



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0047897
(43) 공개일자 2015년05월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/26 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0127952

(22) 출원일자 2013년10월25일

심사청구일자 2013년10월25일

(71) 출원인

한국과학기술연구원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

(72) 발명자

이종석

서울 서초구 서초중앙로 220, 1동 1003호 (반포동, 서초한양아파트)

백경열

서울 성북구 화랑로14길 5, A동 204호 (하월곡동, KIST과학자아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영철, 김 순 영

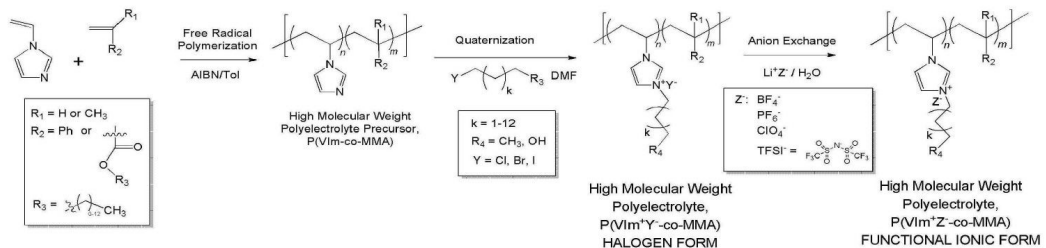
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 고분자전해질 기반 중공사흡착제 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고분자량의 공중합체에 이온성 물질이 균일하게 결합된 고분자 전해질을 제조하고 이를 중공사 흡착제로 응용함으로써 이산화탄소를 포함한 친전자성물질의 흡착능을 향상시킴과 함께 점도 증가에 의해 흡착속도가 느려지는 종래 기술의 문제점을 해결할 수 있는 고분자전해질 기반 중공사흡착제 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 고분자 전해질 기반 중공사흡착제는 초염기가 고정된 고분자전해질을 포함하여 구성되며, 상기 고분자전해질은 이온성 물질이 결합된 공중합체이며, 상기 이온성 물질은 리튬염의 음이온을 구비한 이미다졸리움을 포함하며, 상기 이온성 물질과 초염기의 탈양성자화반응에 의해 생성되는 탈양성자화 위치에 친전자성물질의 흡착이 가능한 것을 특징으로 한다.

대표도



(72) 발명자

알버트 이성수

서울 성북구 화랑로14길 5, 과학기술연구원 (하월곡동)

이상협

경기 군포시 고산로677번길 12, 1316동 201호 (산본동, 동백우성아파트)

이기봉

서울 성북구 북악산로 844, 110동 1203호 (돈암동, 돈암이수브라운스톤아파트)

이정현

서울 동대문구 장안벚꽃로 107, 102동 202호 (장안동, 장안현대홈타운)

박성환

서울 성북구 화랑로14길 5, 과학기술연구원 T동 103호 (하월곡동)

홍석민

서울 성북구 안암로9가길 54, 405호 (안암동5가)

권호진

서울 성북구 화랑로14길 5, 과학기술연구원 T동 103호 (하월곡동)

황승상

서울 노원구 노원로18길 19, 211동 503호 (하계동, 하계2차현대아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

초염기가 고정된 고분자전해질을 포함하여 구성되며,
 상기 고분자전해질은 이온성 물질이 결합된 공중합체이며,
 상기 이온성 물질은 리튬염의 음이온을 구비한 이미다졸리움을 포함하며,
 상기 이온성 물질과 초염기의 탈양성자화반응에 의해 생성되는 탈양성자화 위치에 친전자성물질의 흡착이 가능한 것을 특징으로 하는 고분자전해질 기반 중공사흡착제.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 리튬염의 음이온을 구비한 이미다졸리움에 알킬체인이 연결되며, 상기 알킬체인의 말단은 메틸기(-CH₃) 또는 하이드록실기(-OH)인 것을 특징으로 하는 고분자전해질 기반 중공사흡착제.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 알킬체인의 말단이 메틸기(-CH₃)인 경우, 탈양성자화반응은 이미다졸리움의 C-2 위치에서 발생되며, 친전자성물질은 탈양성자화 위치인 C-2 위치에 흡착되는 것을 특징으로 하는 고분자전해질 기반 중공사흡착제.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 상기 알킬체인의 말단이 하이드록실기(-OH)인 경우, 하이드록실기(-OH)의 수소(H)가 탈양성자화되며, 친전자성물질은 수소(H)가 탈착된 위치에 흡착되는 것을 특징으로 하는 고분자전해질 기반 중공사흡착제.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 고분자전해질은 중공사 형태를 이루며, 상기 초염기는 중공사 표면에 구비되는 것을 특징으로 하는 고분자전해질 기반 중공사흡착제.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 중공사의 내부에 고온 또는 저온의 물질이 이동 가능한 빈 공간이 구비되는 것을 특징으로 하는 고분자전해질 기반 중공사흡착제.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 리튬염의 음이온은 BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, TfsI⁻ 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고분자전해질 기반 중공사흡착제.

