

Silver Oxide를 이용한 올레핀 촉진수송 현상 연구

지 다 혜 · 강 상 옥[†]

상명대학교 자연과학대학 화학과

(2014년 10월 16일 접수, 2014년 12월 15일 수정, 2014년 12월 26일 채택)

Study for Facilitated Olefin Transport Phenomena Using Silver Oxide

Dahye Ji and Sang Wook Kang[†]

Department of Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Republic of Korea

(Received October 16, 2014, Revised December 15, 2014, Accepted December 26, 2014)

요 약: 기존의 올레핀 운반체로 알려진 은 나노입자는 입자 표면에서 프로필렌 기체와 상호작용을 하여 올레핀 촉진수송이 이루어진다고 알려졌다. 그러나 은 나노입자가 공기 중에 쉽게 산화되어 표면에 생성된 산화은(AgO 또는 Ag₂O)의 효과일 것으로 예상되었다. 산화은의 효과를 규명하기 위해, 고분자 PVP에 AgO 또는 Ag₂O를 5 wt%로 넣고 분산시킨 후 전자수용체 TCNQ 또는 *p*-BQ를 0.005~0.02%까지 넣어 분리막을 제조하였다. 전자수용체가 첨가되면 산화은의 표면에 양극성화도 분산 정도가 향상될 것으로 기대하였고, 이는 기체투과 성능과 XPS 그리고 TEM에 의해 분리막의 특성이 확인되었다.

Abstract: It was known that the polarized surface of silver nanoparticles could be interacted reversibly with olefin molecules for facilitated olefin transport. However, it was thought that it can be regenerated by interaction between oxide surface of AgNPs and olefin molecules because the surface of the silver nanoparticles is easily oxidized in the air. In order to investigate the effect of the silver oxide, 5 wt% AgO or Ag₂O was dispersed in polymer PVP solutions and 0.005~0.02% electron acceptor as TCNQ or *p*-BQ were added to fabricate the separation membrane. After the addition of the electron acceptor, it was expected to improve the polarity on the surface of the silver oxide and the degree of dispersion. The characteristics of the separation membrane were identified by the gas permeance, XPS and TEM.

Keywords: carrier, facilitated olefin transport, silver nanoparticles, silver oxide, electron acceptor

1. 서 론

석유화학산업에서는 원유에서 여러 유용한 물질을 분리해내는 여러 공정이 매우 중요하다. 최근에 원유 중에서 에틸렌, 프로필렌 등 올레핀을 분리하는 기술 중에서, 고분자 분리막을 이용하는 방법이 많은 각광을 받고 있다. 고분자 분리막을 이용한 기체분리의 장점은 여러 기체분자들의 투과속도 차에 의해 특정 기체만을 선택적으로 분리할 수 있다는 것이다[1-3]. 최근에는 올레핀/파라핀 분리에 이용하기 위해, 고분자 분리막에 올레핀 기체와 선택적으로 반응할 수 있는 ‘올레핀 운

반체’를 도입하는 기술이 소개가 되었다. ‘올레핀 운반체’의 역할은 올레핀 기체가 고분자 분리막 내 가역적으로 반응하면서 올레핀 기체의 용해와 확산이 빨라지게 되고, 올레핀 기체만 선택적으로 빠르게 투과되어 나오게 된다. 이와 같은 현상을 ‘올레핀 촉진 수송’이라 말하며, 증류탑 분리공정을 대체하기 위한 올레핀 촉진 수송 운반체 개발 연구는 여전히 진행되고 있다[4].

‘올레핀 운반체’로는 금속 이온이나 금속 나노입자들이 이용되어 왔다. 금속 이온이나 금속 나노입자들의 양전하와 올레핀 기체의 π 결합간의 가역적 상호작용으로 인해, 올레핀 촉진 수송이 일어나게 된다. 주로 은 이온이나 은 나노입자들이 ‘올레핀 운반체’로 이용되었

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

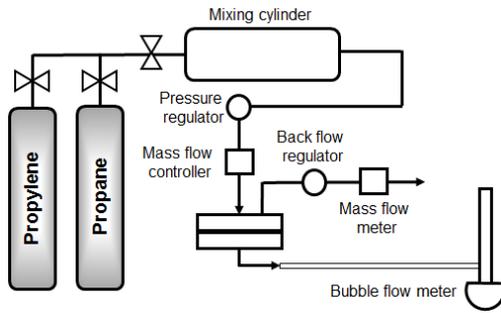


Fig. 1. Experimental process.

