

## 국외 분리막 소식

### ■ 첨가제로 polydopamine 나노입자를 사용한 poly(vinylidene fluoride) 막의 hydrodynamic permeability와 antifouling 특성 향상

막을 만드는 동안 생체모방 폴리도파민 나노입자를 첨가제로 사용해서, PVDF 막의 수력학적 투과도와 오염방지 특성을 개선하는 연구가 최근 보고되었다. 산화제를 이용한 도파민의 고분자합성을 기반으로 하여, 일련의 폴리도파민 나노 입자들을 다른 반응의 중간체에서 처음 만들었다. 결과적으로, 폴리도파민 나노 입자들을 PVDF/ PDA blend 막을 만드는데 첨가제로 사용했다. water contact angle 측정 데이터는 blend 막의 개선된 친수성을 변형되지 않은 PVDF 막과 비교해서 보여준다. 단백질을 거르는 테스트에 의해 blend 막의 특성이 평가 되고, PVDF 막의 물 투과도와 오염방지 능력 모두 강화됨을 확인했다. tensile 테스트의 결과들을 통해 적절한 양의 폴리도파민 나노입자들이 준비된 blend 막의 단단함을 개선시킬 수 있다는 것을 확인했다. PVDF/PDA blend 막은 수분을 함유한 환경에서 오랜기간 안정성을 보였다. 이러한 전략은 더 많은 고분자들과 카테콜 화합물들에 적용될 수 있고, 생체모방의 카테콜 화학으로부터 온 기능성 화합물들을 연구를 가능하게 하며 단순한 섞는 과정을 통해 이뤄질 수 있다는 것이 보고되었다.

### ■ Beyond polyimide: 열악한 환경에서 organic solvent nanofiltration(OSN)을 수행하기 위해 가교된 polybenzimidazole 막

기존의 polyimide로 이뤄진 고분자 막과 달리 화학적인 안정성을 갖는 polybenzimidazole(PBI)를 이용해서 제조된 organic solvent nanofiltration(OSN) 막이 보고되었다. asymmetric PBI 막은 지방족 화합물이나 방향족 작용기를 가진 crosslinker들을 사용하여 가교되는데, 같은 구성성분을 가진 세 개의 막을 제조하고 각각의 crosslinker를 이용해서 가교되었다. 막의 성능은 flux

와 유지현상에 대해 유기용매들과 물에서 훌륭한 재현성을 보이고, 두 막은 한계 pH 조건에서 높은 저항력을 갖는다. 막의 화학적 안정성을 측정하기 위해, 다른 종류의 산과 염기를 사용한 화학적 조건에서 테스트되었는데, 지방족화합물 crosslinker를 이용한 막은 DMF를 유기 용매로 사용했을 때 막의 성능이 유지되지 않았다. 이것은 pH 조건에서 분해가 일어나는 것보다 DMF에서 PBI의 용해 때문으로 보인다. 반면에 방향족 작용기 crosslinker를 이용한 막은 뛰어난 안정성과 높은 투과도를 나타내었고, 그 결과, 가교된 PBI를 이용하여 만든 막은 안정하고, 제약에서부터 석유화학 산업까지 응용 분야가 많아 앞으로 큰 기대를 모았다.

