

7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane를 활용한 고투과성 올레핀 촉진수송 나노복합체 분리막 제조 및 특성 분석

황 정 현 · 이 은 용 · 강 상 옥[†]

상명대학교 자연과학대학 화학과
(2014년 10월 16일 접수, 2014년 11월 22일 수정, 2014년 11월 23일 채택)

Preparation and Characterization of Highly Permeable Facilitated Olefin Transport Nanocomposite Membrane Utilizing 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane

Jeonghyun Hwang, Eun Yong Lee, and Sang Wook Kang[†]

Department of Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, South Korea
(Received October 16, 2014, Revised November 22, 2014, Accepted November 23, 2014)

요 약: 본 연구에서는 Poly(ethylene oxide) (PEO)/Ag Nanoparticles (NPs)/7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) 분리막 시스템을 제조하여 기존의 PEO/Ag NPs/*p*-Benzoquinone (*p*-BQ) 복합체 분리막보다 더 향상된 성능을 보이는 고투과성 올레핀 촉진수송 나노복합체 분리막을 얻고자 하였다. 고분자 지지체 PEO와 은 나노 입자 전구체 AgBF₄는 1 대 0.4 몰비로 고정하고 전자 수용체인 TCNQ 함량은 다양하게 조절하였으며 1/0.4/0.004 몰비에서 가장 높은 올레핀 분리막 성능을 확인하였다. 따라서 이 비율에서 long-term test를 진행하였고 초반에는 투과도 약 23 GPU, 선택도 약 6 (프로필렌/프로판)의 수치를 보였으나 32시간 만에 투과도는 약 6 GPU, 선택도는 약 2 (프로필렌/프로판)로 감소하는 것을 확인하였다.

Abstract: The poly(ethylene oxide) (PEO)/Ag Nanoparticles (NPs)/7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) membrane was fabricated to obtain highly permeable facilitated olefin transport nanocomposite membrane, compared with PEO/Ag NPs/*p*-Benzoquinone (*p*-BQ) membrane. Polymer matrix, PEO and silver nanoparticle precursor AgBF₄ were fixed at 1 : 0.4 mole ratio and electron acceptor TCNQ content was controlled variously. And the best olefin separation performance was obtained at 1/0.4/0.004 mole ratio, and long-term separation performance was measured at this ratio. As a result, mixed-gas permeance decreased from 23 to 6 GPU, and selectivity decreased from 6 to 2 (propylene/propane) after 32 hours.

Keywords: facilitated transport, PEO, TCNQ, phase separation

1. 서 론

분리막은 특정 물질을 선택적으로 분리할 수 있는 기술로서, 최근에는 기체 분리를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. 특히 올레핀은 C=C 이중결합을 가지는 탄화수소로서 석유화학제품의 중요한 원료로 사용되고 있다. 따라서 올레핀/파라핀 혼합기체로부터 올레핀을 분리해내는 것은 석유화학산업에서 매우 중요한 과정으로 인식되고 있다. 분리 방법 중 하나의 예로 극

저온 증류법이 있으나 이 방법은 높은 에너지와 비용을 필요로 하는 까닭에 분리막을 이용한 경제적이고 친환경적인 올레핀/파라핀 분리법에 대해 많은 관심과 연구가 진행되고 있다[4].

올레핀 촉진수송 분리막은 올레핀/파라핀 혼합기체에서 올레핀 분자들만 선택적으로 빠르게 분리하는 기체 분리막이다. 기체가 분리될 때 사용되는 “촉진수송” 개념은 농도 차에 의해 기체가 고농도에서 저농도로 확산되는 원리를 설명한 “Fickian transport”와 분리막 내에 존재하는 “carrier” (운반체)라는 물질이 특정 기체와 선

[†]Corresponding author(e-mail: swkang@smu.ac.kr)

택적으로 반응하는 현상을 지칭하는 “Carrier-mediated transport”가 합쳐진 개념이다[5-6].