청구항 8

이미다졸과 공단량체를 반응시켜 이미다졸 공중합체를 형성하는 단계;
이미다졸 공중합체와 알킬할라이드의 4기화반응을 통해 할로겐 음이온을 구비한 이미다졸리움을 형성하는 단계;
이미다졸리움과 리튬염을 반응시켜, 이미다졸리움의 할로겐 음이온을 리튬염의 음이온과 교환하여 이온성 물질을 형성하는 단계; 및
이온성 물질이 결합된 공중합체(이하, 고분자전해질이라 함)에 초염기를 고정시키는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 고분자전해질 기반 중공사흡착제 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 이온성 물질을 형성 후, 고분자전해질을 중공사 형태로 가공한 다음, 중공사 형태의 고분자전해질에 초염기를 고정시키는 것을 특징으로 하는 고분자전해질 기반 중공사흡착제 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 고분자전해질에 초염기를 고정시키는 단계는,
초염기와 비용매의 혼합용액에 고분자전해질을 담가 초염기를 고분자전해질에 고정시키는 것을 특징으로 하는 고분자전해질 기반 중공사흡착제 제조방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서, 상기 이미다졸과 공단량체는 3 : 7 ~ 6 : 4의 중량비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 고분자전해질 기반 중공사흡착제 제조방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서, 상기 이미다졸은 1-비닐 이미다졸(1-vinyl imidazole)인 것을 특징으로 하는 고분자전해질 기반 중공사흡착제 제조방법.

청구항 13

제 8 항에 있어서, 상기 공단량체는 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate), n-부틸아크릴레이트(n-butyl acrylate), 스타이렌(styrene), 비닐단량체(vinyl monomer) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고분자전해질 기반 중공사흡착제 제조방법.

청구항 14

제 8 항에 있어서, 상기 알킬할라이드의 알킬체인은 부틸(butyl) 또는 도데실(dodecyl)인 것을 특징으로 하는 고분자전해질 기반 중공사흡착제 제조방법.

청구항 15

제 8 항에 있어서, 상기 알킬할라이드의 말단(-R)은 메틸기(-CH₃) 또는 하이드록실기(-OH)인 것을 특징으로 하는 고분자전해질 기반 중공사흡착제 제조방법.

청구항 16

제 8 항에 있어서, 상기 리튬염의 음이온은 BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , TfSI^- 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 기반 중공사흡착제 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 고분자전해질 기반 중공사흡착제 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 고분자량의 공중합체에 이온성 물질이 균일하게 결합된 고분자 전해질을 제조하고 이를 중공사 흡착제로 응용함으로써 이산화탄소를 포함한 친전자성물질의 흡착능을 향상시킴과 함께 점도 증가에 의해 흡착속도가 느려지는 종래 기술의 문제점을 해결할 수 있는 고분자전해질 기반 중공사흡착제 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다양한 산업설비를 통해 이산화탄소가 배출되고 이산화탄소가 기후에 미치는 영향이 커짐에 따라, 이산화탄소를 포집하는 기술(carbon capture and storage)의 중요성이 커지고 있다.

[0003] 현재까지 제시된 이산화탄소 포집기술로는 아민 수용액(amine solvent)을 이용하는 방법, 순산소 연소법(oxy-fuel combustion), 가스화 복합발전(IGCC, integrated gasification combined cycle) 등이 있다. 이 중, 아민 수용액을 이용하여 이산화탄소를 포집하는 기술은 이산화탄소/질소 선택도 및 반응성이 우수하고, 수분이 존재하는 환경에서도 사용 가능하다는 점과 비교적 저렴한 비용이 소요된다는 점에서 가장 상용화에 가까운 기술로 평가되고 있다. 그러나, 아민 수용액을 이용한 방법은 용매의 손실, 장치의 부식, 특히 재생에 많은 에너지가 요구된다는 점에서 문제점이 있다.

