

메조다공성 물질을 함유한 고분자 복합 필름의 제조 및 이산화탄소 흡착

심소라 · 조은범[†]

서울과학기술대학교 정밀화학과

(2016년 9월 28일 접수, 2016년 12월 3일 수정, 2016년 12월 4일 채택)

Preparation and CO₂ Adsorption of Polymer Composite Films Containing Mesoporous Materials

Sora Sim and Eun-Bum Cho[†]

Department of Fine Chemistry, Seoul National University of Science and Technology
232 Gongneung-Ro, Nowon-Gu, Seoul 01811, Korea

(Received September 28, 2016; Revised December 3, 2016; Accepted December 4, 2016)

초록: 지구 온난화의 원인 물질인 이산화탄소 제거를 위한 흡착제 개발을 위해 흡착 환경에 따른 고체 분말 및 박막형태로의 개발은 액체 흡착제에 비해 효율과 후처리의 장점이 있어 여전히 주요 연구분야로 인식되고 있다. 분말형태로의 메조다공성 물질들은 이산화탄소 흡착에 아주 뛰어난 성능을 보이더라도 그것들 자체로는 특정한 공정 조건이나 흡착 주변 상황에서는 제한적으로 사용될 수 밖에 없는 것으로 알려졌다. 따라서, 본 연구에서는 더 다양한 응용분야에서 사용될 수 있도록 흡착 능력이 좋은 표면 개질된 메조다공성 물질과 고분자를 혼합하여 나노 복합체 박막 형태를 만드는 연구를 다양한 실험 변수로 실험하였다. 본 연구에서 사용한 메조다공성 물질은 양이온 계면활성제와 P123 블록공중합체를 각각 템플릿으로 사용하고 실리카 전구물질로 tetraethylorthosilicate(TEOS) 및 1,4-bis(triethoxysilyl)benzene(BTEB)를 사용하였다. 니트릴 작용기로는 N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-ethylenediamine를 사용하여 후처리 방법으로 표면을 개질하였다. 복합막을 제조하기 위한 고분자 지지체로는 니트릴기가 있고 기계적 강도를 보완할 수 있는 poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN) 공중합체를 사용하였다. 쉬운 제조가 가능한 용매 건조법(solvent casting method)에 의해 용매로는 dichloromethane(DCM)을 사용하여 균일 상 또는 불균일 상의 복합 필름을 제조하였다. 최종적으로 완성된 필름은 이산화탄소 흡착을 위해 25 °C, 1기압 조건에서 열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA)의 미세저울(microbalance)을 사용하여 분석하였다.

Abstract: The development of solid adsorbents and thin films for carbon dioxide adsorption is still considered as a big research area because carbon dioxide is one of main gases for greenhouse effect on earth and solid adsorbents have advantages for its efficiency and post-treatment than liquid adsorbents. Even though mesoporous materials as a powder formula have shown outstanding features in carbon dioxide capture, it is known that powder materials, as it is, have the limitation under any harsh processing conditions and working environments. Here, we present the preparation method for polymer composite films using several surface-modified mesoporous materials with high CO₂ adsorption capacity and nitrile-containing polymers for various applications. Mesoporous materials were prepared with a cation surfactant and a P123 block-copolymer as templates and tetraethylorthosilicate (TEOS) and 1,4-bis(triethoxysilyl)benzene (BTEB) were used as silica precursors. As a nitrile-functional group, N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-ethylenediamine was modified on the silica surface using post-grafting method. The homogeneous-heterogeneous nanocomposite thin films were prepared using styrene-co-acrylonitrile (SAN) copolymer, mesoporous materials, and dichloromethane (DCM) as a solvent by a facile solvent casting method. Carbon dioxide adsorption was analyzed using thermogravimetric analysis (TGA) microbalance at 25 °C under 1 atm.

Keywords: polymer composite film, carbon dioxide adsorption, styrene-co-acrylonitrile (SAN) copolymer, nitrile-modified mesoporous silica, solvent casting method.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: echo@seoultech.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

서 론

현재 이산화탄소는 온실효과를 일으키는 주요 물질 중 하나로 알려졌고, 오존층 파괴에도 영향을 준다고 밝혀졌다. 대기 중의 이산화탄소는 화석연료가 이용되는 발전소 등의 공장에서 대부분 방출된다.^{1,5}

1950년대 말부터 이산화탄소 관련 연구가 진행되었지만, 앞으로도 방출량은 그다지 줄어들지 않을 것이라는 전망이다.¹⁻¹⁰ 발전소 등의 공장 외에 생활 속에서 배출되는 이산화탄소를 줄이는 것은 비극성 공유결합으로 이루어진 물질을 흡착시키는 매우 어려운 일이다. 따라서 최근 수십 년간 이산화탄소를 흡착하고 효율적으로 차단하기 위한 다양한 연구가 진행되었다.¹⁻¹⁰

고체 상 흡착제로는 주로 표면적이 넓은 metal-organic framework(MOF)나 활성탄 류 또는 메조다공성 분말 형태의 물질들이 많이 연구되었다. 메조다공성 분말은 1992년 처음 합성되었는데, 가장 대표적인 물질은 양이온 계면활성제를 기공을 만드는 주형으로 사용한 육방형($p6mm$) 구조의 MCM-41 실리카 물질이다. 표면에 다양한 작용기를 비교적 쉽게 붙일 수 있고, 비교적 합성하기 쉬워 많은 관심과 관련 응용 연구가 진행되어 왔다.¹¹ 이산화탄소 흡착에는 작용기 중에서 니트릴(nitrile)기로 표면을 개질한 입자들이 이산화탄소 흡착에 큰 성능을 보였다. 이외에도 최근 메조다공성 carbon nitride,¹² 메조다공성 MgO/TiO₂ 혼합 산화물 나노입자,¹³ amidoxime 작용기가 개질된 메조다공성 유기실리카¹⁴ 등이 이산화탄소 흡착에 매우 좋은 성능을 보임을 증명했다. 니트릴기로 치환된 입자들, 즉 표면이 염기성을 띠는 물질들이 이산화탄소 흡착에 쓰이는 이유는 산성의 성질을 갖는 이산화탄소와 반응하기 때문이다. 이러한 반응으로 이산화탄소는 carbamate의 형태를 띠게 되고 흡착이 가능해지는 것으로 알려졌다.^{15,16}