운반체로는 금속 이온 또는 금속 나노 입자 등이 주로 사용되고 있으며, 특히 은 이온 또는 은 나노 입자가 올레핀 운반체의 대표적인 예이다. 은 이온을 활용한 선행 연구로는 poly(2-ethyl -2-oxazoline (POZ)/AgBF₄, POZ/AgNO₃/TiO₂, POZ/AgNO₃/Al₂O₃ NPs 복합체와 POZ/AgBF₄/Al(NO₃)₃가 보고되었다[7-9].

POZ/AgNO₃/TiO₂와 POZ/AgNO₃/Al₂O₃ NPs 복합체는 TiO₂ 또는 Al₂O₃ 나노 입자를 이용하여 AgNO₃에서 Ag⁺와 NO₃⁻ 사이의 결합을 약하게 함으로써 은 이온을 활성화 시켜 올레핀과 반응하게 하였고, 기체 분리막의 성능을 나타내는 지표인 투과도와 선택도 측면에서 TiO₂ 나노 입자를 사용한 경우 투과도는 1/1/0.02 몰비에서 최대 약 2 GPU, 선택도는 1/1/0.15 몰비에서 최대 약 6.5 (프로필렌/프로판)의 수치를 보였다. Al₂O₃ 나노 입자를 사용한 경우에 투과도는 1/1/0.05 몰비에서 최대 약 6.3 GPU, 선택도는 1/1/0.15 몰비에서 최대 약 3.3 (프로필렌/프로판)의 수치를 나타내었다[8].

또한 POZ/AgBF₄/Al(NO₃)₃ 시스템에서는 Al³⁺와 F⁻의 강한 인력으로 인해 은 이온의 환원현상이 방지되면서 1/1/0.1 몰비에서 장시간 안정한 투과도 약 4.8 GPU와 선택도 약 21의 올레핀 분리 성능을 나타냈다[9].

은 나노 입자를 올레핀 운반체로 이용한 선행 연구로는 poly(ethylene-co-propylene) (EPR)/Ag NPs/*p*-benzoquinone (*p*-BQ) 복합체와 poly(*N*-vinyl pyrrolidone) (PVP)/Ag NPs/7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) 복합체가 보고되었다 [6-7].

EPR/Ag NPs/*p*-BQ 분리막의 경우, 전자 수용체인 *p*-BQ가 은 나노 입자의 표면을 부분 양전하로 만들어 줌으로써 은 나노 입자들이 올레핀 운반체 역할을 하였고 1/1/0.85 질량비에서 투과도 약 0.5 GPU와 선택도 약 11의 수치가 보고된 바 있다[6]. 한편, TCNQ를 전자수용체로 사용한 PVP/Ag NPs/TCNQ 복합체의 경우, 투과도 약 3.5 GPU와 선택도 약 50의 성능을 나타내었다[7].

이러한 은 이온 또는 은 나노 입자를 이용한 올레핀 분리막 선행 연구의 주요 공통점은 투과도가 선택도에 비해 상대적으로 낮은 수치를 보이고 있다는 것이다.

따라서 최근에 높은 투과도의 올레핀 촉진수송 나노 복합체 분리막을 얻기 위해서 고분자 지지체로 유연성이 뛰어난 poly(ethylene oxide) (PEO)를 이용한 연구가

보고된 바 있다[10]. 은 나노 입자와 *p*-BQ를 각각 올레핀 운반체와 전자 수용체로 사용하였고, PEO/Ag NPs/*p*-BQ 복합체에서 1/0.4/0.04 몰비일 때 투과도 약 15 GPU와 선택도 약 10의 주목할 만한 올레핀 분리 성능을 얻었다. 또한 이러한 성능이 최대 240시간까지 유지되면서 은 나노 입자들의 장시간 안정성까지 확인되었다[10]. 본 연구에서는 *p*-BQ보다 전자 친화도가 더 높다고 알려진 TCNQ[7]를 전자 수용체로 사용하여 PEO/Ag NPs/TCNQ 복합체를 제조하였고, 이를 통해 PEO/Ag NPs/*p*-BQ 복합체에서 얻은 분리막 성능보다 더 뛰어난 성능을 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

고분자 지지체인 PEO (Mw 600,000)는 Acros Organics에서 구입하였고, 나노 입자의 전구체인 silver tetrafluoroborate (AgBF₄)는 Tokyo Chemical Industry Co. Ltd에서 구입하였다. 전자수용체로 사용된 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ)은 Sigma Aldrich에서 구입하였으며, 구입한 모든 시약은 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용되었다.

