

올레핀/파라핀 분리용 AgNO₃ 전구체를 활용한 poly(ethylene oxide)/ Ag nanoparticles/*p*-benzoquinone 복합체 분리막 제조

김민수* · 강상욱*,**,*†

상명대학교 화학과, *상명대학교 화학에너지공학과
(2018년 7월 25일 접수, 2018년 8월 23일 수정, 2018년 8월 24일 채택)

Fabrication of Poly(ethylene oxide)/Ag Nanoparticles/*p*-benzoquinone Composite Membrane Using AgNO₃ Precursor for Olefin/Paraffin Separation

Minsu kim* and Sang Wook Kang*,**,*†

Department of Chemistry, Sangmyung University, Seoul 03016, Republic of Korea

*Department of Chemistry and Energy Engineering, Sangmyung University, Seoul 03016, Republic of Korea

(Received July 25, 2018, Revised August 23, 2018, Accepted August 24, 2018)

요약: 올레핀/파라핀 분리를 위해 poly(ethylene oxide)(PEO)/Ag nanoparticles (AgNPs)(전구체: AgBF₄)/*p*-benzoquinone (*p*-BQ) 복합막이 제조되었으며, 이 복합체 분리막의 성능은 100시간까지 선택도 10과 투과도 15 GPU로 유지되는 것이 관찰되었다. 분리막의 성능이 100시간까지 유지할 수 있었던 이유는 *p*-BQ의 첨가로 인해 Ag ion이 안정적으로 Ag nanoparticles로 형성될 수 있었을 뿐더러 전자수용체인 *p*-BQ으로 인해 표면이 부분 양극성화 되어 올레핀 운반체로서 역할을 성공적으로 수행한 결과라 생각되었다. 본 연구에서는 Ag nanoparticles의 전구체로 사용된 AgBF₄의 가격이 고가이기 때문에 가격 측면에서 유리한 AgNO₃ Ag nanoparticles의 전구체로 사용하여 실험을 진행하였다. 그 결과로서 AgNO₃의 경우에는 앞선 AgBF₄과는 다르게 안정적으로 은 나노입자가 형성되지 못하고 이로 인하여 좋은 성능을 내지 못하는 것으로 분석되었다.

Abstract: Poly (ethylene oxide) (PEO)/Ag nanoparticles (AgNPs)(precursor : AgBF₄)/*p*-benzoquinone (*p*-BQ) composite membrane was prepared for olefin/paraffin separation. As a result, the performance of composite membrane was observed to be maintained at selectivity of 10 and permeance of 15 GPU up to 100 hours. The performance of the membrane was maintained for 100 hours was attributable to that Ag ions could be converted into stable Ag NPs by addition of *p*-BQ. Furthermore, the surface was partially polarized by the electron acceptor *p*-BQ, resulting in the formation of olefin carrier. In this study, since the cost of AgBF₄ used as a precursor of Ag NPs was relatively higher, AgNO₃ was utilized. As a result, it was confirmed that AgNO₃ couldn't show the stable formation of nanoparticle, resulting in the poor separation performance.

Keywords: olefin, facilitated transport, PEO, Ag nanoparticles, precursor

1. 서론

나노입자, 나노복합체 및 나노 구조를 갖는 물질은 크기 관련 광학, 전기, 기계 및 운송 특성 때문에 최근 널리 각광을 받고 있다[1-2]. 이러한 독특한 물리적, 화학적 성질과 넓은 표면적은 촉매, 약물 전달, 센서, 포

토닉스와 같은 여러 분야에서 광범위하게 적용될 수 있다[3-4]. 특히, 나노입자는 가스 분리를 위한 폴리머 매트릭스 분리막의 플럭스를 증가시키는 데 성공적으로 활용되어왔다[5-6].