[0004] 이에 대한 대안으로, 고체 흡착제의 일종인 금속유기구조체(MOF, metal organic framework)나 분리막에 기반한 이산화탄소 분리기술, 액체 흡수제 같은 이온성 액체(TSILs, task-specific ionic liquids)가 제시되었고 이에 대한 활발한 연구가 진행 중이다. 이러한 연구 중, 이온성 액체는 비휘발성, 높은 열적 안정성, 개질의 용이성 등의 특성을 갖고 있어, 개질을 통해서 이산화탄소 흡착능을 증진시킴과 동시에 재생시 요구되는 에너지를 절감하는 효과를 볼 수 있을 것으로 예상된다.

[0005] 데이비스 등(Davis, J. H.; Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I., CO₂ capture by a task-specific ionic liquid. *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124 (6), 926-927.)은 1몰의 TSILs당 0.5몰의 이산화탄소를 결합하는 아민기가 공유결합된 TSILs를 개발하였으며, 이러한 연구를 통해 높은 이산화탄소 흡수능과 빠른 흡수속도를 동시에 갖는 TSILs에 대한 가능성이 확인되었다. 또한, 브레넥 등(Gurkan, B. E.; de la Fuente, J. C.; Mindrup, E. M.; Ficke, L. E.; Goodrich, B. F.; Price, E. A.; Schneider, W. F.; Brennecke, J. F., Equimolar CO₂ Absorption by Anion-Functionalized Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132 (7), 2116-+)은 낮은 이산화탄소 조성에서 등몰의 이산화탄소를 흡수할 수 있는 아미노산 기반의 이온성 액체를 제안하였다. 다른 한편, 다이 등((a) Wang, C. M.; Luo, H. M.; Luo, X. Y.; Li, H. R.; Dai, S., Equimolar CO(2) capture by imidazolium-based ionic liquids and superbases systems. *Green Chemistry* 2010, 12 (11), 2019-2023; (b) Wang, C. M.; Mahurin, S. M.; Luo, H. M.; Baker, G. A.; Li, H. R.; Dai, S., Reversible and robust CO(2) capture by equimolar task-specific ionic liquid-superbase mixtures. *Green Chemistry* 2010, 12 (5), 870-874.)은 이온성 액체와 초염기를 사용하여 가역적으로 이산화탄소를 흡수하는 혼합물(이하, IL-superbase)을 개발하였다.

[0006] 이러한 IL-superbase 시스템은 빠른 흡수속도를 가지며, 작용기에 따라 90~120℃ 범위 내의 탈착온도를 갖는다. IL-superbase 시스템은 연소 후 발생하는 이산화탄소에 대한 효과적인 포집기술임에도 불구하고 실제 공정에 적용하기에는 큰 단점을 갖고 있다. 이온성 액체는 이산화탄소와 반응하게 되면 점도가 급격히 증가하며 결국 이산화탄소의 흡착속도가 느려지는 특성을 갖고 있기 때문이다(D'Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R., Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angewandte Chemie-International Edition* 2010,

49 (35), 6058-6082.).

[0007]

코로스 등(Lively, R. P.; Chance, R. R.; Kelley, B. T.; Deckman, H. W.; Drese, J. H.; Jones, C. W.; Koros, W. J., Hollow Fiber Adsorbents for CO(2) Removal from Flue Gas. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009, 48 (15), 7314-7324.)은 셀룰로즈 아세테이트(cellulose acetate)에 제올라이트(zeolite 13x)를 첨가한 중공사 기반 흡착제를 개발하였다. 중공사 기반의 고체 흡착기술은 여타의 이산화탄소 포집기술에 비해 열 통합(heat integration)이 가능하여 이산화탄소 포집 비용을 크게 절감할 수 있을 것으로 예상된다. 중공사의 얇은 기공벽은 빠른 물질전달속도를 유도하고 다공성의 중공사 흡착제는 반응기 내의 압력 강하를 최소화할 수 있다. 그러나, 친수성의 흡착제가 첨가된 셀룰로즈 아세테이트/제올라이트 기반의 중공사는 수분이 많이 존재하는 실제 환경에서는 낮은 효율을 보인다.