### ■ thin-film nanofibrous composite membranes을 기반으로 한 cellulose nanofiber의 제조

5-10 nm의 직경을 가지는 나노 규모의 셀룰로오스 섬유를 기계적 처리와 TEMPO/NaBr/NaClO 시스템을 거쳐서 목재 펄프로부터 제조했다. 셀룰로오스 나노섬유의 형태는 산화된 셀룰로오스 수성 서스펜션의 셀룰로오스 농도, pH 값 그리고 이온 강도에 영향을 받고, 5 nm 이하의 직경을 가지는 나노섬유는 셀룰로오스 서스펜션이 0.20 wt% 보다 낮을 때 얻어진다. 새로운 나노섬유 복합체 한외여과 박막은 셀룰로오스 나노섬유를 가장 위의 장벽 층으로, Polyacrylonitrile (PAN) 전자회전 골격을 중간층, Polyethylene terephthalate (PET) 부직포를 지지 기판으로 하여 만들었다. 셀룰로오스 나노섬유를 기반으로 한 나노섬유 복합체 박막의 최대 기공 크기는 molecular weight cut-off (MWCO) 방법으로 측정한 결과 55 nm 이하로 얻어졌다. 그 결과 셀룰로오스 나노섬유를 기반으로 한 나노섬유 복합체 박막의 permeate flux는 상업용 한외여과막 보다 약 5배 더 높았고, 48시간의 여과 기간 동안 더 높은 rejection ratio (>99.9%) 를 유지했다. Oil/water emulsion으로 한외여과를 했을 때, 셀룰로오스 나노섬유를 기반으로 한 나노섬유 복합체 박막의 permeate flux는 상업용 PAN10 막 보다 약 8배 더

높았다. 뿐만 아니라, 셀룰로오스 나노섬유를 기반으로 한 나노섬유 복합체 막막은 뛰어난 화학적 저항성, 높은 생 분해 저항성, 높은 하이포아염소산염 저항성을 보여주고, 차세대 복합막으로 큰 기대를 모았다.

#### ■ 이온성 액체를 포함한 polyimide/ZSM-5 zeolite composite membranes

Polyimide (PI), ionic liquid (IL), zeolite (ZSM-5)를 포함하는 새로운 복합체 막의 제조, 특징, 기체 투과 특성에 대해 zeolite의 효과에 초점을 두고 최근에 많은 연구가 진행되고 있다. 프리스탠딩 복합체 막은 solvent casting method를 이용하여 만들어지는데, IL 함량이 증가할수록 PI와 ZSM-5 사이 계면 공간이 감소함을 보인다. PI 막에 IL 과 ZSM-5를 넣어서 복합체 막의 열적 안정성을 향상시켰고, PI+ZSM-5 막의 기체 투과도는 PI 막의 기체 투과도보다 높았으나 기체 선택도는 상당량 감소한 것으로 보고되었다. 이러한 결과는 계면 사이의 defect 때문이었고, 반면에 IL의 첨가로 계면 사이의 defect가 감소되었기 때문에 PI+ZSM-5+IL 막의 CO<sub>2</sub> 선택도가 PI+ZSM-5 막보다 더 높게 나타나는 것으로 보고되었다.

#### ■ Membrane gas separation systems에 의한 CO<sub>2</sub> 분리의 Engineering evaluation

Non-valuable streams (예: 발전소의 연소 가스) 또는 valuable streams (예: 바이오가스) 처리에서 CO<sub>2</sub> 분리막에 대해서 연구가 그동안 많이 진행되어왔다. 막 시스템의 장점을 알아보기 위해 CO<sub>2</sub> 분리막 선택에 유용한 몇 가지 기준이 논의되었고, 그 결과 막 선택도 (30-50: 상업용 막, 100-500: 실험용 막)와 feed/permeate 압력비가 다양하게 고려되었다. 막 처리 흐름에서 분리 성능을 평가할 때 중요한 파라미터는 CO<sub>2</sub>의 composition과 recovery였다. 분석결과에 따르면 분리 성능은 다양한 요소(막 구성 물질의 선택도와 유속, 압력 비, CO<sub>2</sub> recovery와 composition)와 밀접한 관계를 보였다. 또한 이러한 조건 하에서 기체 분리막 기술의 작동 한계와 잠재성이 조사되었고, 여기서 CO<sub>2</sub> 분리에 활용된 “maps”는 유효하였고, 다른 기체 분리막에서 비슷한 선택도를 보이는 것으로 관찰되었다.