하지만, 고체 분말 형태의 재료들은 뛰어난 기능이 있어도 실질적인 특정 조건이나 흡착 환경이 달라지면 이산화탄소를 흡착하기에 매우 불리하게 될 수 있다. 그래서 분말 재료들을 고정해줄 수 있는 지지체로 효율은 다소 떨어지더라도 박막 형태의 용이성을 고려하여 고분자를 지지체로 사용한 연구가 진행되어 왔다.¹⁷ 다공성 물질로 제조되는 고분자의 복합체는 고분자의 종류에 따라 섬유(fiber)¹⁸ 형태나 막(membrane)의¹⁹⁻²² 형태 등 다양한 모양으로 만들 수 있다. 일반적으로 기계적 강도가 있는 두께가 얇은 박막(film)의 형태를 가진 재료들이 이산화탄소는 흡착하고 다른 기체들은 투과시키는 역할을 수행할 때 투과량(flux)을 높이는데 유리하다. 따라서, 분말의 흡착 기능에 영향을 주지 않고 혼합이 잘 되며 투과 기체를 잘 투과시키는 고분자가 필요하다. 하지만, 복합막을 제조하는 경우, 혼합되는 두 가지 물질의 상호작용이나 혼합되는 메조다공성 물질의 구조나 형태와의 상관관계에서 비롯되는 이산화탄소 흡착 효율의 변화 등에 대해서는 연구가 많

이 되어있지 않다. 기존 발표된 문헌으로는 고분자 지지체 안에 기공이 있는 무기 실리카 또는 탄소 소재의 흡착제를 분산시킨 박막 연구와²³ 동일한 입자를 사용하고 다양한 고분자를 이용한 복합체 필름 제조로 이산화탄소 흡착량을 비교하는 논문들이 있다.²⁴

복합체에 사용되는 고분자는 기본적으로 고체 분말을 위한 지지체(matrix)이지만 그 자체로도 고분자 사슬과 사슬이 구성하는 자유부피(free volume)를 가지고 있어서 이산화탄소 흡착에 성능을 보이는 것들이²⁵⁻²⁷ 알려져 있다. 또한 니트릴기가 고분자 주사슬에 있는 폴리아미드(polyamide)나²⁸ 폴리에틸렌이민(polyethylene imine)²⁹ 류를 사용하면 이산화탄소 흡착 효율이 있는 것으로 알려졌다.

본 연구에서는 메조다공성 실리카 외에 유기실리카를 합성하고 또한 템플릿에 의해 달라지는 메조다공성 물질의 모폴로지에 따른 고분자 지지체와의 혼합 효과로 이산화탄소 흡착 효과를 비교해 보고자 하였다. 고분자 지지체로는 이산화탄소 흡착에 도움이 될 수도 있는 nitrile(-C≡N) 작용기가 곁사슬로 존재하는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)과 폴리스티렌(polystyrene)으로 구성된 SAN(styrene-co-acrylonitrile) 공중합체를 사용하였다. 메조다공성 물질은 MCM-41, SBA-15 외에 벤젠이 다리구조로 연결된 메조다공성 유기실리카(periodic mesoporous organosilica; PMO)를 각각 합성하였고, 후처리 중합법(post-grafting method)으로 표면을 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine(TMPEA)으로 개질하여 사용하였다. 메조다공성 분말은 분자량이 다른 세가지 종류의 SAN 공중합체와 혼합하여 수 마이크로미터 두께의 박막을 제조하였다. 복합막의 기본 구조분석은 소각 X-선 산란법, 질소 흡-탈착법, 주사전자현미경(SEM) 등이 사용되었고, 이산화탄소 흡착 분석은 상압 상온 조건에서 열중량 분석기의 미세저울(microbalance)이 사용되었다.

실 험

Chemicals and Materials. 메조다공성 실리카 물질을 합성하기 위한 템플릿으로 양이온 계면활성제인 hexadecyltrimethyl ammonium bromide(CTAB)와 비이온성 블록 공중합체인 Pluronic P123(EO₂₀PO₇₀EO₂₀)을 사용하였다. 실리카 및 유기실리카 전구물질은 tetraethylorthosilicate(TEOS) (Figure 1(a))와 벤젠고리를 가지고 있는 1,4-bis(triethoxysilyl)benzene (BTEB) (Figure 1(c))를 사용하였다. 니트릴 작용기로는 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl] ethylenediamine(TMPEA) (Figure 1(d))를 사용하였다. 메조다공성 물질 제조를 위해 NH₄OH, 염산 수용액(35-37%), 에탄올, 아세톤, 톨루엔이 사용되었다. 나노복합체를 제조하기 위한 용매로는 dichloromethane(DCM)을 사용하였다. 위 시약들을 모두 Sigma-Aldrich 사에서 구매하였다. SAN 공중합체(Figure 1(b))는 LG화학에서 얻은 용

용지수(melt flow index)가 다른 3가지 종류를 사용하였다. Table 1에 GPC와 ¹H NMR 등의 실험으로 얻어진 SAN 공중합체의 분자량과 styrene/acrylonitrile 몰비 등을 나타내었다.

Characterization of SAN Copolymers. SAN 공중합체의 styrene/acrylonitrile 몰비를 알아보기 위해 ¹H NMR 분석을 하였다. NMR 실험은 한국 기초과학지원연구원 서울서부센터에서 Varian Unity(INOVA) 500 MHz 장비를 사용하였고 표준 물질로 tetramethylsilane(TMS)을 사용하였다.³⁰

SAN 고분자의 분자량 측정은 한국고분자시험 연구소(KOPTRI)에서 EcoSEC HLC 8320 GPC(Tosoh Co.) 젤 투과 크로마토그래피(GPC) 장비를 사용하였다. 고분자를 3 mg/mL의 농도로 THF 용매에 녹여 0.45 μm PTFE 시린지 필터로 필터링한 후, 10 μL 고분자 용액을 0.35 mL/min의 유속으로 40 °C의 GPC 컬럼에 주입하였다. 최종 분자량은 폴리스티렌 표준 시료들로 보정하여 결정하였다.

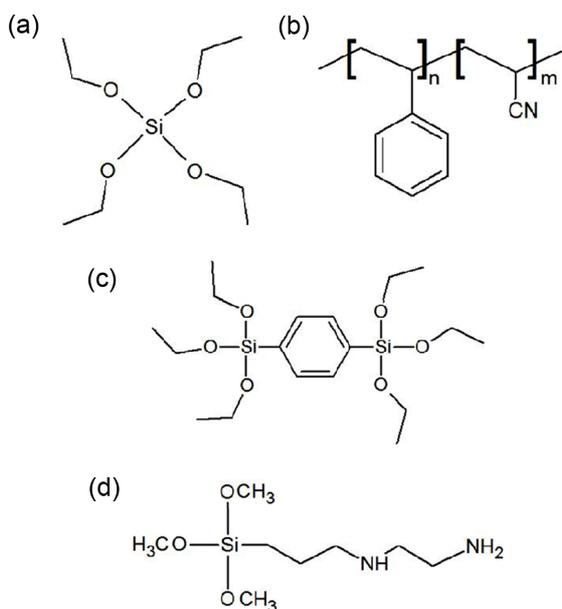


Figure 1. Schematic illustration of several chemicals used in this study: (a) TEOS; (b) SAN copolymer; (c) BTEB; (d) TMPEA.