[0008]

한편, 코로스 등(Lee, J. S.; Hillesheim, P. C.; Huang, D. K.; Lively, R. P.; Oh, K. H.; Dai, S.; Koros, W. J., Hollow fiber-supported designer ionic liquid sponges for post-combustion CO2 scrubbing. *Polymer* 2012, 53 (25), 5806-5815.)은 폴리아미드이미드(PAI, polyamideimide) 기반의 중공사 기공에 이온성 액체 흡수제를 채우는 방법 대신에, 다공성 네트워크 내에서 상호연결된 고분자 체인(interconnected cell wall)에 IL-superbase의 이원혼합물을 물리적으로 흡수시켜 TSILs의 점도 문제를 해결하려고 시도하였다. 확산특성길이(diffusional characteristic length)의 제곱에 반비례하기 때문에 중공상의 얇은 기공벽에 등물의 IL-superbase 혼합물을 고정시킨 방법은 흡착속도를 증진시킬 것으로 예상된다. 코로스 등(Koros et al.)은 이온성 액체(IL)와 초염기(superbase)를 미세한 PAI 입자와 물리적으로 섞어서 높은 이산화탄소 흡착능과 동시에 빠른 흡착속도를 확보한 흡착제의 잠재성을 확인하였다(Lee, J.; Lively, R.; Huang, D.; Hillesheim, P.; Dai, S.; Koros, W., A new approach of hollow fiber supported ionic liquid sorbents for postcombustion CO2 scrubbing. *Polymer* 2011). 하지만, 등물의 IL-superbase 혼합물을 중공사의 기공벽에 고정시키는 과정에 있어 큰 어려움이 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0009]

(비특허문헌 0001) Davis, J. H.; Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I., CO2 capture by a task-specific ionic liquid. *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124 (6), 926-927.

(비특허문헌 0002) Gurkan, B. E.; de la Fuente, J. C.; Mindrup, E. M.; Ficke, L. E.; Goodrich, B. F.; Price, E. A.; Schneider, W. F.; Brennecke, J. F., Equimolar CO2 Absorption by Anion-Functionalized Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132 (7), 2116-+.

(비특허문헌 0003) Wang, C. M.; Luo, H. M.; Luo, X. Y.; Li, H. R.; Dai, S., Equimolar CO(2) capture by imidazolium-based ionic liquids and superbase systems. *Green Chemistry* 2010, 12 (11), 2019-2023.

(비특허문헌 0004) Wang, C. M.; Mahurin, S. M.; Luo, H. M.; Baker, G. A.; Li, H. R.; Dai, S., Reversible and robust CO(2) capture by equimolar task-specific ionic liquid-superbase mixtures. *Green Chemistry* 2010, 12 (5), 870-874.

(비특허문헌 0005) D'Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R., Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angewandte Chemie-International Edition* 2010, 49 (35), 6058-6082.

(비특허문헌 0006) Lively, R. P.; Chance, R. R.; Kelley, B. T.; Deckman, H. W.; Drese, J. H.; Jones, C. W.; Koros, W. J., Hollow Fiber Adsorbents for CO(2) Removal from Flue Gas. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009, 48 (15), 7314-7324.

(비특허문헌 0007) Lee, J. S.; Hillesheim, P. C.; Huang, D. K.; Lively, R. P.; Oh, K. H.; Dai, S.; Koros, W. J., Hollow fiber-supported designer ionic liquid sponges for post-combustion CO2 scrubbing. *Polymer* 2012, 53 (25), 5806-5815.

(비특허문헌 0008) Lee, J.; Lively, R.; Huang, D.; Hillesheim, P.; Dai, S.; Koros, W., A new approach of hollow fiber supported ionic liquid sorbents for postcombustion CO2 scrubbing. *Polymer* 2011.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 고분자량의 공중합체에 이온성 물질이 균일하게 결합된 고분자 전해질을 제조하고 이를 중공사 흡착제로 응용함으로써 이산화탄소를 포함한 친전자성물질의 흡착능을 향상시키고 함께 점도 증가에 의해 흡착속도가 느려지는 종래 기술의 문제점을 해결할 수 있는 고분자 전해질 기반 중공사흡착제 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 고분자 전해질 기반 중공사흡착제는 초염기가 고정된 고분자전해질을 포함하여 구성되며, 상기 고분자전해질은 이온성 물질이 결합된 공중합체이며, 상기 이온성 물질은 리튬염의 음이온을 구비한 이미다졸리움을 포함하며, 상기 이온성 물질과 초염기의 탈양성자화반응에 의해 생성되는 탈양성자화 위치에 친전자성물질의 흡착이 가능한 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 리튬염의 음이온을 구비한 이미다졸리움에 알킬체인이 연결되며, 상기 알킬체인의 말단은 메틸기(-CH₃) 또는 하이드록실기(-OH)이다. 상기 알킬체인의 말단이 메틸기(-CH₃)인 경우, 탈양성자화반응은 이미다졸리움의 C-2 위치에서 발생되며, 친전자성물질은 탈양성자화 위치인 C-2 위치에 흡착된다. 또한, 상기 알킬체인의 말단이 하이드록실기(-OH)인 경우, 하이드록실기(-OH)의 수소(H)가 탈양성자화되며, 친전자성물질은 수소(H)가 탈착된 위치에 흡착된다. 이와 함께, 상기 리튬염의 음이온은 BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, TfsI⁻ 중 어느 하나이다.