2.2. 분리막 제조

PEO를 녹이기 위해서 용매로 Ethyl alcohol과 Distilled water를 1:1 질량비로 섞어서 사용하였고, PEO를 10 wt%로 녹여서 불투명한 하얀색의 고분자 용액을 얻었다. 여기에 PEO : AgBF₄ = 1 : 0.4 몰비로 AgBF₄를 넣고 교반하면서, 80°C에서 용액이 갈색으로 변할 때까지 약 10분간 가열하였다. 그 후 TCNQ를 AgBF₄에 비례하여 다양한 몰비로 넣고 60°C에서 TCNQ가 다 녹을 때까지 가열하였다. Polysulfone support (Woongjin Chemical Co. Ltd) (평균 기공 크기 : 약 0.1 μm)에 K control coater (RK PRINTCOAT INSTRUMENTS, K101)를 이용하여 용액을 코팅함으로써 분리막을 제조하였다.

2.3. 기체 투과 실험

기체 투과 실험 장치의 대략적인 모식도는 Fig. 1에 나타내었다. 올레핀/파라핀 기체로 각각 프로필렌/프로판을 사용하였고, 50 대 50의 부피비로 혼합시켜 실험을 진행하였다. 기체의 양을 mass flow controller에서

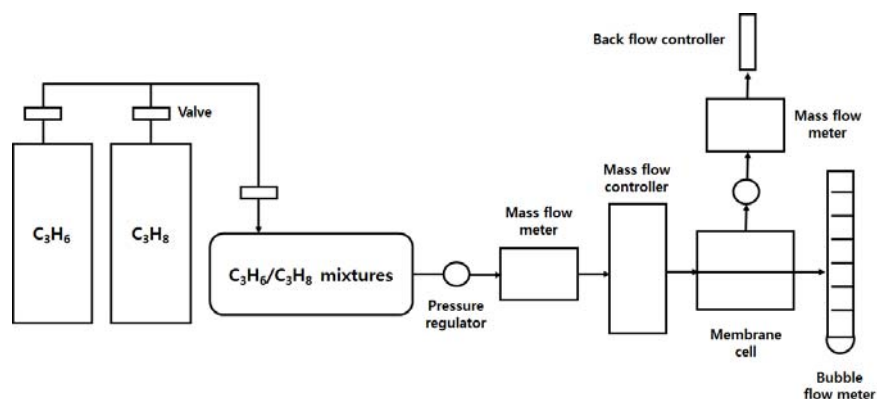


Fig. 1. The schematic diagram of gas permeation test.

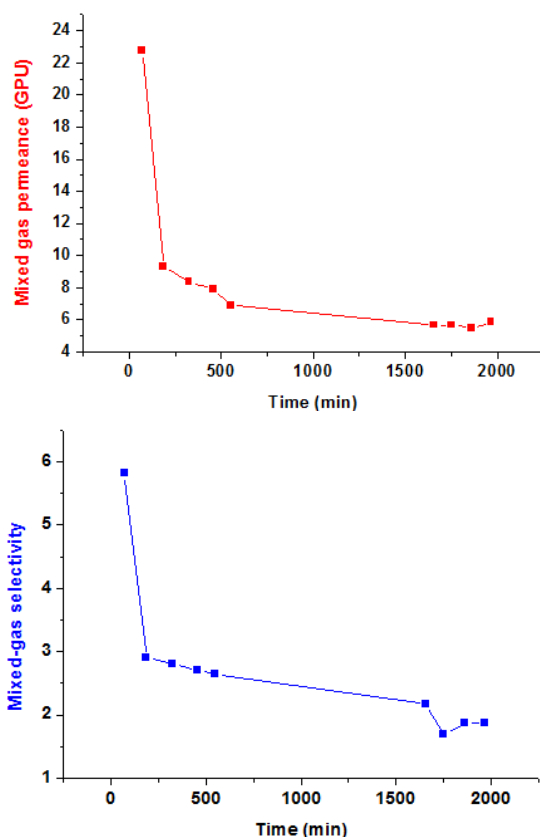


Fig. 2. Long-term test of 1/0.4/0.004 mole ratio of PEO/Ag NPs/TCNQ.