Table 1. Characterization of SAN Copolymers Used in This Study

Sample	MI ^a	f _{PS/PAN} ^b	M _n (g/mol) ^c	M _w (g/mol) ^c	PDI ^c
SAN1	25	11	49000	149000	3.04
SAN2	29	11	46000	126000	2.74
SAN3	55	10	30000	81000	2.70

^aMI = Melt flow index (g/10 min) obtained at the condition of 220 °C and 10 kg. ^bf_{PS/PAN} = molar ratio of polystyrene to polyacrylonitrile obtained by ¹H NMR; ^cM_n = number average molecular weight; ^cM_w = weight average molecular weight; ^cPDI = polydispersity index (M_w/M_n) obtained by GPC.

Preparation of Nitrile-modified Mesoporous (Organo-) Silica. 니트릴 개질된 메조다공성 실리카 물질의 합성은 2단계로 하였다. 템플릿과 실리카 전구물질로 메조다공성 실리카와 유기실리카를 합성한 후, 표면에 후처리 합성 방법으로 니트릴기를 부착하였다.

메조다공성 물질의 일반적인 합성은 다음과 같이하였다: 1) CTAB-TEOS(CT) - 먼저, 바이알에 에탄올 45.6 mL, NH₄OH 35 mL, 증류수 30 mL을 담고 CTAB 1.5 g을 넣어 30 °C에서 2시간 동안 자력 교반하였다. 이후, TEOS 3 mL를 첨가하고 용액을 30 °C에서 8시간 교반하여 고체 침전을 얻었다. 바이알에서 마그네틱 바를 제거하고 100 °C 오븐에 20시간 정치시킨 후, 적정량의 아세톤과 에탄올로 감압여과시켜 분말 형태를 얻었다. 불순물과 남아있는 계면활성제를 없애기 위해 세척 작업을 두 단계에 걸쳐서 시행하였다. 아세톤 60 mL에 고체분말을 넣고 60 °C에서 하루 동안 교반하여 감압여과 한 후, 다시 에탄올 54 mL, HCl 6 mL를 사용하여 80 °C에서 하루 동안 교반하였다. 최종 샘플은 감압여과와 80 °C에서 건조 후에 얻어졌다. 2) P123-TEOS (PT) - 바이알에 증류수 75 g과 HCl 15 g을 담고 템플릿인 P123 2.5 g을 녹여 CTAB-TEOS와 같은 과정으로 고체 샘플을 얻었다. 3) P123-BTEB (PB) - 바이알에 증류수 108 g과 HCl 0.5 mL, P123 3.0 g을 넣은 후, 용액을 40 °C에서 2시간 동안 자력 교반하였다. 그 후, BTEB를 2.98 mL 첨가해주고 40 °C에서 8시간 교반하였다. 2), 3)번 실험의 이후 과정은 1)과 같다.

니트릴 그룹의 표면 부착은 실리카 샘플 1 g을 톨루엔 60 mL에 용해시키고 TMPEA 0.6 mL를 첨가한 후, 110 °C에서 20시간 교반하고 감압여과를 하여 준비하였다. 샘플 이름은 CTAB-TEOS, CTAB-TEOS-TMPEA, P123-TEOS, P123-TEOS-TMPEA, P123-BTEB, P123-BTEB-TMPEA 조합에

Table 2. Physicochemical Parameters Determined from N₂ Sorption Isotherms and Small Angle X-ray Scattering

Sample name	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cc/g)	D _{KJS} (nm)	d _{sp} (nm)	a (nm)	t (nm)
CT	879.61	0.738	3.56	3.93	4.54	0.98
CTT	34.112	0.015	2.34	4.03	4.66	2.32
PT	762.24	1.024	8.09	9.95	11.49	3.40
PTT	207.08	0.304	6.55	10.11	11.67	5.12
PB	958.67	1.119	8.11	10.67	12.32	4.21
PBT	193.25	0.344	6.94	10.95	12.64	5.70

S_{BET} = Specific surface area calculated from adsorption data in relative pressure range 0.05-0.20; V_p = single point pore volume calculated at P/P₀ = 0.99; D_{KJS} = pore width calculated at the maximum of PSD using KJS method; d_{sp} = Bragg's d-spacing (= 2π/q*, q* is the q-value at the maximum of (100) peak for hexagonal p6mm structure; a = unit cell parameter (= 2d₁₀₀/√3 for p6mm); t = pore wall thickness (= a - D_{KJS} for p6mm).

대해 각각, CT, CTT, PT, PTT, PB, PBT로 축약하여 사용하였다. Table 2에 각 샘플에 대해 질소 흡-탈착 실험과 방사광 가속기에서 소각 X-선 산란법으로 얻은 데이터를 정리하였다.

Preparation of Polymer Composite Film by Solvent Casting Method. 합성한 니트릴이 부착된 메조다공성 물질과 SAN 공중합체를 혼합하여 나노복합체 박막을 제조하였다. 사용한 SAN 공중합체는 세가지(Table 1, Table 3)이며 니트릴이 부착된 메조다공성 물질도 세가지를 사용하고, 각각 50, 70, 90 wt% 함량의 메조다공성 물질을 혼합하여 총 27가지의 복합막을 제조하였다(Table 3).

먼저 SAN pellet 0.3 g과 실리카 150 mg(50 wt%인 경우)

Table 3. Nanocomposite Thin Films Prepared with SAN Matrix and Mesoporous (Organo-)Silicas

SAN polymer (MI)	Functionalized mesoporous silica	Amount of mesoporous silica (wt%)	Sample name of composite film
SAN1 (25)	CTT	50	S1CTT50
		70	S1CTT70
		90	S1CTT90
	PTT	50	S1PTT50
		70	S1PTT70
		90	S1PTT90
	PBT	50	S1PBT50
		70	S1PBT70
		90	S1PBT90
SAN2 (29)	CTT	50	S2CTT50
		70	S2CTT70
		90	S2CTT90
	PTT	50	S2PTT50
		70	S2PTT70
		90	S2PTT90
	PBT	50	S2PBT50
		70	S2PBT70
		90	S2PBT90
SAN3 (55)	CTT	50	S3CTT50
		70	S3CTT70
		90	S3CTT90
	PTT	50	S3PTT50
		70	S3PTT70
		90	S3PTT90
	PBT	50	S3PBT50
		70	S3PBT70
		90	S3PBT90

또는 210 mg(70 wt%) 또는 270 mg(90 wt%)을 용매인 DCM 9.7 g에 넣고 자력 교반하였다. 최소한 4시간 이상 교반하여 충분히 균일한 용액이 되도록 하였다. 입자와 고분자간 분산을 위해 1시간 동안 초음파 처리한 후, 반응기를 fume 후드로 옮겨 직경 10 cm의 petri dish에 담아 두고 상온에서 하루 정지하였다. DCM의 끓는점이 39 °C이므로 상온에서 1주일 정도 기다리고 진공오븐에 넣어 잔류 용매를 제거하여 최종 나노복합체 박막을 완성하였다. Table 3에 각 복합 박막의 구성과 샘플명을 나타내었다.