한편, 대부분의 올레핀은 예전부터 증류 크래킹으로 제조가 되고 있다[7-9]. 하지만 이러한 제조 방법은 에너지 및 공간 측면에서 효율이 높지 못하는 것으로 알

†Corresponding author(e-mail: swkang@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-7211-4064>)

려져 있기 때문에 이를 분리하기 위한 고효율적인 방법들이 널리 연구되고 있다[10-12]. 다른 방법으로는 극저온 증류법이 있으나 이 또한 많은 시간과 많은 비용이 필요하기 때문에 최근에는 축진수송 분리막 기술이 비효율적인 분리 방법을 대체할 수 있는 기술로 각광을 받고 있다[13-15]. 축진수송의 특징은 기존의 분리막과는 다르게 선택도와 투과도가 특정한 운반체에 의해서 동시에 증가할 수 있다고 알려져 있다[9-12].

특히, AgClO_4 , AgBF_4 와 같은 은 염들과 poly(ethylene oxide)(PEO), poly(dimethyl siloxane)(PDMS), poly(2-ethyl-2-oxazoline)(POZ), poly(N-vinyl pyrrolidone)(PVP)와 같은 고분자를 포함하는 축진 수송 분리막은 올레핀/파라핀 혼합물 분리를 할 때 우수한 분리 성능을 보여준다고 보고되었다[16-18].

하지만 이러한 은 염들을 사용하는 분리막의 경우 시간이 지남에 따라 은이온 염들이 환원이 되면서 성능이 감소한다는 단점이 발견되었다[19]. 따라서 기존 연구에서는 장시간 안정적인 성능을 유지하기 위해 AgBF_4 를 환원시킨 은 나노입자에 전자수용체 *p*-benzoquinone (*p*-BQ)를 PEO 복합막에 첨가하는 연구가 진행되었다[20]. 은 나노입자와 *p*-BQ의 상호작용으로 인해 은 나노입자 표면이 양극성화 되어 olefin carrier로서 활성이 높아지고 균일한 크기의 은 나노입자의 형성으로 인해 성능이 증가하는 것으로 보고되었다[20].

이번 연구에서 우리 연구팀은 분리막의 상업화를 위해 전구체로서 상대적으로 가격이 비싼 AgBF_4 를 대신하여 AgNO_3 를 사용해 AgNO_3 를 환원시킨 은 나노입자도 앞선 연구 결과와 같이 olefin carrier로서 활용 가능 여부를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료 및 시약

실험에 사용한 고분자는 poly(ethylene oxide) (PEO, Mw 600,000)이고, silver tetrafluoroborate (AgBF_4 , 98%)와 silver nitrate (AgNO_3 , 98%), *p*-benzoquinone (*p*-BQ) 모두 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다. 고분자 분리막을 만들기 위해 polysulfone (Toray Chemical Korea Inc.) 지지체를 사용하였으며, 구입한 시약들은 모두 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 분리막 제조

PEO 고분자를 3 wt%의 비율로 EtOH용매에 첨가하여 제조한 3 wt% PEO 용액에 PEO/ AgNO_3 1 : 0.4 mole ratio로서 AgNO_3 를 용액에 첨가하였다. 그 용액을 60°C에서 30분간 교반과정을 통해, 은 나노입자를 형성시켜 준 후 *p*-BQ를 첨가하였다. 추가적으로 첨가제로는 NaBF_4 를 첨가하였다. 마지막 단계로서 용액을 RK Control Coater (Model 202, Control Coater RK Print-Coat Instruments Ltd., UK)을 사용하여 다공성 polysulfone 지지체(Toray chemical, Inc, Korea)에 코팅시켰다. 코팅된 막은 24시간 동안 진공오븐에서 실온으로 건조시켰다.

2.3. 기체 투과 실험

프로판과 프로필렌(50 : 50 vol%)의 가스 혼합물을 PEO/AgNPs (전구체 : AgNO_3)/*p*-BQ이 코팅된 polysulfone막에 투과시켰다. 가스 혼합물의 flow는 각각 mass flow meter (MFM)와 mass flow controller (MFC)을 사용하여 확인하고 조절하였다. Gas chromatography (GC)를 사용하여 선택도를 측정하였고, bubble flow meter를 사용하여 투과도를 측정하였다. 가스 투과도의 단위는 GPU (1 GPU = $1 \times 10^{-6} \text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \text{s cmHg})$)로 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