[0013] 상기 고분자전해질은 중공사 형태를 이루며, 상기 초염기는 중공사 표면에 구비된다. 또한, 상기 중공사의 내부에 고온 또는 저온의 물질이 이동 가능한 빈 공간이 구비될 수 있다.

[0014] 본 발명에 따른 고분자전해질 기반 중공사흡착제의 제조방법은 이미다졸과 공단량체를 반응시켜 이미다졸 공중합체를 형성하는 단계와, 이미다졸 공중합체와 알킬할라이드의 4기화반응을 통해 할로겐 음이온을 구비한 이미다졸리움을 형성하는 단계와, 이미다졸리움과 리튬염을 반응시켜, 이미다졸리움의 할로겐 음이온을 리튬염의 음이온과 교환하여 이온성 물질을 형성하는 단계 및 이온성 물질이 결합된 공중합체(이하, 고분자전해질이라 함)에 초염기를 고정시키는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 이온성 물질을 형성 후, 고분자전해질을 중공사 형태로 가공한 다음, 중공사 형태의 고분자전해질에 초염기를 고정시킬 수 있다. 또한, 초염기와 비용매의 혼합용액에 고분자전해질을 담가 초염기를 고분자전해질에 고정시킬 수 있다.

[0016] 상기 이미다졸과 공단량체는 3 : 7 ~ 6 : 4의 중량비율로 혼합될 수 있다. 상기 이미다졸은 1-비닐 이미다졸(1-vinyl imidazole)이며, 상기 공단량체는 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate), n-부틸아크릴레이트(n-butyl acrylate), 스타이렌(styrene), 비닐단량체(vinyl monomer) 중 어느 하나일 수 있다.

[0017] 상기 알킬할라이드의 알킬체인은 부틸(butyl) 또는 도데실(dodecyl)이며, 상기 알킬할라이드의 말단(-R)은 메틸기(-CH₃) 또는 하이드록실기(-OH)이다. 상기 리튬염의 음이온은 BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, TfsI⁻ 중 어느 하나이다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 고분자 전해질 기반 중공사흡착제 및 그 제조방법은 다음과 같은 효과가 있다.