조절하여 membrane cell 안으로 주입시키고, bubble flow meter를 이용하여 투과도를 측정하였다. 또한 feed gas 일부와 permeate gas 일부를 주사기로 취해 각각 gas chromatography (Young Lin 6500 GC)로 분석하여 선택도를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

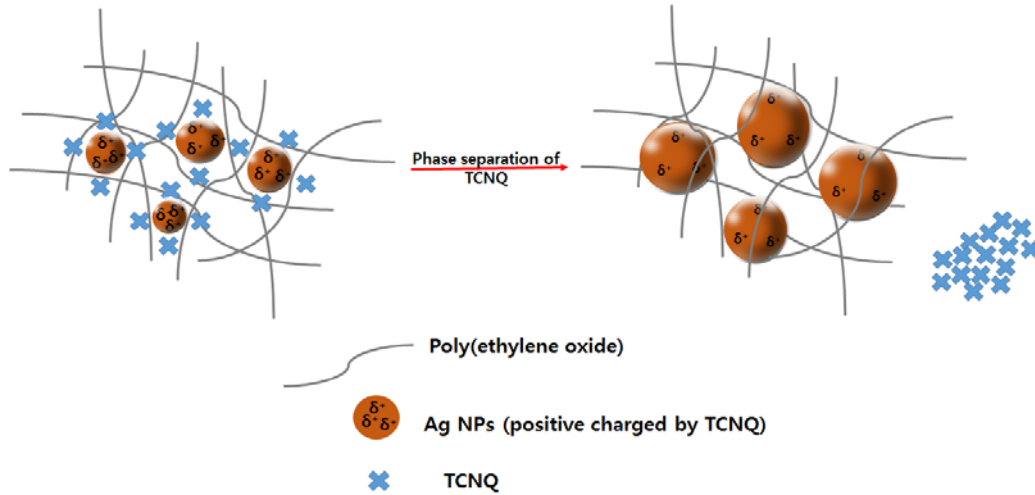
3.1. PEO/Ag NPs/TCNQ 복합체 분리막의 기체 분리 성능 평가

PEO/Ag NPs/TCNQ 복합체에서 PEO:AgBF₄는 1:0.4 몰비로 고정한 뒤, TCNQ는 다양한 조성으로 총 8개의 비율에 대해 실험을 진행하였다. 그 결과, TCNQ를 0.004 몰비로 넣은 경우에 투과도와 선택도에서 모두 가장 좋은 성능을 나타내었고 따라서 1/0.4/0.004 몰비가 최적의 PEO/Ag NPs/TCNQ 시스템이라 판단하였다.

Fig. 2는 시간에 따라서 1/0.4/0.004 복합체 분리막의 장시간 분리성능 test 결과이다. 기체 투과 실험 초반에는 투과도 약 23 GPU와 선택도 약 6 (프로필렌/프로판)의 수치를 보였지만, 시간이 지나감에 따라 투과도와 선택도 모두 큰 폭으로 감소해서 실험 시작 후 약 32시간이 되어 최종 안정 상태에 도달했을 때는 투과도 약 6 GPU와 선택도 약 2 (프로필렌/프로판)의 값을 보였다.