Characterization of Mesoporous Materials and Nanocomposite Films. 메조다공성 물질에 대해 소각 X-선 산란법(SAXS), 질소 흡-탈착 실험과, 고체상 ¹³C와 ²⁹Si NMR, 원소분석 등이 이루어졌으며, 고분자 나노복합체 박막에 대해서도 SAXS로 구조분석을 하였고 주사 전자현미경(SEM)으로 박막의 표면과 측면의 모폴로지를 분석하였다.

소각 X-선 산란 실험은 포항방사광 가속기 3C 빔라인의 방사광($E = 10.5199$ keV, $\lambda = 1.1785$ Å)을 사용하여 수행하였다. 각 샘플을 구리합금 샘플 홀더에 놓고 양쪽을 테이프로 보호한 후 측정하였다.

질소 흡-탈착 등온선은 -196 °C에서 Micromeritics 2420 분석기로 측정하였다. 샘플들은 110 °C 진공 상태에서 2시간 이상 전처리하여 샘플 내부의 다른 기체를 제거한 후 측정하였다. BET(Brunauer-Emmet-Teller) 비표면적은 상대압력이 0.05에서 0.2 사이의 흡착 등온선으로부터 계산되었다. 단일 지점 기공 부피는 0.99의 상대압력에서 흡착된 질소의 양으로부터 얻었다. 기공 크기 분포(pore size distributions; PSD)는 개선된 KJS(Kruk-Jaroniec-Sayari) 방법으로 흡착 등온선으로부터 계산되었다.³¹ 기공 벽두께(t)는 SAXS 분석으로 얻어진 단위 세포 길이(a)에서 PSD의 최대값에서 얻은 기공 크기(D_{KJS})를 감하여(i.e., $t = a - D_{KJS}$) 추정하였다. SAXS와 질소 흡-탈착으로 얻은 정보를 Table 2에 나타내었다.

고체상 ¹³C과 ²⁹Si CP-MAS NMR 스펙트럼은 한국기초과학지원연구원 서울서부센터의 4 mm magic angle(MAS) spinning probe가 장착된 Bruker AVANCE II*(400 MHz) 장비를 사용하였다. ¹³C CP-MAS NMR 실험조건은 다음과 같다: 10 kHz의 spinning rate, 3 s의 delay time, 100.62 MHz의 Lamor 주파수, 2 ms의 contact time. ²⁹Si CP-MAS NMR 실험은 다음 조건으로 얻었다: 6 kHz의 spinning rate, 3 s의 delay time, 79.488 MHz의 radio frequency. 표준 시료로 tetramethylsilane(TMS)을 사용하였다.

니트릴기의 정량 분석은 한국 기초과학지원연구원 서울센터의 Flash EA 1112 series(CE Instruments)를 이용하여 분석하였다.

주사전자현미경(SEM) 이미지는 TESCAN VEGA3 장비를 15.0 kV에서 사용하여 얻었다.

Analysis of Carbon Dioxide Uptake. 이산화탄소 흡착

실험은 TA instrument사의 Q50 thermogravimetric analyzer (TGA)를 사용하였다. 모든 흡착 실험은 상압 조건에서 진행되었다. 팬에 필름을 적당한 크기로 잘라서 로딩시킨 후(메조다공성 실리카 분말의 경우 약 10~15 mg), 질소 유속 100 mL/min 조건 하에서 상온에서부터 110 °C까지 5 °C/min씩 온도를 올려주고 110 °C에서 약 120분 동안 등온상태를 유지하여 물질 내부의 다른 기체들을 제거하고자 하였다. 이 후 샘플 온도를 다시 25 °C로 내려주었다. 이러한 전처리가 끝난 후 바로 이산화탄소 유속 60 mL/min와 질소 유속 40 mL/min의 조건 하에서 180 또는 540분 동안 25 °C 등온조건으로 흡착 결과를 측정하였다. 전처리 후 이산화탄소 기체가 들어간 시점부터의 무게변화를 TGA 장비에 세팅된 micro-balance로 측정하여 이산화탄소 흡착량을 계산하였다. 대조군으로 세가

지 니트릴기를 부착한 메조다공성 분말 샘플과 다공성 물질을 넣지 않은 순수한 SAN 공중합체 박막을 사용하여 흡착량을 비교하였다.

결과 및 토론

Nitrile-modified Mesoporous (Organo-)Silicas. Figure 2(a)는 본 연구에서 합성한 니트릴이 부착된 메조다공성 실리카 및 유기실리카 샘플의 SAXS 형태를 나타낸다. CTT는 MCM-41, PTT는 SBA-15, PBT는 벤젠실리카에 각각 니트릴을 부착한 샘플들이다. 세가지 샘플 모두 $p6mm$ 의 육방형 구조를 나타내며, 첫번째 나타나는 피크로부터 구해지는(i.e. $\sim 2\pi/q$) 각 샘플의 Bragg spacing은 4.03, 10.11, 10.95 nm이 얻어졌다. 이로부터 각 샘플의 단위세포 길이(a)는 4.66, 11.67, 12.64 nm로 계산된다. Table 2에 이를 정리하여 나타내었다. 또한 Figure 2(b-d)에서 보여지듯이 SAN 고분자와 혼합되어도 그 구조를 잘 유지하는 것을 알 수 있다.

Figure 3은 질소 흡-탈착 등온선과 그로부터 얻어진 기공크기 분포를 나타낸다. 니트릴을 붙이기 전 샘플과 니트릴을 붙인 샘플에 대해 비교하여 나타내었다.