[0019] 이온성 물질이 결합된 고분자 전해질을 중공사 흡착제 형태로 가공함에 따라, 중공사 흡착제 제조시 중공사 기반물질을 위한 별도의 물질이 요구되지 않으며, 이온성 물질이 고분자 전해질에 균일하게 분포됨으로 인해 이산화탄소를 포함한 친전자성물질의 흡착속도를 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자전해질 기반 중공사흡착제의 제조방법을 설명하기 위한 공정 모식도.
- 도 2는 고분자전해질과 초염기에 의해 이산화탄소가 흡착되는 원리를 나타낸 모식도.
- 도 3은 중공사 흡착제에서의 이산화탄소의 흡착 및 탈착 메카니즘을 나타낸 참고도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은 이산화탄소를 포함한 친전자성물질의 흡탈착이 가능한 고분자전해질 기반 중공사흡착제에 관한 기술을 제시한다. 본 발명에 따른 중공사흡착제는 고분자전해질을 중공사 형태로 가공한 것이며, 상기 고분자전해질은 공중합체와 이온성 물질의 결합 구조이다. 상기 공중합체는 고분자량의 분자체로서 중공사흡착제의 기반 물질을 이루며, 상기 이온성 물질은 친전자성물질의 흡착이 가능한 기능을 구비한다. 또한, 상기 고분자전해질 기반 중공사흡착제에는 친전자성물질 흡착 반응을 위한 초염기(superbase)가 고정된다.
- [0022] 상기 이온성 물질은 높은 이온전도도의 음이온을 갖는 물질로서, 탈양성자화반응(deprotonation)과 카르복실화반응(carboxylation)을 통해 친전자성물질을 흡착하는 역할을 한다. 상기 이온성 물질은 이온전도도가 높은 음이온을 포함한 이미다졸리움을 포함하여 구성될 수 있으며, 이온전도도가 높은 음이온은 리튬염의 음이온일 수 있으며, 리튬염의 음이온은 BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , $TfSI^-$ 중 어느 하나일 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 고분자전해질 기반 중공사흡착제는 이온성 물질을 포함하는 고분자전해질 자체가 중공사흡착제를 구성함에 따라, 중공사흡착제를 구성하기 위한 부가적인 물질이 요구되지 않는다. 또한, 공중합체에 이온성 물질이 결합되고 이를 중공사흡착제 형태로 가공함에 따라, 고분자전해질에 이온성 물질이 균일하게 분포되고 친전자성물질의 확산특성길이(diffusional characteristic length)가 짧아짐으로 인해 친전자성물질 흡착에 의해 점도가 증가되는 것을 방지할 수 있어 궁극적으로 친전자성물질의 흡착속도를 증가시킬 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 고분자전해질 기반 중공사흡착제는 <이미다졸 공중합체 제조>, <이미다졸 공중합체의 4기화반응>, <음이온교환반응>, <초염기 고정화 과정>의 공정을 거쳐 제조된다.
- [0025] <이미다졸 공중합체 제조>
- [0026] <이미다졸 공중합체 제조> 공정은 이미다졸(imidazole)과 공단량체(comonomer)를 자유중합(free radical polymerization)(도 1 참조)하여 이미다졸 공중합체를 제조하는 공정이며, 이미다졸 공중합체는 본 발명에 따른 고분자전해질의 전구체(polyelectrolyte precursor)에 해당된다.
- [0027] 자유중합반응에 의해 이미다졸 공중합체가 형성되는데, 이미다졸은 후속의 4기화반응(aternization)을 통해 이미다졸리움(imidazolium)으로 변환되며, 이미다졸리움은 음이온교환반응(anion exchange)에 의해 친전자성물질 흡착 기능을 갖게 된다. 또한, 형성된 공중합체는 고분자량의 분자체로서 고분자전해질의 기반 물질을 이루며, 이미다졸과 공중합체는 공유결합 구조를 갖는다.
- [0028] 상기 이미다졸은 이미다졸리움의 전구체로서, 1-비닐 이미다졸(1-vinyl imidazole, VIm)(아래의 화학식 1 참조)을 이용할 수 있다. 상기 공단량체는 공중합체의 전구체로서 메틸메타크릴레이트(MMA, methyl methacrylate)(아래의 화학식 2 참조), n-부틸아크릴레이트(n-butyl acrylate), 스타이렌(styrene), 비닐단량체(vinyl monomer) 중 어느 하나를 이용할 수 있다. 이미다졸과 공단량체의 자유중합반응시 개시제(initiator)로 AIBN 또는 퍼옥사이드계 물질을 사용할 수 있으며, 톨루엔 등의 방향족족계 물질을 용매로 사용할 수 있다.
- [0029] 한편, 이미다졸과 공단량체의 자유중합반응시 이미다졸과 공단량체는 3 : 7 ~ 6 : 4의 중량비율로 혼합되는 것이 바람직하다. 이미다졸이 30wt% 이하로 혼합되면 최종 제조되는 고분자전해질의 친전자성물질 흡착능이 저하되며, 이미다졸이 60wt% 이상 혼합되면 최종 제조되는 고분자전해질의 내용해성이 떨어져 물에 의해 부식될 가능성이 커진다.
- [0030] <이미다졸리움 공중합체의 4기화반응>