이러한 long-term test 결과를 토대로, 본 연구에서 실험한 PEO/Ag NPs/TCNQ 복합체 분리막의 성능과 선행연구인 PEO/Ag NPs/p-BQ 복합체 분리막[10]의 성능을 비교하기 위해, 초기성능과 후반성능을 각각 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

PEO/Ag NPs/p-BQ 복합체 분리막에서는 1/0.4/0.04 몰비에서 가장 좋은 성능[10]을 나타내었고, PEO/Ag NPs/TCNQ 복합체 분리막은 1/0.4/0.004 몰비에서 가장 좋은 성능을 보였다. Table 1은 기체 투과 실험 시작 후 초기 상태의 투과도와 선택도를 측정된 결과를 보여주는 것이고, Table 2는 두 분리막이 안정 상태에 접어들었을 때의 성능을 나타내는 것이다. 초반에는 PEO/Ag



Scheme 1. Phase separation of TCNQ in PEO/Ag NPs/TCNQ composite.

NPs/TCNQ 복합체 분리막이 투과도 약 23 GPU, 선택도 약 6의 수치로 PEO/Ag NPs/*p*-BQ 복합체 분리막 [10]의 투과도 약 20 GPU, 선택도 약 10보다 투과도는 높고 선택도는 더 낮은 값을 보였지만 두 복합체 분리막이 안정 상태에 접어들자 PEO/Ag NPs/TCNQ 복합체 분리막의 분리성능은 투과도 약 6 GPU, 선택도 약 2의 수치를 보인 반면, PEO/Ag NPs/*p*-BQ 복합체 분리막 [10]의 투과도 약 15 GPU, 선택도 약 10보다 훨씬 더 낮은 성능을 나타내었다. 뿐만 아니라, PEO/Ag NPs/*p*-BQ 복합체 분리막의 경우 장시간 안정한 분리막 성능을 보여주었다.[10]

Fig. 2, Table 1과 Table 2를 통해 나타나는 PEO/Ag NPs/TCNQ 복합체 분리막의 급격한 투과도 감소의 원인으로 생각되는 것은 TCNQ의 상분리 현상이다. TCNQ는 전자 수용체로서 은 나노 입자들의 표면을 부분 양전하로 만들어 주고, 입자 주위를 감싸면서 stabilizer 역할을 한다. 하지만, 시간이 지남에 따라 TCNQ가 상분리 되어 석출되면서 은 나노 입자를 안정화 시켜주지 못해서 입자들의 크기가 커지면서 고분자 지지체 안에서 은 나노 입자들이 오히려 운반체(carrier)가 아닌 장애물(barrier)로 작용해 기체가 분리막을 지나가는 것이 방해받게 되고, 결국에는 이러한 원인이 투과도 감소로 이어지게 되는 것으로 추정된다. 따라서 Ag 금속에 대해서 *p*-BQ보다 더 높은 electron affinity를 보유하고 있음에도 불구하고, 성능이 떨어지는 이유는 상분리 현상 때문인 것으로 생각되고, 이러한 현상은 Scheme 1을 통해 나타내었다.

Table 1. Separation Performance at Initial State : mixed-gas Permeance and Selectivity (Propylene/propane)

	Mixed-gas permeance (GPU)	Selectivity
PEO/Ag NPs/ <i>p</i> -BQ[10] (1/0.4/0.04 mole ratio)	20	10
PEO/Ag NPs/TCNQ (1/0.4/0.004 mole ratio)	23	6

Table 2. Separation Performance at Steady State : mixed-gas Permeance and Selectivity (Propylene/propane)

	Mixed-gas permeance (GPU)	Selectivity
PEO/Ag NPs/ <i>p</i> -BQ[10] (1/0.4/0.04 mole ratio)	15	10
PEO/Ag NPs/TCNQ (1/0.4/0.004 mole ratio)	6	2

3.2. TCNQ 상분리 현상에 따른 은 나노 입자 분석

3.2.1. TEM 분석

Fig. 3는 PEO/Ag NPs/TCNQ 복합체 분리막에서 은 나노 입자들이 분리막 내에 잘 형성되어 있는지 알아보기 위해 TEM을 측정한 결과이다. Fig. 3를 통해 은 나노 입자들은 분리막 안에서 aggregation 현상을 보여서 불규칙한 모양을 가지고 있는 것이 관찰되었다. 이렇게 은 나노 입자들이 뭉쳐 있는 원인으로서는 앞서 말한