Table 1. Mixed Gas (Propylene/Propane) Permeance and Selectivities of the PEO/AgNPs (precursor : AgBF_4)/*p*-BQ and PEO/AgNPs (precursor : AgNO_3)/*p*-BQ Composite Membranes

	Selectivity	Permeance (GPU)
PEO/AgNPs (precursor : AgBF_4)/ <i>p</i> -BQ 1 : 0.4 : 0.005	10	15
PEO/AgNPs (precursor : AgNO_3)/ <i>p</i> -BQ 1 : 0.4 : 0.005	1	17.3

3.1. 프로필렌/프로판 혼합 가스에 대한 분리막의 성능

Table 1은 프로필렌/프로판 혼합 가스에 대한 분리막의 투과도와 선택도의 성능을 보여준다. AgBF_4 를 사용해 AgNPs 형성시킨 막의 경우 100시간까지 선택도 10 투과도 15 GPU의 성능이 유지되는 것을 확인하였다[20]. 하지만 AgNO_3 로 AgNPs를 형성시켜 제조한 막의

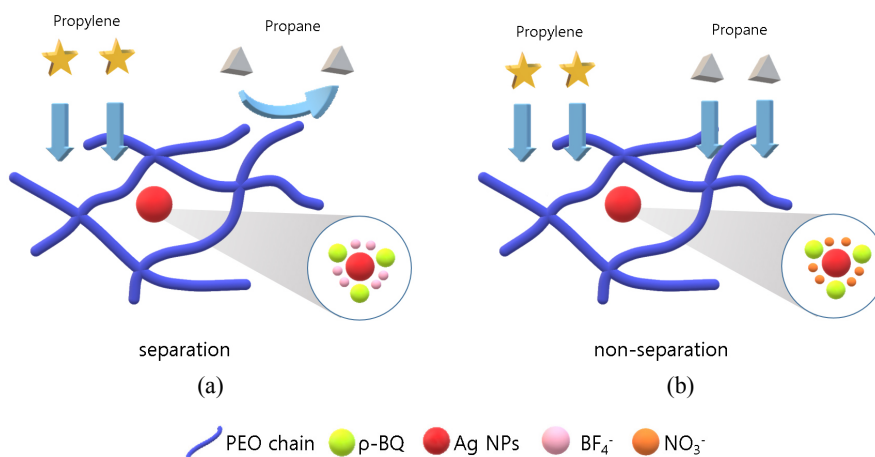


Fig. 1. Schematic illustration for formation of Ag NPs in (a) PEO/AgNPs (precursor : AgBF_4)/*p*-BQ and (b) PEO/AgNPs (precursor : AgNO_3)/*p*-BQ composite.

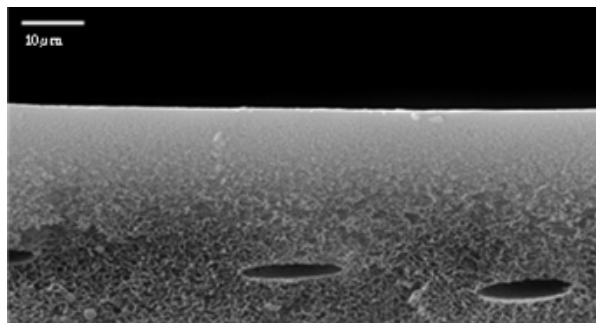


Fig. 2. Scanning Electron Microscopy (SEM) image of neat polysulfone support.

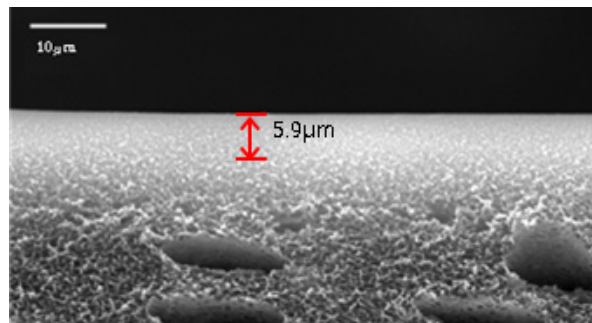


Fig. 3. Scanning Electron Microscopy (SEM) image of PEO/AgNPs (precursor : AgNO_3)/*p*-BQ membrane coated on polysulfone support.