- [0031] <이미다졸리움 공중합체의 4기화반응>은 이미다졸 공중합체의 이미다졸과 알킬할라이드(alkyl halides)를 4기화 반응시켜(quaternization)(도 1 참조) 이미다졸을 이미다졸리움으로 변환시키는 공정이며, 이미다졸 공중합체와 알킬할라이드의 4기화반응에 의해 할로겐 음이온이 결합된 전해질이 제조된다. 이미다졸리움의 할로겐 음이온은 후속의 음이온교환반응에 의해 리튬염의 음이온과 교환된다.
- [0032] 알킬할라이드는 할로겐 원소(Cl, Br, I)를 치환기로 갖는 화합물로서, 할로겐 원소의 치환 반응에 의해 이미다졸과 결합한다. 알킬할라이드의 알킬체인(alkyl chain)은 부틸(butyl) 또는 도데실(dodecyl)이 될 수 있으며, 알킬할라이드의 말단(end group, -R)은 메틸기(-CH₃) 또는 하이드록실기(-OH)가 될 수 있다. 알킬할라이드의 말단이 메틸기(-CH₃) 또는 하이드록실기(-OH)이냐에 따라 최종 제조되는 고분자전해질에서 친전자성물질이 흡착되는 부위가 달라지는데, 이에 대해서는 후술하기로 한다.
- [0033] <음이온교환반응>
- [0034] 이미다졸 공중합체와 알킬할라이드의 4기화반응에 의해 이미다졸리움이 포함된 전해질이 제조된 상태에서, 음이온교환반응(anion exchange)(도 1 참조)이 진행된다. 상기 음이온교환반응은 이미다졸리움과 리튬염을 반응시켜 이미다졸리움의 할로겐 원소(Cl, Br, I)와 리튬염의 음이온을 교환시키는 반응이며, 리튬염의 음이온이 결합된 이미다졸리움은 친전자성물질 흡착 반응이 가능하게 된다. 리튬염의 음이온이 결합된 이미다졸리움은 전술한 바의 이온성 물질에 포함되며, 본 발명의 이온성 물질이 결합된 공중합체가 완성된다.
- [0035] 상기 음이온교환반응을 통해 이미다졸리움의 할로겐 음이온을 리튬염의 음이온과 교환하는 이유는, 초염기에 의한 탈양성자화반응(deprotonation)시 반응효율을 증가시키기 위함이다. 리튬염의 음이온이 결합된 이미다졸리움에 의한 친전자성물질 흡착 과정은 초염기에 의한 탈양성자화반응이 선행되고, 이어 탈양성자 위치에 친전자성물질이 흡착되는 과정으로 진행되는데, 친전자성물질의 흡착 성능을 증가시키기 위해서는 탈양성자화반응 효율이 우수해야 한다.
- [0036] 상기 리튬염은 LiBF₄, LiPF₆, LiClO₄, LiTfSI 중 어느 하나를 이용할 수 있으며, 해당 리튬염의 BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, TfSI⁻ 음이온이 할로겐 음이온과 교환된다.
- [0037] <초염기 고정화 과정>
- [0038] 상기 음이온교환반응에 의해 본 발명에 따른 고분자전해질 즉, 이온성 물질이 결합된 공중합체의 합성이 완료되면 해당 고분자전해질을 중공사흡착제 형태 예를 들어, 중공사막 형태로 가공한다.
- [0039] 고분자전해질을 중공사막 형태로 가공한 상태에서, 초염기(superbase)를 비용매침가방법(non-solvent infusion protocol)을 통해 중공사막의 기공에 고정시킨다. 구체적으로, 초염기를 핵산과 혼합하고 핵산과 초염기의 혼합용액 내에 중공사막 형태의 고분자전해질을 담가 중공사막의 기공에 초염기를 고정시킬 수 있다. 상기 초염기로는 DBU(1,8-Diazabicyclo(5,4,0)-undec-7-ene), DBN(1,5-Diazabicyclo(4,3,0)-non-5-ene) 중 어느 하나를 이용할 수 있다.
- [0040] 이상의 제조공정을 통해 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자전해질 기반 중공사흡착제의 제조는 완료되며, 본 발명에 따른 고분자전해질 기반 중공사흡착제에 의한 친전자성물질 흡착 및 탈착 반응을 설명하면 다음과 같다.
- [0041] 고분자전해질 기반 중공사흡착제에 초염기가 고정되면, 초염기의 질소(N)에 의해 고분자전해질의 양성자(H)가 탈양성자화(deprotonation)된다(도 2의 파란색 화살표 참조). 한편, 전술한 바에 있어서 알킬할라이드의 말단이 메틸기(-CH₃) 또는 하이드록실기(-OH)로 구성될 수 있음을 기술하였는데, 알킬할라이드의 말단 즉, 알킬체의 말단이 메틸기(-CH₃)인 경우 탈양성자화반응은 이미다졸리움의 C-2 위치에서 발생되며(도 2의 (a) 참조), 알킬할라이드의 말단이 하이드록실기(-OH)인 경우에는 하이드록실기(-OH)의 수소(H)가 탈양성자화된다(도 2의 (b) 참조). 탈양성자화반응이 발생된 상태에서, 친전자성물질 예를 들어, 이산화탄소를 함유하는 가스가 중공사흡착제를 지나가게 되면 고분자전해질의 탈양성자화된 위치에 이산화탄소가 흡착된다.
- [0042] 한편, 본 발명에 따른 고분자전해질 기반 중공사흡착제는 저온 환경에서 친전자성물질을 흡착하고, 고온 환경에서 흡착된 친전자성물질을 탈착시키는 특성을 갖는다. 이러한 특성을 응용하여, 중공사흡착제 내부에 빈 공간을

구비시킨 상태에서, 해당 빈 공간에 저온의 물을 통과시켜 중공사흡착제 표면에 친전자성물질을 흡착시키고, 반대로 해당 빈 공간에 고온의 물을 통과시켜 중공사흡착제 표면에 흡착된 친전자성물질을 탈착시킬 수 있다(도 3 참조).