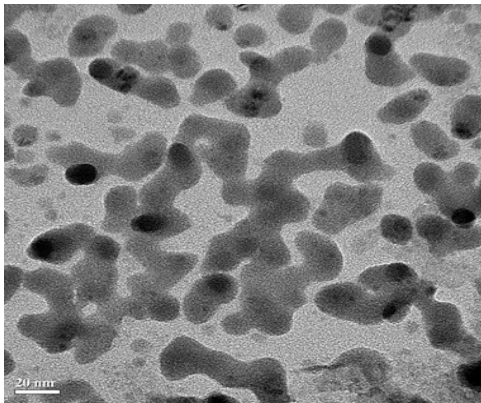


Fig. 3. TEM image: Ag NPs in PEO/Ag NPs/TCNQ composite.

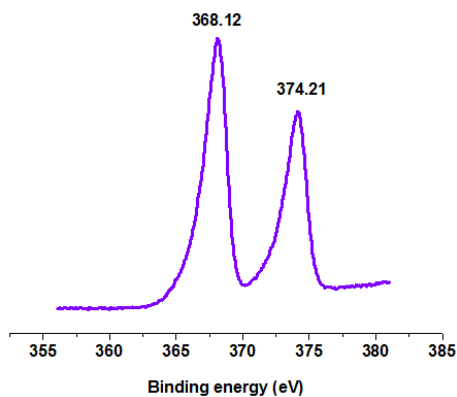


Fig. 4. XPS: binding energy of Ag NPs in PEO/Ag NPs/TCNQ composite.

TCNQ의 상분리 현상을 들 수 있는데, 은 나노 입자들을 감싸주던 TCNQ가 떨어지면서 은 나노 입자들이 서로 뭉치게 되어 크기가 더 커지고 Fig. 3과 같은 상태의 큰 나노 입자들이 형성된 것이라고 생각되었다.

3.2.2. XPS 분석

Fig. 4는 PEO/Ag NPs/TCNQ 복합체 분리막에서 은 나노 입자들의 표면상태가 전자 수용체인 TCNQ에 의해 어떠한 영향을 받는지 구체적으로 알아보기 위해 측정된 XPS 데이터이다.

기본적인 은 원자들의 binding energy는 368.26 eV와 374.26 eV에서 나타나는데[6], Fig. 4에서는 이보다 감소한 368.12 eV와 374.21 eV에서 peak이 나타나고 있다. 이러한 결과는 TCNQ의 상분리로 인해 은 나노 입자들과 TCNQ 사이의 상호작용이 약해지면서 은 나노 입자들의 크기가 커져서 binding energy가 감소한 것으로 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 유연성이 뛰어난 고분자 PEO와 올레핀 운반체인 은 나노 입자 그리고 전자 수용체인 TCNQ를 사용하여 PEO/Ag NPs/TCNQ 복합체 분리막을 제조하였고, 이를 통해 선행 연구인 PEO/Ag NPs/p-BQ 복합체 분리막에서 얻은 투과도 약 15 GPU와 선택도 약 10의 성능을 뛰어넘는 고투과성 올레핀 촉진수송 나노복합체 분리막을 얻고자 하였다.

PEO/Ag NPs/TCNQ 복합체 분리막에서 가장 최적의 비율은 1/0.4/0.004 몰비였으며 이 비율에서 long-term test를 진행한 결과, 투과도와 선택도 모두 시간에 따라 급격한 성능 감소를 보였다. 또한 PEO/Ag NPs/p-BQ 복합체 분리막과의 성능 비교를 통해, 분리막이 안정 상태에 접어들었을 때 예상과 달리 PEO/Ag NPs/TCNQ 복합체 분리막에서 훨씬 더 낮은 분리막 성능을 나타내는 것을 볼 수 있었다.

