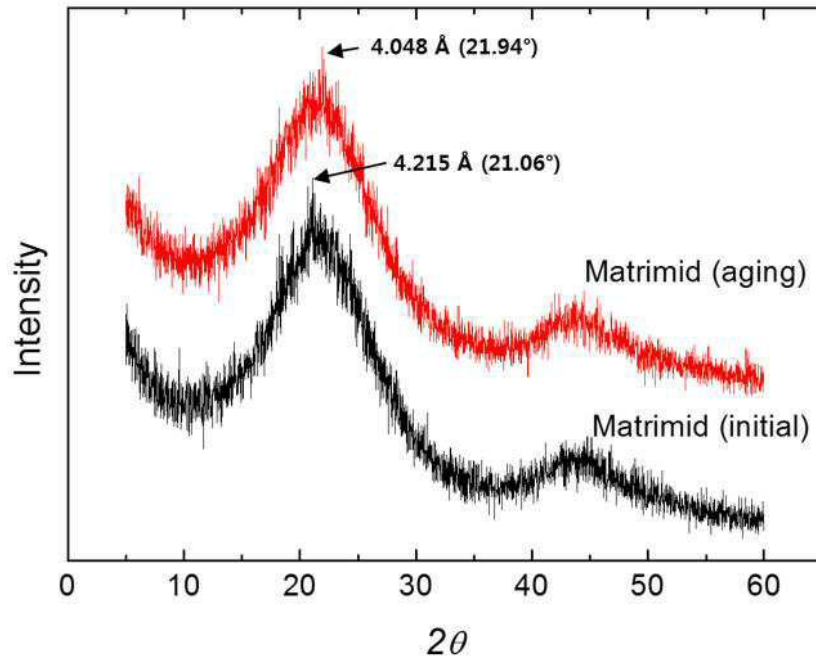
도면1



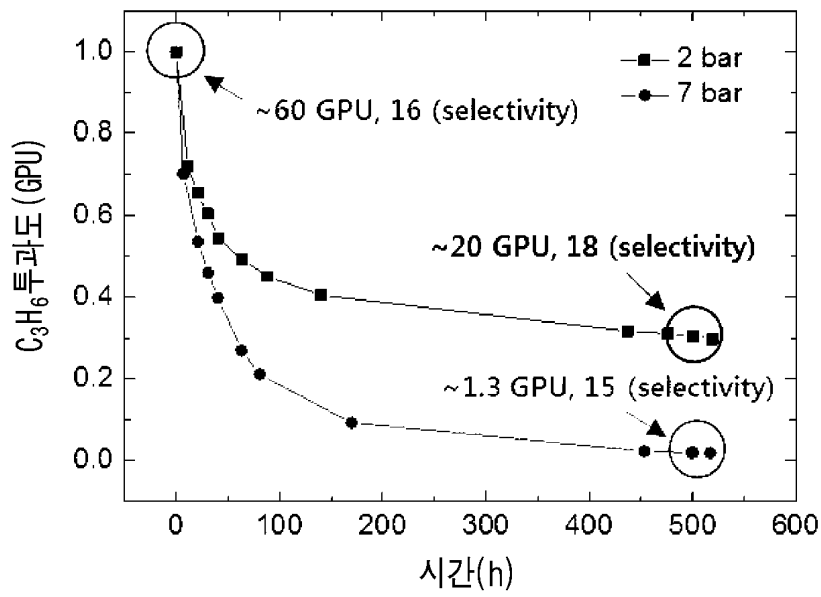
도면2



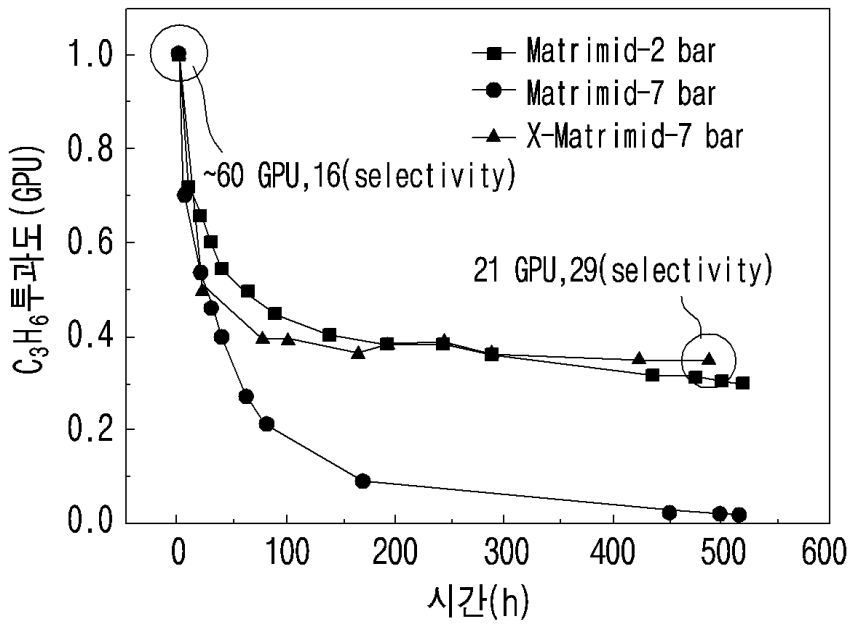
도면3



도면4



도면5



도면6