[0043] 다음으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자전해질 기반 중공사흡착제의 제조예를 설명한다.

[0044] <전해질 전구체 합성 : P(VIm-co-MMA)>

[0045] 50mmol 1-비닐이미다졸 4ml와 50mmol 메틸메타크릴레이트(MMA) 5ml를 25ml의 톨루엔에 혼합한 후, 1mmol AIBN 100mg을 개시제(initiator)로 추가 혼합하고 충분히 혼련하였다. 혼련된 용액을 아르곤 가스 분위기 하에서 80℃의 온도로 8시간 동안 가열하였다. 그런 다음, 용액을 공기 중에 노출시켜 냉각하였다. 공기 노출에 의해 톨루엔은 부분적으로 증발하였으며, 헥산을 이용하여 침전을 유도하였다. 용액 내의 고형물을 거르고 해당 고형물을 헥산을 이용하여 세척하였으며, 세척된 고형물을 진공 하에서 건조하였다. 세척된 고형물은 1-비닐이미다졸과 메틸메타크릴레이트가 반응하여 형성된 이미다졸 공중합체(P(VIm-co-MMA))로서, 본 발명에 따른 고분자전해질의 전구체를 의미한다.

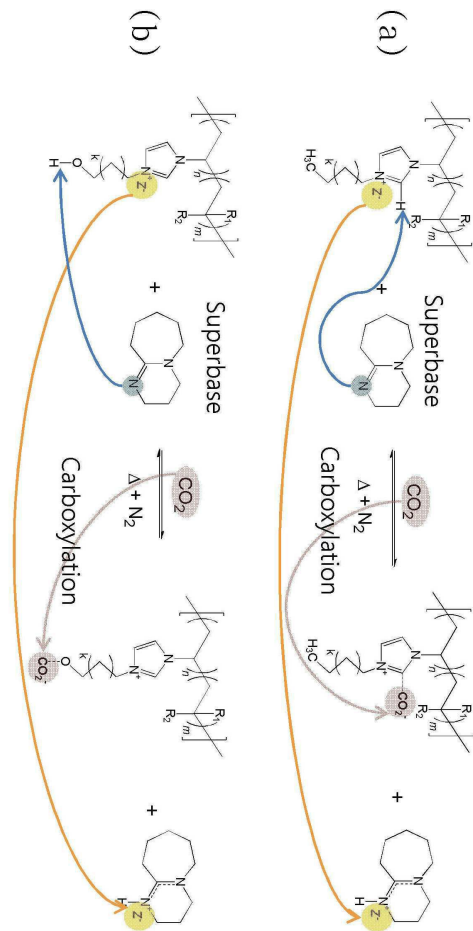
[0046] <알킬할라이드에 의한 P(VIm-co-MMA)의 4기화반응 : 이미다졸리움 형성>

[0047] 이미다졸 공중합체(P(VIm-co-MMA)) 3g과 알킬할라이드의 소정량을 용매 DMF에 용해시키고 혼련하였다. 그런 다음, 아르곤 가스 분위기 하에서 80℃의 온도를 가열하여 4기화반응을 유도하고 이와 같은 상태를 하루동안 유지하였다. 4기화반응의 정도는 용액의 색깔 변화로 관찰된다. 헥산 또는 펜탄(pentane)을 이용하여 침전을 유도하였고, 고형물을 걸러 헥산으로 세척한 후 진공 상태에서 건조하였다. 건조된 고형물은 이미다졸 공중합체(P(VIm-co-MMA))와 알킬할라이드의 4기화반응에 형성된 이미다졸리움이 포함된 고분자전해질(P(VIm⁺Y⁻-co-MMA))을 의미한다.

[0048] <할로젠 음이온의 음이온 교환>

[0049] P(VIm⁺Y⁻-co-MMA) 3g을 포화상태로 물에 용해시켰다. 이와 별개로, LiTfSI 수용액을 준비하였다. 그런 다음, P(VIm⁺Y⁻-co-MMA) 수용액에 LiTfSI 수용액을 한방울씩 떨어뜨려 P(VIm⁺Y⁻-co-MMA)의 할로젠 음이온을 TfSI⁻ 음이온과 교환시켰다. 이어, 침전물을 걸러 물로 세척하였다. 해당 침전물은 리튬염의 음이온과 결합된 이온성 물질이 포함된 고분자 전해질을 의미한다.

도면2



도면3