#### ■ Polyvinylpyrrolidone/polyethyleneimine/tetraethylenepentamine와 혼합된 열적으로 안정한 crosslinked poly(vinylalcohol) membrane을 이용한 CO<sub>2</sub> 분리

적합한 amine carrier로 도핑한 새로운 CO<sub>2</sub> 선택적인 얇은 필름 복합체 poly(vinyl alcohol) (PVA)/polyvinylpyrrolidone (PVP) blend polymer의 구조적 특성과 투과성에 대해 보고되었는데, 활성 막의 특유의 특성은 Thermo-gravimetric analysis (TGA), Differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD)에 의해 조사되었다. 활성 막의 두께, 공급압력, 온도, 이동 특성에 따른 sweep side 물 유량의 영향(CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> flux, CO<sub>2</sub> 투과도, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도)은 20% CO<sub>2</sub>와 80% N<sub>2</sub>를 포함한 혼합가스로 실험되었다. 온도, 공급압력, sweep side 물 유량은 각각 90~125 °C, 1.7~6.2 atm, 0.02~0.075 cm<sup>3</sup>/min였고, amine carrier를 포함하고 있는 선택적 밀도층은 높은 투과도와 선택도를 보였다. 활성 막의 두께 45 μm, feed side의 절대압력 2.8 atm, 온도 100°C에서 최대 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도 270과 CO<sub>2</sub>투과도 29GPU를 얻었다. amine과 혼합되어 가교된 PVA-PVP 막은 300시간 동안의 실험에서도 좋은 안정성을 나타내었기에, 차세대 CO<sub>2</sub> 분리막으로 많은 관심을 받고 있다.

#### ■ Water purification용 고성능 vertically aligned carbon nanotube membrane

나노 기술과 막 기술의 성공적인 융합에 의해 생성된 vertically aligned carbon nanotube (VA CNT) 막은 빠른 물 수송과 항균 특성 때문에 차세대 막으로 각광 받고 있다. VA CNT 막의 이전 연구들은 molecular dynamics simulation에 의해 담수화 또는 빠른 물 수송에 대한 잠재력을 보고했지만, 최근 연구에서는 최초로 VA CNT 막을 정수에 사용하여 적용 가능성을 보고하였다. VA CNT 막(평균 기공 4.8 nm)은 유속, 제거 성능, 막의 생물부착 성향에 대해 상업적인 한외여과 막과 비교하여 평가되었는데, VA CNT 막은 물 유속이 UF막보다 약 3배 정도 높았고, 물 수송(water transport)은 기존의 no-slip flow보다 약 70,000배 빨랐다. 다른 용매에서는 점도가 높아지면서 투과 유속이 감소되지만

가장 친수성 용매인 물에서는 독특하게 높은 유속이 관찰되었다. MWCO 측정에 의해 조사된 VA CNT 막의 제거 특성은 상업적인 UF 막과 비슷했고, VA CNT 막이 약 15% 더 낮은 투과 유속 감소와 더 나은 생물부착 저항을 보였을 뿐만 아니라, 상업화된 UF 막보다 2 log 적은 박테리아 부착을 보였다. 게다가 VA CNT 막은 정수과정에서 antifouling 특성에 대해서도 높은 가능성이 보고되었다.

■ plasma-polymerized phosphonic acid를 기반으로 한 연료전지용 membrane

연료전지의 경쟁시장에서 80-150°C에서 작동하는 양성자 교환 막 연료전지는 매우 유망한 분야로 많은 관심을 받고 있다. 이와 같은 기술 출현의 주요 장애물 중 하나는 80°C 이상에서 높은 안정성과 전도성으로 특징지어진 phosphonic acid를 기반으로 한 막의 개발이다. 최근 연구에서는 단일 전구체로 dimethyl allylphosphonate를 사용하여 phosphonic acid groups을 가진 플라즈마 고분자를 성공적으로 제조하는데 성공하였다. 플라즈마 고분자의 구조와 수송 특성은 플라즈마 방전전력과 연관성이 있었고, 최적화된 플라즈마 조건에서, 플라즈마 필름은 150°C까지 열적으로 안정하다는 것이 보고되었다. 이 기술은 현재까지 보고된 기술 중에서 가장 높은 proton conductivity를 보여주고 있기에 앞으로 상업화를 앞당기는 초석이 될 것으로 기대를 모으고 있다.