경우 선택도 1로서 기체 분리성능을 나타내지 못하였다. Fig. 1은 두 분리막 (a) PEO/AgNPs (precursor : AgBF_4)/*p*-BQ와 (b) PEO/AgNPs (precursor : AgNO_3)/*p*-BQ 모식도를 나타낸다. PEO/AgNPs (precursor : AgBF_4)/*p*-BQ 분리막의 경우 은 나노입자가 형성될 때 주변에 BF_4^- 이 존재하는 반면에 PEO/AgNPs (precursor : AgNO_3)/*p*-BQ 분리막의 경우 주변에 NO_3^- 이 존재하게 되는 것으로 생각되었다.

3.2. 분리막의 선택층 분석

Fig. 2에 보여지는 SEM image는 neat polysulfone 지지체의 구조를 나타내고, Fig. 3는 PEO/AgNPs (precursor : AgNO_3)/*p*-BQ가 코팅된 polysulfone 지지체 막을 나타낸다. 선택성을 보이는 active layer의 두께는 약 $5.9 \mu\text{m}$ 로 확인되었으며, 용액은 균일하게 고분자 지지체의 표면 위에 균일하게 코팅된 것으로 관찰되었다.

3.3. 올레핀 분리성능에 미치는 BF_4^- 효과

PEO/AgNPs (precursor : AgBF_4)/*p*-BQ 분리막의 경우 은 나노입자가 형성될 때 주변에 BF_4^- 음이 존재하는 반면에 PEO/AgNPs (precursor : AgNO_3)/*p*-BQ 분리막의 경우 주변에 NO_3^- 이 존재하게 된다. 따라서 AgNO_3 를 통해 AgNPs를 형성시켜줄 때 주변에 BF_4^- 이 AgNPs를 올레핀 운반체로서의 수행할 수 있게 해주는 인자인지 여부를 밝히기 위해 PEO/AgNPs (precursor : AgNO_3)/*p*-BQ 시스템에 NaBF_4 를 통해 BF_4^- 을 첨가해주었다. 하지만 Fig. 4에 나타난 것과 같이 기존 NaBF_4 를 넣어주지 않은 시스템과 성능 변화가 없었으며 추가된 BF_4^- 이 AgNPs를 올레핀 운반체로서의 수행할 수 있게 해주는 인자가 아닌 것으로 생각되었다. 그 이유는 AgNPs 표면을 둘러싸고 있는 NO_3^- 로 인해 추가된 BF_4^- 가 AgNPs 표면에 붙지 못하는 것으로 판단되었다.

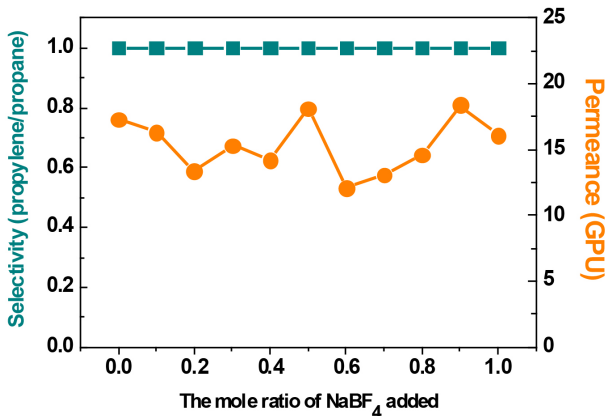


Fig. 4. Mixed gas (propylene/propane) permeance and selectivities of PEO/AgNPs (precursor : AgNO₃)/*p*-BQ composite membranes with addition of BF₄⁻ ions.