모든 샘플에 대해 메조기공을 나타내는 type IV 질소 흡-탈착 등온선 모양을 보였고, P123 블록공중합체를 템플릿으

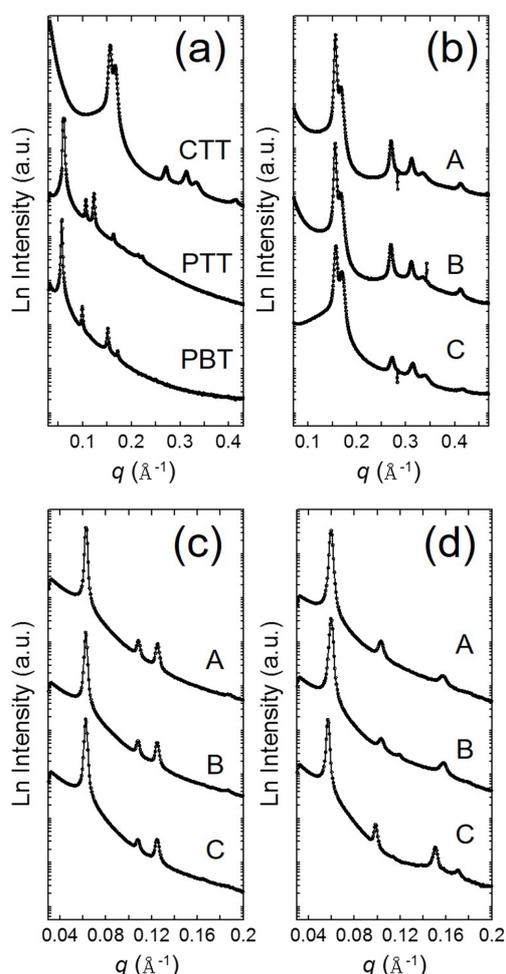


Figure 2. Synchrotron SAXS patterns recorded of (a) nitrile-modified hexagonal ($p6mm$) mesoporous silica and (b, c, d) composite thin films using a SAN1 copolymer. The sequence of the SAXS patterns from (b) to (d) refer to the following samples: (b) composite films using CTT; (c) PTT; (d) PBT. A – 50 wt% silica, B – 70 wt% silica, and C – 90 wt% silica, respectively.

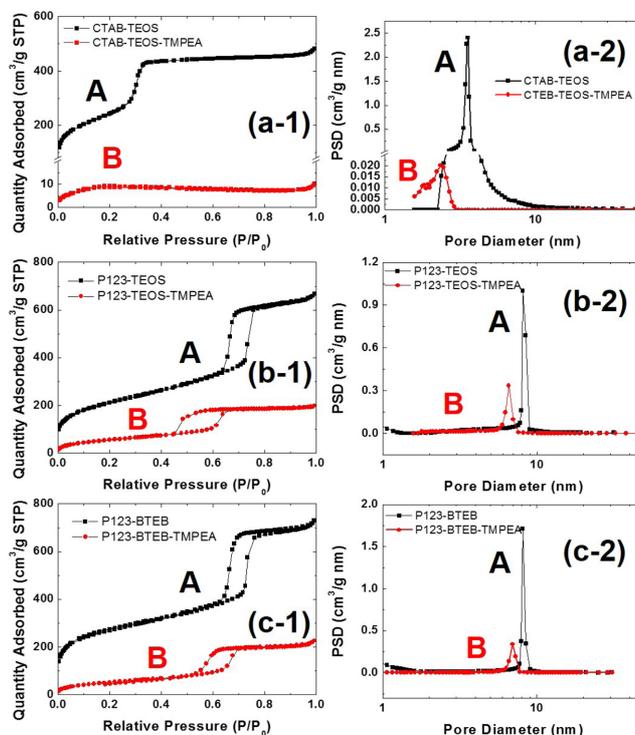


Figure 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a-1, b-1, c-1) and pore size distributions (a-2, b-2, c-2) recorded for hexagonal mesoporous silicas (A); its nitrile-modified samples (B).

로 사용한 경우 전형적인 hysteresis를 보였다. 흡착이 급격하게 높아지는 부분도 메조기공 구조를 나타내며, 기공의 크기에 따라 다르게 나타남을 알 수 있다. CT-CTT(Figure 3(a)), PT-PTT(Figure 3(b)), PB-PBT(Figure 3(c)) 샘플에 대해 BET 비표면적은 각각 879에서 34 m²/g, 762에서 207 m²/g, 959에서 193 m²/g으로 낮아졌다. 기공의 총 부피도 니트릴 첨가에 따라 모두 낮아지는 것으로 Figure 3(a-1, b-1, c-1)의 A와 B 흡착 등온선의 높이를 통해 알 수 있다. 니트릴기 추가에 대한 표면적과 부피의 감소를 확인할 수 있었다. Table 2에 그 정량적인 값들을 정리하여 나타내었다.

KJS(Kruk-Jaroniec-Sayari) 방법으로 얻어진 기공 크기 분포를 Figure 3(a-2, b-2, c-2)에 각각 나타내었다. 니트릴기가 없는 CT, PT, PB 샘플은 3.56, 8.09, 8.11 nm를 각각 보였고 니트릴이 부착된 CTT, PTT, PBT은 2.34, 6.55, 6.94 nm로 각각 낮아졌다. 니트릴기 추가에 의한 기공 내부 공간의 감소 현상으로 생각된다. SAXS 결과로 얻은 육방형 단위세포 길이(a)에서 기공크기를 감하면 기공 벽 두께를 알 수 있다. 벽 두께는 각 샘플에 대해 니트릴기 붙은 샘플들이 1.3~1.7 nm 정도 증가함을 알 수 있다. Table 2에 합성된 메조다공성 물질의 기공 분석 결과들을 정리하여 나타내었다.

Figure 4는 니트릴을 붙이기 전과 후의 고체상 ²⁹Si CP-MAS NMR 스펙트럼을 나타낸다. Figure 4(a-A)는 CT 샘플에 대한 스펙트럼으로 -91, -101, -110 ppm에서 전형적인 실리카 물질의 공명인 Q 피크를 보인다. 세 피크는 Q²((HO)₂-Si(OSi)₂), Q³((HO)-Si(OSi)₃), Q⁴(Si(OSi)₄)에 각각 대응된다. 이러한 실리카 구조는 tetraethylorthosilicate(TEOS)의 해리와 불완전 축합반응에 기인한다.

Figure 4(a-B)는 CTT 샘플의 스펙트럼으로 Q 피크 외에 -59.5, -68 ppm의 T 피크가 나타남을 알 수 있고, 이는 T²(C-Si(OSi)₂(OH))와 T³(C-Si(OSi)₃)에 각각 대응된다. 이는 니트릴 그룹이 있는 N-[3-(trimethoxysilyl)-propyl]ethylenediamine(TMPEA)에서 기인한다고 보여지며,¹⁶ 또한 Q² 피크의 감소와 Q⁴/Q³ 피크 비의 증가는 CT 샘플 표면의 하이드록시 그룹과 TMPEA의 수화된 메톡시 그룹간의 화학 결합에 기인한 것으로 생각된다. Figure 4(b-A)는 PT, Figure 4(b-B)는 PTT 샘플을 각각 나타내며 이는 Figure 4(a)와 거의 유사한 공명 피크와 변화를 보인다. Figure 4(c)는 PB와 PBT 샘플의 NMR 스펙트럼이다. Figure 4(c-A)는 -62, -71, -80 ppm에서 전형적인 T 공명 피크를 보이며, 이는 T¹(C-Si(OSi)(OH)₂), T²(C-Si(OSi)₂(OH)), T³(C-Si(OSi)₃)에 대응된다. 유기 실리카 전구물질인 BTEB의 화학 결합으로 나타나는 실리카 결합 형태임을 알 수 있다. 반면, Figure 4(c-B)는 T¹ and T² 피크가 약간 움직여 -60과 -69 ppm에서 나타나며 T³ 피크는 -80 ppm에서 그대로 유지되었다. 니트릴이 부착된 Figure 4(a-B & b-B) 피크의 변화를 고려했을때, 이는 니트릴기에서 공명되는 T², T³ 피크와 기존 벤젠실리카 피크와의 중첩에 의한 것으로