고, 불안정한 은 이온보다 상대적으로 안정한 은 나노입자들이 고분자 분리막에 적용되었을 때, 장시간 안정한 올레핀/파라핀 분리 성능이 보고되었다[5-6].

특히 은 나노입자들의 표면을 부분적인 양전하로 만들기 위해, 전자수용체인 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) 혹은 *p*-benzoquinone (*p*-BQ)를 첨가한 것이 보고되었다[7-10].

구체적으로 프로필렌/프로판 혼합가스를 이용하여 실험을 진행했을 때, Poly(ethylene-co-propylene)(EPR)/Ag⁰/*p*-BQ = 1 : 1 : 0.85 (Weight ratio)에서 선택도 11, 투과도 0.5 GPU의 성능이 100시간 이상 지속되는 것이 보고되었다[7]. 그리고 Poly(vinylpyrrolidone) (PVP)/AgNPs/TCNQ의 경우, 선택도 50, 투과도 3.5 GPU의 성능 또한 100시간 이상 지속되는 것이 보고되었다[4]. 그러나 앞선 연구들의 경우, 선택도는 높은 반면에, 낮은 투과도를 갖는다는 단점이 있다. 최근에는 이를 개선하기 위해, 고투과성의 고분자인 poly(ethylene oxide) (PEO)를 이용하여 투과도 성능을 향상시키고자 하였다[11]. PEO/AgNPs/*p*-BQ = 1 : 0.4 : 0.04 (Mole ratio)에서 선택도 10, 투과도 15 GPU로서, 이전의 연구 결과보다 투과도 향상 및 성능 개선을 보여주었다[11].

기존의 연구 결과들은 은 나노입자 표면의 양전하에 의해 올레핀 촉진수송이 일어난다고 설명하고 있지만, 고분자 분리막 내에 존재하는 은 나노입자 표면은 쉽게 산화가 일어날 수 있기 때문에 기존의 촉진수송효과는 은 나노입자에 의한 효과인지 또는 AgO와 Ag₂O 같은 oxide 형태의 나노입자 효과인지 명확하지가 않았다.

따라서 본 연구는 은 이온이나 은 나노입자가 아닌 산화은들이 올레핀 촉진수송 현상을 일으키는 지 규명하기 위해 진행되었다. 산화은으로 AgO와 Ag₂O가 이용되었고, 프로필렌/프로판 혼합 가스를 이용하여 실험을 진행하였다. Sonication을 이용하여 AgO와 Ag₂O를

용매에 분산시켰고, 아마이드 그룹을 갖는 고분자 poly(vinylpyrrolidone) (PVP)를 혼합하여 고분자 분리막을 제조하였다. 그리고 산화은들의 표면에 부분적인 양전하를 형성시키기 위해, 전자수용체 TCNQ와 *p*-BQ를 첨가하여, 산화은에 의한 올레핀 분리 성능을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약

분리막 제조에 사용된 고분자는 poly(vinylpyrrolidone) (PVP) (Mw 1,300,000)는 Sigma-Aldrich Chemical Co에서 구입하였고, 용매는 Ethanol을 사용하였다. 올레핀 운반체로 Silver (I) oxide와 silver (II) oxide (Sigma-Aldrich Chemical Co)를 사용하였다. 산화은 표면의 양전하 성질 강화를 위해 전자수용체 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ, TCI Fine Chemicals) 혹은 *p*-benzoquinone (*p*-BQ, JUNSEI Chemical Co)가 사용되었다. 모든 시약은 정제 없이 사용되었다.