3.4. TGA (Thermogravimetric analysis) 분석

Thermogravimetric analysis (TGA)는 순수한 PEO, PEO/AgNPs (precursor: AgBF₄)/*p*-BQ, PEO/AgNPs (precursor: AgNO₃)/*p*-BQ 복합체가 측정되었다. Fig. 5는 고분자의 상온에서 700°C까지의 무게 손실을 나타냈다. 순수한 PEO 그래프의 경우 420°C에서 무게 손실이 관찰되었다. 그에 반해 AgBF₄를 전구체로 사용하는 복합막은 240°C에서 무게손실이 발생하였다. 이는 AgBF₄ 전구체에 의해 생성된 은 나노입자가 고분자 사슬 사이에 생성됨에 따라 사슬간의 약화된 상호작용의 결과로 분석되었다. AgNO₃를 전구체로 사용한 복합막의 경우, 180°C에서 무게손실이 발생했으며 AgBF₄를 전구체로 사용하는 복합막보다 열적 안정도가 감소된 것으로 관찰되었다. 이는 AgNO₃를 전구체로 사용한 은 나노입자의 경우 AgBF₄를 전구체를 사용한 은 나노입자와 달리 안정화 되지 못하여 균일하지 못한 크기로 서로 뭉쳐 고분자 내의 interfacial defect를 증가시킴으로써 열적 안정도를 더 감소시키는 것으로 확인이 되었다. 이러한 현상은 AgNO₃를 전구체로 사용한 복합막에서 올레핀 분리성능이 보이지 않는 중요한 이유로 작용하는 것으로 분석되었다.

4. 결 론

기존의 AgBF₄를 전구체로 사용한 PEO/AgNPs/*p*-BQ 복합막의 성능에 착안하여, 상업성을 높이기 위해 가격이 상대적으로 저렴한 AgNO₃를 은 나노입자 전구체로

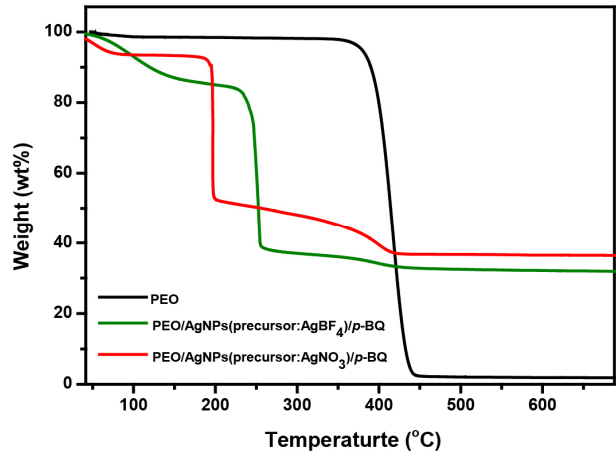


Fig. 5. TGA graph of neat PEO, 1/0.4/0.005 PEO/AgNPs (precursor : AgBF₄)/*p*-BQ and 1/0.4/0.005 PEO/AgNPs (precursor : AgNO₃)/*p*-BQ composites.

사용해 실험을 진행하였다. 하지만 PEO/AgNPs (precursor: AgNO₃)/*p*-BQ 분리막의 성능에서 선택적인 분리성능이 나타나지 않았다. 기존 PEO/AgNPs (precursor: AgBF₄)/*p*-BQ 시스템의 성능의 원인을 BF의 존재라고 판단하고 NaBF를 통해 BF를 첨가했지만, AgNPs의 표면을 양극성화하는데 실패하였으며, 결과적으로 분리성능은 확인되지 않았다. 이러한 현상은 이미 존재하고 있는 NO₃가 AgNPs 표면을 감싸고 있기 때문에 BF가 NPs 표면에 붙지 못하는 것으로 생각 되었다. TGA분석으로 고분자와 AgNPs 사이의 coordination 특징을 살펴보았다. AgBF₄를 전구체로 사용하는 복합막의 경우 순수한 PEO보다 열적 안정도가 감소하는 것으로 확인이 되었으며, 이는 고분자 사슬 사이에 생성된 은 나노입자로 인한 고분자 내 사슬간 약화된 상호작용 때문인 것으로 생각되었다. 반면, AgNO₃를 전구체를 사용하는 복합막의 경우 생성된 은 나노입자가 안정화 되지 못한 채 균일하게 분산되지 않는 것으로 분석되었다. 이러한 결과로부터 AgNPs를 형성할 때 은 전구체의 음이온이 올레핀 기체분리 성능에 있어서 매우 중요한 인자라는 결론을 도출하였다.