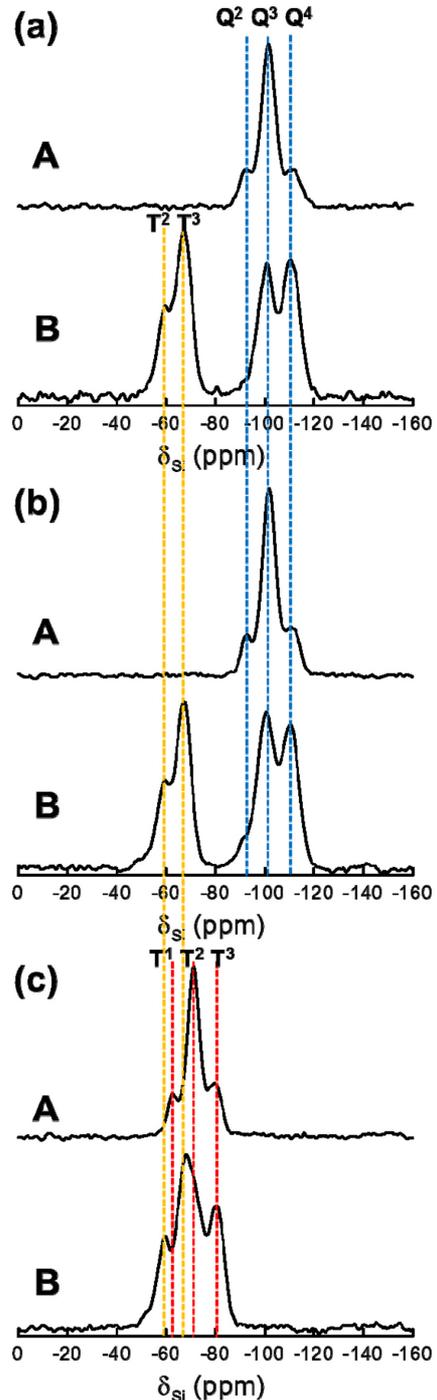


Figure 4. Solid state ²⁹Si CP-MAS NMR spectra of (a-A) CT (MCM-41); (a-B) CTT; (b-A) PT (SBA-15); (b-B) PTT; (c-A) PB; (c-B) PBT mesoporous silica and organosilica samples.

생각된다. 또한 PB 샘플(Figure 4(c-A))에 비해 PBT 샘플(Figure 4(c-B))의 T³/T² 피크비가 증가하였으므로, 벤젠실리카 표면의 하이드록시 그룹과 추가로 도입한 TMPEA 메톡시 그룹간 화학결합이 이루어졌음을 알 수 있다. Figure 4의

고체상 ²⁹Si CP-MAS NMR 스펙트럼은 메조다공성 실리카 및 유기실리카 내의 실리카의 결합형태와 추가로 도입한 TMPEA 유기실레인의 결합이 잘 이루어짐을 확인할 수 있는 결과라 할 수 있다.

니트릴이 함유된 TMPEA와 메조다공성 물질 표면간의 화학결합은 ²⁹Si NMR에 의해 확인되었으며, 니트릴 그룹의 생존과 변형 여부를 알아보기 위해 ¹³C CP-MAS NMR을 측정하였다. Figure 5(a-c)는 순서대로 각각 CTT, PTT, PBT 샘플의 고체상 ¹³C CP-MAS NMR 스펙트럼을 보여준다. Figure 5 윗부분 TMPEA 물질의 구조식에 적힌 숫자는 ChemDraw

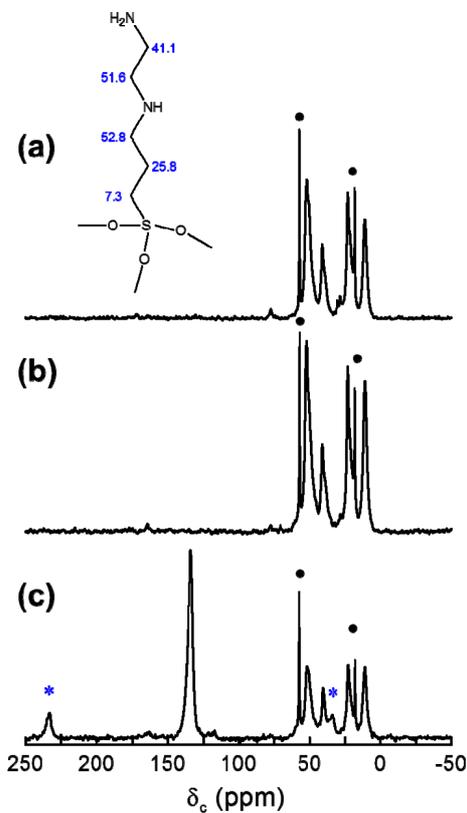


Figure 5. Solid state ¹³C CP-MAS NMR spectra of CTT (a); PTT (b); PBT (c) nitrile-modified mesoporous silica and organosilica samples. Numbers in schemes represent the chemical shifts (ppm) for respective carbons simulated by ChemDraw software package. Asterisks refer to spinning side bands of cyclic phenylene group in PBT sample. Dots are for residual polymer templates.