2.2. 프로필렌/프로판 분리막 제조

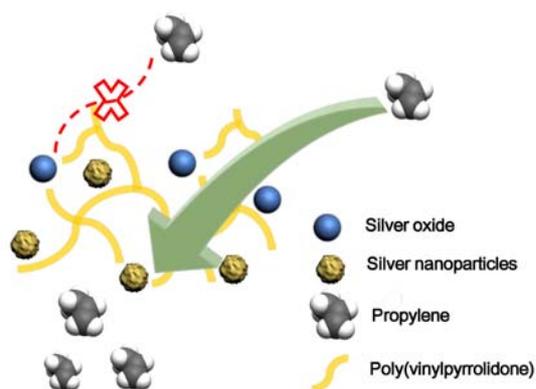
용매 Ethanol에 AgO 또는 Ag₂O를 넣고, Sonifier (Branson 450, Branson Ultrasonics Corporation, Danbury CT, USA)을 이용하여 분산시킨 뒤, PVP를 넣고 상온에서 교반시켜준다. 이때 PVP에 AgO 또는 Ag₂O는 5 wt%로 투입되었다. 전자수용체 TCNQ 또는 *p*-BQ를 0.5, 1.0, 2.0 wt%로 첨가한 뒤, 상온에서 하루정도 교반시킨 뒤, 멤브레인 지지체인 평균 0.1 μm 크기의 Microporous polysulfone (Toray Co., Ltd, Japan) 위에 교반한 용액을 캐스팅하였다. 캐스팅할 때는 RK Control Coater (Model 101, Control Coater RK Print-Coat instruments LTD, UK)를 이용하였다.

2.3. 기체 투과 성능 평가

프로필렌/프로판(50 : 50 vol%) 혼합된 기체를 이용하여, PVP/(AgO 또는 Ag₂O)/(TCNQ 또는 *p*-BQ) 복합체 분리막의 성능을 Fig. 1의 장치를 통해 확인하였다. 프로필렌/프로판 선택도를 측정하기 위해서는, 투과되어 나오는 기체를 Syringe로 일정량을 취해서 FID detector가 장치된 기체 크로마토그래피(Young Lin 6500 GC system)에 주입하였다. 프로필렌과 프로판의 면적비를 이용하여 선택도를 측정하였다. 투과도는 Bubble

Table 1. Selectivity and Mixed-Gas Permeance (GPU) of PVP (AgO or Ag₂O) (1 : 0.5 weight ratio) with TCNQ or *p*-BQ

	Permeance (GPU)	Selectivity (Propylene/Propane)		Permeance (GPU)	Selectivity (Propylene/Propane)
PVP/AgO	38.5	1.4	PVP/Ag ₂ O	5.0	1.0
PVP/AgO/TCNQ (0.005 wt%)	181.3	1.8	PVP/Ag ₂ O/TCNQ (0.005 wt%)	105.6	1.0
PVP/AgO/TCNQ (0.01 wt%)	90.7	1.7	PVP/Ag ₂ O/TCNQ (0.01 wt%)	50.8	1.0
PVP/AgO/TCNQ (0.02 wt%)	45.3	1.3	PVP/Ag ₂ O/TCNQ (0.02 wt%)	90.7	1.0
PVP/AgO/ <i>p</i> -BQ (0.005 wt%)	317.3	0.9	PVP/Ag ₂ O/ <i>p</i> -BQ (0.005 wt%)	1.8	1.1
PVP/AgO/ <i>p</i> -BQ (0.01 wt%)	43.8	1.3	PVP/Ag ₂ O/ <i>p</i> -BQ (0.01 wt%)	6.8	0.9
PVP/AgO/ <i>p</i> -BQ (0.02 wt%)	26.4	0.9	PVP/Ag ₂ O/ <i>p</i> -BQ (0.02 wt%)	21.2	1.0

**Fig. 2.** Scheme of interaction between propylene and silver.

flow meter를 이용하여 GPU로 표시하였다(1 GPU = $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)/(cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg)}$).

2.4. 특성 분석

Transmission electron microscope (TEM)은 JEOL JEM-3000를 이용하여 300 kV에서 측정되었다. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)은 Perkin-Elmer Physical Electronics PHI 5400를 이용하여 측정하였고, Mg X-ray source를 이용하여 300 w (15 kV)에서 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 프로필렌/프로판 분리막의 기체투과 특성

PVP/(AgO 또는 Ag₂O) 복합체 분리막은 1 : 0.5의 질량비로 고정한 용액을 이용하여 분리막을 제조하였고, PVP/(AgO 또는 Ag₂O)/(TCNQ 또는 *p*-BQ)는 1 : 0.5 : (0.005 또는 0.01 또는 0.02)의 질량비로 다양하게

용액을 만들어 분리막을 제조하였다.

전자수용체 TCNQ 또는 *p*-BQ가 첨가되면서, 큰 입자의 AgO 또는 Ag₂O를 작은 크기로 분산시키고 표면의 양극성화를 높여서 프로필렌 기체와 상호작용을 향상시키고자 하였다.

그러나, TCNQ 또는 *p*-BQ를 다양한 조성비로 첨가하여도 기체성능을 측정했을 때 모두 선택도는 1에 가까웠고, AgO 또는 Ag₂O의 입자의 크기가 다르고 분포도도 다르기 때문에 투과도는 일정한 값을 가지지 않았다.