감 사

본 연구는 2017년도 상명대학교 교내연구비를 지원 받아 수행하였음.

Reference

- H. J. Shin, R. Ryoo, Z. Liu, and O. Terasaki, "Template synthesis of asymmetrically mesostructured platinum networks", *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1246 (2001).
- M.-C. Daniel and D. Astruc, "Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology", *Chem. Rev.*, **104**, 293 (2004).
- Y. Sun and Y. Xia, "Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles", *Science*, **298**, 2176 (2002).
- A. J. Haes and R. P. Van Duyne, "A nanoscale optical biosensor: Sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10596 (2002).
- N. R. Jana, T. K. Sau, and T. Pal, "Growing small silver particle as redox catalyst", *J. Phys. Chem. B*, **103**, 115 (1999).
- A. Tao, F. Kim, C. Hess, J. Goldberger, R. He, Y. Sun, Y. Xia, and P. Yang, "Langmuir-blodgett silver nanowire monolayers for molecular sensing using surface-enhanced raman spectroscopy", *Nano Lett.*, **3**, 1229 (2003).
- D. E. Gottschlich and D. L. Roberts, "Energy minimization of separation processes using conventional/membrane hybrid systems", *DOE Report No. DE-AC-07-76ID01570* (1990).
- I. Pinnau and L. G. Toy, "Solid polymer electrolyte composite membranes for olefin/paraffin separation, Journal of Membrane Science", *J. Membr. Sci.*, **184**, 39 (2001).
- J. Padin, R. T. Yang, and C. L. Munson, "New sorbents for olefin-paraffin separations and olefin purification for C4 hydrocarbons, C. L. munson", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3614 (1999).
- W. Hu and A. J. Tanioka, "Multilayer diffusion behavior and the swelling effect of 1-butene and propylene in dry AgNO₃-doped perfluorocarbon type ion-exchange membranes", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4629 (2001).
- K. Adachi, W. Hu, H. Matsumoto, K. Ito, and A. Tanioka, "Permeation of n-butane, 1-butane and 1,3-butadiene through anhydrated Ag⁺-doped perfluorocarbon ion-exchange membranes", *Polymer*, **39**, 2315 (1998).
- W. Hu, A. Tanioka, T. Imase, S. Kawauchi, H. Wang, and Y. J. Suma, "Sorption behavior of 1-butene in perfluorocarbon type ion-exchange membranes doped with various silver salts", *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4867 (2000).
- C. H. Park, J. H. Lee, M. S. Park, and J. H. Kim, "Facilitated transport: Basic concepts and applications to gas separation membranes", *Membr. J.*, **27**, 205-215 (2017).
- S. J. Kim, J. P. Jung, D. J. Kim, and J. H. Kim, "Effect of mesoporous TiO₂ in facilitated olefin transport membranes containing Ag nanoparticles", *Membr. J.*, **25**, 398-405 (2015).
- C. Y. Park, S. H. Han, J. H. Kim, and Y. T. Lee, "Simulation of separation properties of propylene/propane in silver nanoparticle containing facilitated transport membrane", *Membr. J.*, **24**, 409-415 (2014).
- Y. Yoon, J. Won, and Y. S. Kang, "Polymer electrolyte membranes containing silver ion for facilitated olefin transport", *Macromolecules*, **33**, 3185 (2000).
- H. S. Kim, J. H. Ryu, H. Kim, B. S. Ahn, and Y. S. Kang, "Reversible olefin complexation by silver ions in dry poly(vinyl methyl ketone) membrane and its application to olefin/paraffin separations", *Chem. Commun.*, 1261 (2000).
- S. Sunderrajan, B. D. Freeman, C. K. Hall, and I. Pinnau, "Propane and propylene sorption in solid polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and silver salts", *J. Membr. Sci.*, **181**, 1 (2001).
- Z. Zhang, B. Zhao, and L. Hu, "PVP protective mechanism of ultrafine silver powder synthesized by chemical reduction processes", *J. Solid State Chem.*, **121**, 105 (1996).
- 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).