Table 4. Elemental Analysis for Nitrile-modified Mesoporous Silica and Organosilica Samples

Sample	N (wt%)	C (wt%)	H (wt%)
CTT	5.46	14.62	4.05
PTT	5.53	13.69	3.84
PBT	6.06	27.48	4.94

소프트웨어를 사용하여 알아낸 각 위치에서의 탄소의 공명 변위(shift)를 나타내는 ppm이다. 별표는 벤젠실리카 내부에 들어있는 육각형 순환구조인 페닐렌 그룹의 spinning side bands를 나타낸다. 검정 원으로 표시된 피크는 잔존하는 고분자 템플릿으로부터 나오는 피크이다. Figure 5(a-c) 모두 11, 24, 41, 52 ppm에서 뚜렷한 4개의 공명 피크를 보이며, 이 피크들은 시뮬레이션으로 얻은 7.3, 25.8, 41.1, 51.6-52.8 ppm 과 유사한 위치이다. Figure 5(c)에 보여지는 133 ppm 피크는 BTEB 유기 실리카의 페닐렌 그룹을 나타낸다. 따라서 Figure 5의 ¹³C NMR 스펙트럼은 니트릴을 함유한 TMPEA 내부 탄화수소 알킬 그룹이 졸-겔 반응 중에 손실 또는 변형되지 않음을 분명하게 나타낸다. 또한 Table 4에 나타난 바와 같이 원소분석 결과도 니트릴 그룹 내에 존재하는 질소의 함량이 5.4~6.1 wt%로 얻어졌다. PBT 샘플의 경우 벤젠고리에 있는 탄소 때문에 탄소의 함량이 27 wt%가 측정되었고, CTT, PTT 샘플의 탄소는 니트릴 그룹을 가지는 TMPEA 사슬의 알킬 그룹들을 나타낸다.

Figure 6은 니트릴기 부착 전의 메조다공성 물질의 SEM 사진이다. 양이온 계면활성제 CTAB을 템플릿으로 사용해서 제조한 메조다공성 물질은 1 μm 직경의 구형으로 제조하였고 (Figure 6(a)), 비이온성 공중합체 P123을 템플릿으로 제조한 메조다공성 물질은 실리카와 유기실리카 모두 짧은 막대 모양을 보인다(Figure 6(b,c)).

Figure 7은 니트릴을 부착한 샘플의 메조다공성 물질의 SEM 이미지이다. 니트릴을 부착하기 전과 후의 모폴로지가 크게 달라지지 않음을 관찰할 수 있다.

SAN/Mesoporous Materials Nanocomposite Film. Table 1에 본 연구에서 사용한 SAN 공중합체 3가지의 MI와 분자량, styrene/acrylonitrile 몰비 등의 정보를 나타내었다. Styrene/acrylonitrile의 몰비는 3종류 모두 비슷한 10~11로 풀

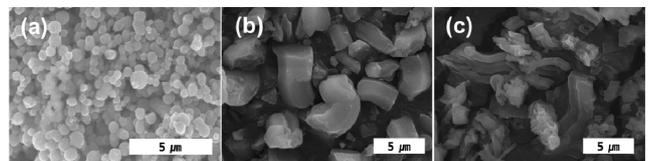


Figure 6. SEM micrographs of (a) CT; (b) PT; (c) PB samples, respectively.

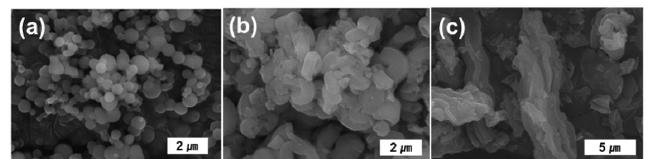


Figure 7. SEM micrographs of (a) CTT; (b) PTT; (c) PBT samples, respectively.

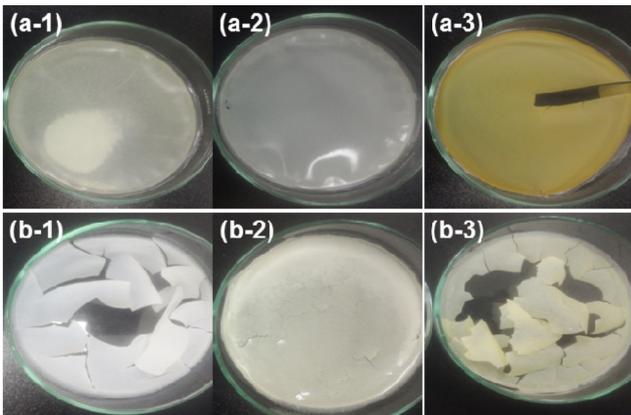


Figure 8. Representative photos of composite thin films of MI ((a) 25, (b) 55) of SAN copolymer and amount of silica ((a) 50 wt%, (b) 90 wt%). Numbers (1-3) represent different functionalized mesoporous (organo-)silicas such as (1) CTT, (2) PTT, and (3) PBT, respectively.

리스티렌이 91~92 mol%임을 알 수 있다. GPC로 측정된 수 평균분자량은 3000~49000 g/mol 정도이고 이는 MI와 연관되어 분자량이 가장 큰 SAN1이 MI가 가장 낮은 25 g/10 min (220 °C, 10 kg에서의 측정값)의 값을 보였고, 분자량이 가장 작은 SAN3가 MI는 가장 큰 55 g/10 min의 값을 보였다. 세 가지 다른 분자량을 갖는 SAN 공중합체를 사용하여 나노복합체 박막 제조와 이산화탄소 흡착 효과에 고분자의 분자량의 영향이 있는지를 알아보려고 하였다.

Table 3에 나노복합체 박막 제조에 사용한 SAN 공중합체, 메조다공성 실리카 종류와 함량 등의 조합을 나타내었다. 3가지 SAN과 3가지 메조다공성 물질, 그리고 50, 70, 90 wt%의 메조다공성 물질 함량 등의 조건으로 총 27가지의 나노복합체 박막을 제조하였고 각 샘플을 명명하여 나타내었다.

Figure 8은 제조한 복합체 박막 중에서 대표적으로 균일하게 잘 만들어진 박막(Figure 8(a))과 상분리 또는 균열이 보이는 박막(Figure 8(b))을 사진으로 나타내었다. 결론적으로 SAN1(MI=25)과 SAN2(MI=29) 공중합체를 사용한 경우, 메조다공성 물질에 관계없이 50, 70 wt% 함량의 경우는 10 cm의 직경과 100 μm 이내의 두께를 갖는 균일한 박막을 제조할 수 있었지만, SAN3(MI=55) 공중합체를 사용한 경우와 메조다공성 물질이 90 wt% 함량의 경우는 10 cm 직경의 박막은 얻을 수 없었고 균열이 존재하여 여러 조각으로 나누어진 형태를 보였다(Figure 8(b)). 이는 분자량이 어느 정도 큰 고분자를 사용하는 경우에만, 고분자 사슬간의 분산력의 증가와 얽힘 현상으로 박막 형태로의 연속상을 구현할 수 있다는 것을 알 수 있으며, 분말인 메조다공성 분산상 물질을 너무 많이 사용하면 마찬가지로 고분자간의 연속상을 얻기 어려워 균일한 박막을 얻을 수 없는 실험 결과임을 알 수 있다.