그러나 투과도의 수치 값을 비교했을 때, 분리막의 leak 현상은 관찰되지 않았고, 이는 산화온들이 고분자 사슬 내에서 어느 정도 분산되었음을 알 수 있었다. 이는 고분자 사슬 내에서 AgO 또는 Ag₂O가 뭉쳐진 형태인 집합체(agglomeration)보다 분산되어, 표면적이 넓게 유지된 것으로 예상할 수 있었다.

결과적으로 프로필렌/프로판 선택도와 투과도를 측정했을 때, AgO 또는 Ag₂O는 프로필렌 기체와의 상호작용이 나타나지 않았고, 따라서 올레핀 촉진수송이 거의 나타나지 않았다. 지금까지 보고된 은 나노입자에 의한 촉진수송 효과는 표면의 oxide 층에 의한 것이 아닌, 순수 AgNPs에 의한 것으로 생각되었다.

3.2. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 분석

PVP/(AgO 또는 Ag₂O)/(TCNQ 또는 *p*-BQ)로 이루어진 분리막 내에 산화은의 binding E를 측정하기 위해, 전자수용체를 넣기 전과 후를 비교하기 위해 XPS를 분석하였다.

PVP/AgO (1/0.5), PVP/AgO/TCNQ (1/0.5/0.01), PVP/AgO/*p*-BQ (1/0.5/0.01), 그리고 PVP/Ag₂O (1/0.5), PVP/Ag₂O/

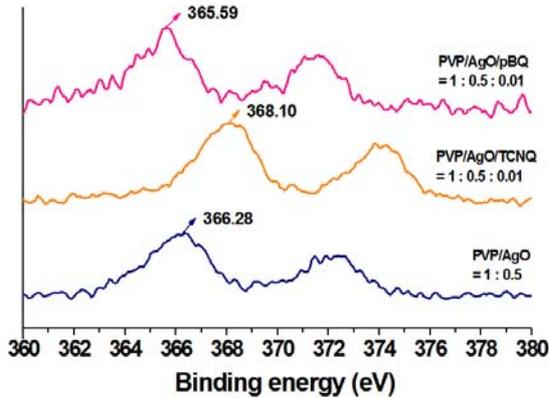


Fig. 3. Binding energies for silver atoms in PVP/AgO membranes with TCNQ or *p*-BQ (weight ratio).

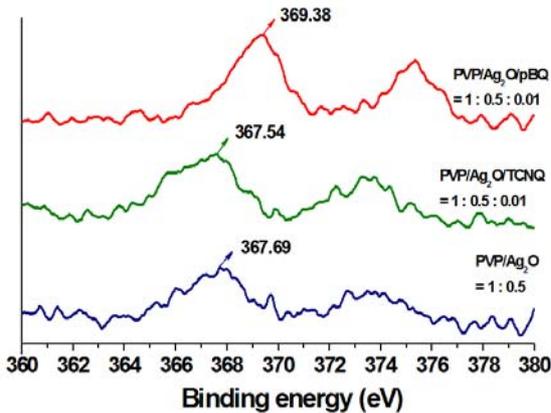


Fig. 4. Binding energies for silver atoms in PVP/Ag₂O membranes with TCNQ or *p*-BQ (weight ratio).

TCNQ (1/0.5/0.01), PVP/Ag₂O/*p*-BQ (1/0.5/0.01)를 분석하였고, Fig. 3과 Fig. 4에 나타났다.

먼저 Fig. 3의 AgO와 관련된 XPS 그래프를 확인하면, PVP/AgO에서 Ag의 binding E는 366.28 (eV)이고, 이 값과 비교하여 PVP/AgO/TCNQ에서는 Ag의 binding E는 더 높은 값인 368.10 (eV)으로 나타났다. PVP/AgO/*p*-BQ에서는 Ag의 binding E가 더 낮은 값인 365.59 (eV)로 나타났다. AgO와 전자수용체 TCNQ와는 강하게 결합하면서, AgO 표면에 양전하를 형성시켰고, AgO와 전자수용체 *p*-BQ는 상대적으로 약하게 결합하면서, Ag의 binding E가 더 낮은 값으로 나타났다.