■ Proton exchange membrane 연료전지에 사용하기 위한 sulfonated poly(arylene sulfone) multi-block copolymers

설폰화된 친수성 poly(arylene sulfone) 블록과 소수성의 poly(arylene ether sulfone) 블록으로 구성된 방향족 다중 블록 공중합체(sPAS-A/Bs)가 최근에 보고되었다. 설폰화된 poly(arylene sulfone) 블록은 높은 체인의 강도, 강한 산성과 설폰화 탈반응에 대한 저항 때문에 친수성 부분으로 선택되었고, sPAS-A/B 막은 친수성 nanophase domains과 잘 연결되었고, 열적안정성과 산화안정성이 증가한다는 것이 보고되었다. 80°C와 50% 상대습도(RH)에서, sPAS-A/B 막은 Na<sup>+</sup>ion 212와 parent sPTS-A/B 막의 수치를 웃도는 0.028 S/cm의 높은 이온전도도를 보였고, sPTS-A/B 막은 낮은 습도

(@ 0.6 V, 70 °C, 50% RH)에서 826 mA/cm<sup>2</sup>의 높은 전지 성능을 보이고, open circuit voltage hold test (80 °C, 10% RH)에서 1,200시간이 넘는 뛰어난 내구성이 보고되었다. 이는 우수한 운송능력과 안정성 때문이고, 결과적으로 sPAS-A/B 막은 Proton exchange membrane 연료 전지의 상업적 요구를 충족시키기에 충분한 잠재력을 보유하는 것으로 보고되었다.

■ Mesoporous Fe(BTC)를 포함한 mixed-matrix polymer membranes의 분리 성능

최근에 무기 입자로 채워진 Mixed-matrix membranes (MMMs)을 이용한 고분자 분리막의 가스 분리 성능을 개선하기 위한 방법이 보고되었다. Matrimids<sup>®</sup>-PI matrix에 다공성 metal organic framework (MOF) Fe(BTC)를 함유한 MMMs는 감소된 열적 성능저하를 보여주지만, Fe(BTC) 로딩이 증가함에 따라 막의 밀도와 유리 전이가 증가함을 보여주었다. 또한, 이산화탄소의 투과도와 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 선택도의 개선이 나타났는데, 구체적으로 고압에서 본래 Matrimids<sup>®</sup>-PI 막은 일반적인 가소화 작용을 보이지만, MOF 로딩이 가스 운반 특성을 증가시킬수록 가소화 경향의 감소가 보고되었다. MOF를 함유한 막의 향상된 성능은 가소화를 억제할 수 있는 Fe(BTC) 입자에 의한 흡착 용량과 체인 강도의 강한 증가에 기인하였다. 혼합기체의 공급압력이 40 bar일 때, 30 wt% MOF를 함유한 MMMs는 본래 Matrimids<sup>®</sup>-PI 막과 비교했을 때, 본래 고분자 분리막보다 약 30% 높은 투과도를 나타낼 뿐만 아니라, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 선택도는 62% 증가하는 것으로 보고되었다.

■ Physical solvents에 기반한 gas-liquid separation processes

막 접촉기는 1980년대부터 주목을 받아왔고, 이미 다른 산업 분야에 사용되고 있다. 이 부분에 대한 방대한 양의 연구가 보고되었으나, non-aqueous physical solvents에 기반을 둔 기체-액체 과정의 막 접촉기의 잠재력은 기본적으로 조사되지 않았었다. 최근에 초고투과성과 기계적인 저항 고분자에 기반을 둔 조밀한 막이 높은 성능을 제공할 수 있음을 보여주었고, 에너지 효율 측면에서 상당한 개선이 재생 공정에 대해 이론적으로 달성 가능하다는 것이 보고되었다.