이러한 성능 감소는 PEO 내에서 전자 수용체로 사용된 TCNQ의 상분리 현상에서 기인한 것으로 판단된다. TCNQ가 상분리 되어 나오면서 은 나노 입자들을 더 이상 안정화시켜주지 못하게 되고 은 나노 입자들은 서로 뭉치면서 크기가 더 커져서 분리막 내에서 운반체(carrier)가 아닌 장애물(barrier)로 작용하게 된 것으로 생각된다. TCNQ의 상분리 현상에 따른 은 나노 입자들의 특징은 TEM과 XPS를 통해 분석하였으며 TEM 이미지에서는 서로 뭉쳐서 크기가 커진 은 나노 입자들의 불규칙한 모양을 관찰할 수 있었고, XPS에서는 크기가 커져서 binding energy가 작아진 은 나노 입자들의 상태를 알 수 있었다.

이번 연구를 통해서 PEO/Ag NPs/p-BQ 복합체 분리막을 뛰어넘는 더 좋은 성능의 고투과성 올레핀 촉진수송 나노복합체 분리막을 얻기 위해서는 TCNQ와 상분리 현상이 없고 유연성이 뛰어난 다른 고분자 지지체를 제시하는 것이 중요하다는 결론을 내릴 수 있었다.

감 사

본 연구는 2014년도 상명대학교 교내연구비를 지원받아 수행하였음.

Reference

1. H. R. Song, S. E. Nam, Y. K. Hwang, J. S. Chang, U. H. Lee, and Y. I. Park, "Preparation and Characterization of Mixed-matrix Membranes Containing MIL-100(Fe) for Gas Separation", *Membrane Journal*, **23**, 432 (2013).
2. K. B. Kim, E. H. Cho, S. I. Cheong, H. K. Lee, and J. W. Rhim, "Gas Separation Study of PEBAX 3533 and PEG Blended Membranes", *Membrane Journal*, **23**, 144 (2013).
3. C. H. Hyung, C. D. Park, K. H. Kim, J. W. Rhim, T. S. Hwang, and H. K. Lee, "A Study on the SO₂/CO₂/N₂ mixed Gas Separation Using Polyetherimide/PEBAX/PEG Composite Hollow Fiber Membrane", *Membrane Journal*, **22**, 404 (2012).
4. S. W. Kang, J. H. Kim, J. Won, K. Char, and Y. S. Kang, "Effect of Valine on Facilitated Olefin Transport Membranes", *Membrane Journal*, **13**, 125 (2003).
5. J. H. Kim, B. R. Min, J. O. Won, S. H. Joo, H. S. Kim, and Y. S. Kang "Role of Polymer Matrix in Polymer/Silver Complexes for Structure, Interactions, and Facilitated Olefin Transport", *Macromolecules*, **36**, 6183 (2003).
6. Y. S. Kang, S. W. Kang, H. S. Kim, J. H. Kim, J. O. Won, C. K. Kim, and K. H. Char "Interaction with Olefins of the Partially Polarized Surface of Silver Nanoparticles Activated by *p*-Benzoquinone and Its Implications for Facilitated Olefin Transport", *Adv. Mater.*, **19**, 475 (2007).
7. I. S. Chae, S. W. Kang, J. Y. Park, Y. G. Lee, J. H. Lee, J. O. Won, and Y. S. Kang, "Surface Energy-Level Tuning of Silver Nanoparticles for Facilitated Olefin Transport", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **123**, 3038 (2011).
8. S. W. Kang, W. K. Bae, J. H. Kim, J. H. Lee, and Y. S. Kang, "Behavior of Inorganic Nanoparticles in Silver Polymer Electrolytes and Their Effects on Silver Ion Activity for Facilitated Olefin Transport", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 8650 (2009).
9. S. W. Kang, J. H. Kim, J. O. Won, and Y. S. Kang, "Suppression of silver ion reduction by Al(NO₃)₃ complex and its application to highly stabilized olefin transport membranes", *J. Membr. Sci.*, **445**, 156 (2013).
10. G. H. Hong, D. E. Song, I. S. Chae, J. H. Oh, and S. W. Kang, "Highly permeable poly(ethylene oxide) with silver nanoparticles for facilitated olefin transport", *RSC Adv.*, **4**, 4905 (2014).