Fig. 4의 Ag₂O와 관련된 XPS 그래프를 확인하면, PVP/Ag₂O에서 Ag의 binding E는 367.69 (eV)이고, 이 값과 비교하여 PVP/Ag₂O/TCNQ에서는 Ag의 binding E는 더 낮은 367.54 (eV)으로 나타났고, PVP/Ag₂O/*p*-BQ

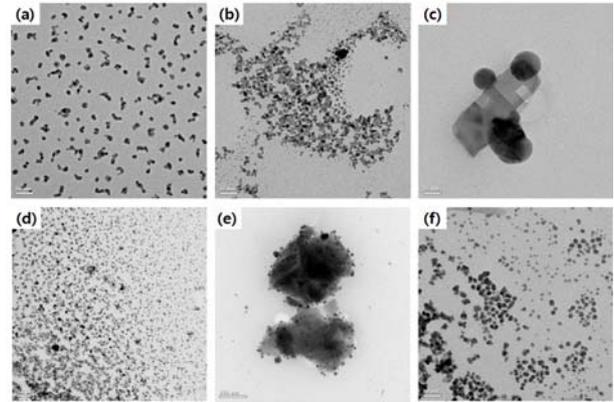


Fig. 5. TEM images. (a) PVP/AgO (1/0.5), (b) PVP/AgO/TCNQ (0.01 wt%), (c) PVP/AgO/*p*-BQ (0.01 wt%), (d) PVP/Ag₂O (1/0.5), (e) PVP/Ag₂O/TCNQ (0.01 wt%), (f) PVP/Ag₂O/*p*-BQ (0.01 wt%).

에서는 Ag의 binding E는 더 높은 값인 369.38 (eV)으로 나타났다. AgO와 전자수용체의 결합의 결과와 달리, Ag₂O와 전자수용체 TCNQ와는 약하게 결합하면서, AgO 표면에 양전하가 덜 형성되었고, Ag₂O와 전자수용체 *p*-BQ는 상대적으로 강하게 결합하면서, Ag₂O 표면에 양전하를 형성시키고 Ag의 binding E는 더 높은 값으로 나타났다.

3.3. Transmission electron microscope (TEM) 관찰

PVP/(AgO 또는 Ag₂O)/(TCNQ 또는 *p*-BQ)로 이루어진 분리막내 산화은인 AgO 또는 Ag₂O의 크기 변화를 확인하기 위해, 전자수용체를 넣기 전과 후의 분산 정도를 TEM을 통해 분석하였다.

PVP/AgO (1/0.5), PVP/AgO/TCNQ (1/0.5/0.01), PVP/AgO/*p*-BQ (1/0.5/0.01), 그리고 PVP/Ag₂O (1/0.5), PVP/Ag₂O/TCNQ (1/0.5/0.01)와 PVP/Ag₂O/*p*-BQ (1/0.5/0.01) 총 6개를 분석하였다.

Fig. 5에서 (a) PVP/AgO를 보면, AgO가 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었고, 전자수용체 TCNQ가 첨가된 (b) 이미지를 보면, TCNQ와 AgO가 결합하면서 AgO가 더 작은 크기로 분산된 것을 확인할 수 있었다. 전자수용체 *p*-BQ가 첨가된 (c) 이미지를 보면, *p*-BQ에 의해 AgO의 분산되는 효과는 거의 없었고, *p*-BQ와 AgO가 뭉쳐져서 큰 크기만 고분자 내에서 분포된 것을 확인하였다.

Fig. 5에서 (d) PVP/Ag₂O를 보면, Ag₂O 입자가 크기

가 큰 것에서부터 작은 것까지 분산된 것을 확인할 수 있었고, 전자수용체 TCNQ가 첨가된 (e) 이미지를 보면, 집합체(agglomeration) 형태보다 ripening 형태를 가지는 것을 확인하였다. 또한 Ag₂O 입자들이 작은 사이즈로 분산되어 있고, 표면적이 크게 유지된 것을 알 수 있었다. 전자수용체 p-BQ가 첨가된 (f) 이미지를 보면, p-BQ와 Ag₂O가 강하게 결합하여 Ag₂O의 입자들이 원형으로 잘 만들어지고 다양한 크기로 분산되는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

최초 은 나노입자가 올레핀 촉진수송 현상을 일으킨다고 알려져 있었지만, 은 나노입자 표면이 쉽게 산화되기 때문에, 형성된 산화은에 의한 올레핀 촉진수송 현상을 규명하고자 하였다. 고분자는 PVP를 사용하였고, 산화은으로는 AgO 또는 Ag₂O를 사용하였고, 산화은 표면의 양극성화를 높이기 위해 전자수용체로서 TCNQ 또는 p-BQ를 사용하였다. 산화은의 올레핀 촉진수송 현상을 규명하기 위해, 프로필렌/프로판 분리막의 기체투과 특성 조사, XPS 그리고 TEM을 분석하였다.

프로필렌/프로판 분리막의 기체투과 특성에서는, AgO 또는 Ag₂O 입자들을 분산시킨 후에도 선택도와 투과도의 성능이 나오지 않은 것으로 보아 프로필렌 기체와 산화은 사이에는 상호작용이 없는 것으로 확인되었다. 산화은에 전자수용체 TCNQ 또는 p-BQ가 첨가시켜, 표면의 양극성화를 높였을 때도 선택도와 투과도 성능이 나타나지 않았다. 하지만 투과도 성능을 확인하였을 때, 분리막의 leak는 없었고, AgO 또는 Ag₂O가 고분자 사슬 내에서 잘 분산되었음을 확인하였다.

XPS결과에서 Ag의 binding E를 비교했을 때, PVP/AgO에서는 전자수용체 TCNQ가 p-BQ보다 AgO와 결합을 잘하였고, AgO 표면의 양극성화를 높여주는 역할을 하였다. PVP/Ag₂O에서는 반대로 p-BQ가 TCNQ보다 Ag₂O와 결합을 잘하였고, Ag₂O 표면의 양극성화를 높여주는 역할을 하였다.

TEM 결과에서는, 전자수용체를 넣기 전인 PVP/AgO 그리고 PVP/Ag₂O 그 자체로도 입자들의 크기가 균일하고 작은 크기로 분산된 것을 확인할 수 있었다. 전자수용체 TCNQ 또는 p-BQ가 첨가되면, 산화은의 일부가 작은 크기로 분산되는 것을 확인하였다. 일부는

AgO 또는 Ag₂O가 집합체(agglomeration) 형태보다 ripening되어진 형태를 나타냈고, 작은 크기를 가지면서 표면적을 유지하고 있는 것을 확인하였다.

결론적으로, AgO 또는 Ag₂O 입자들은 고분자 내에서 잘 분산되었고, 전자수용체 TCNQ 또는 p-BQ가 첨가 되어 표면 상태의 변화를 주었음에도 불구하고, 프로필렌과 산화은의 상호작용은 없었기 때문에 그동안은 나노입자를 활용한 촉진수송분리막에서 산화은은 촉진수송에 영향을 주지 않았음을 알 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", *Membr. J.*, **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", *Membr. J.*, **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", *Membr. J.*, **22**, 404 (2012).
4. I. S. Chae, S. W. Kang, J. Y. Park, Y.-G. Lee, J. H. Lee, J. Won, and Y. S. Kang, "Surface Energy-Level Tuning of Silver Nanoparticles for Facilitated Olefin Transport", *Angew. Chem.*, **123**, 3038-3041 (2011).
5. S. W. Kang and Y. S. Kang, "Silver nanoparticles stabilized by crosslinked poly(vinyl pyrrolidone) and its application for facilitated olefin transport", *J. Colloid Interf. Sci.*, **353**, 83-86 (2011).
6. S. W. Kang, J. H. Kim, J. Won, K. Char, and Y.

- S. Kang, "Effect of Valine on Facilitated Olefin Transport Membranes", *Membr. J.*, **13**, 125 (2003)
7. Y. S. Kang, S. W. Kang, H. Kim, J. H. Kim, J. Won, C. K. Kim, and K. 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).
8. J. H. Lee, S. W. Kang, M. S. Yeom, Y. R. Kim, H. Choi, D. Song, J. Won, and Y. S. Kang, "A strong linear correlation between the surface charge density on Ag nanoparticles and the amount of propylene adsorbed", *J. Mater. Chem. A.*, **2**, 6987-6993 (2014).
9. I. S. Chae, S. W. Kang, and Y. S. Kang, "Olefin separation via charge transfer and dipole formation at the silver nanoparticle-tetracyanoquinoid interface", *RSC Adv.*, **4**, 30156-30161 (2014).
10. J. Kim, S. W. Kang, and Y. S. Kang, "Partially positively charged silver nanoparticles prepared by *p*-benzoquinone", *Colloid. Surf. A.*, **320**, 189-192 (2008).
11. G. H. Hong, D. 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).