균일한 박막 형태를 유지한 샘플 중에서 분자 관점에서 혼

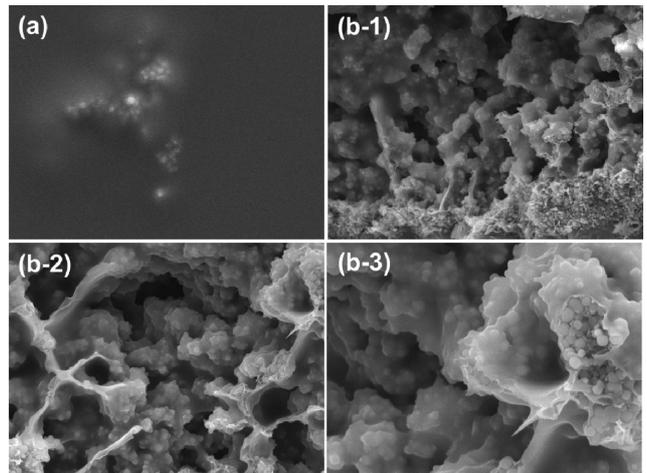


Figure 9. (a) SEM micrographs of surface section of composite thin films containing 70% of CTT silica with SAN1 (MI = 25) copolymer; (b) cross section (magnification: (a) 5 k, (b-1) 3 k, (b-2) 5 k, and (b-3) 10 k).

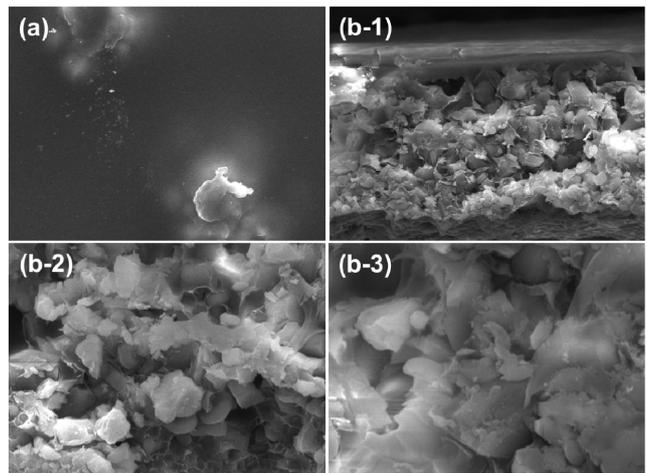


Figure 10. (a) SEM micrographs of surface section of composite thin films containing 70% of PTT silica with SAN1 (MI = 25) copolymer; (b) cross section (magnification: (a) 5 k, (b-1) 3 k, (b-2) 5 k, and (b-3) 10 k).

합 형태를 관찰하고자 SEM 분석을 하였다. Figure 9는 SAN1 공중합체와 CTT 70 wt% 조합의 박막을 표면과 측면 부분을 확대한 사진이며, Figure 10은 SAN1 공중합체와 PTT 70 wt%의 조합, Figure 11은 SAN1과 PBT 70 wt%의 조합의 박막에 대한 것이다. Figure 9(b)는 구형의 CTT 입자의 형태가 그대로 드러나며, 입자와 입자간 빈 공간이 있는 부분이 관찰된다. Figure 10(b)는 막대 입자의 PTT 형태가 보이며 Figure 9(b)와 같이 입자와 입자간 비어있는 부분도 관찰된다. Figure 11(b)의 경우, 다른 박막과 달리 빈 공간이 가장 적게 나타나고 밀도가 가장 높게 혼합이 된 것으로 관찰된다. 이는 PBT를 구성하고 있는 벤젠실리카의 페닐렌 그룹과 SAN 공중합

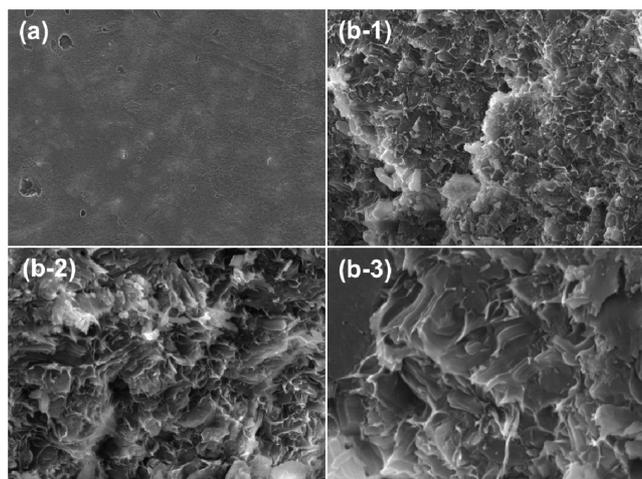


Figure 11. (a) SEM micrographs of surface section of composite thin films containing 70% of PBT silica with SAN1 (MI = 25) copolymer; (b) cross section (magnification: (a) 5 k, (b-1) 3 k, (b-2) 5 k, and (b-3) 10 k).

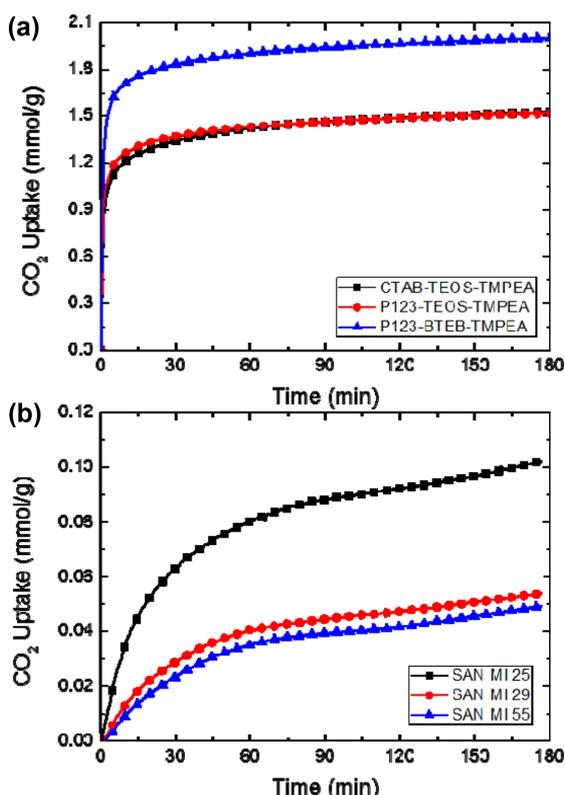


Figure 12. Comparison of CO₂ adsorption kinetics obtained by TGA microbalance: (a) mesoporous (organo-)silicas; (b) pristine SAN copolymer thin film.

체 내부의 폴리스티렌 페닐렌 기와의 π-π 분자간 인력 때문인 것으로 생각된다. PBT/SAN 고분자 혼합이 가장 상용화도(compatibility)가 높은 것으로 관찰된다.

Table 5. CO₂ Uptake of SAN/Mesoporous Silica Composite Films under CO₂ Flow of 60 mL/min and N₂ Flow of 40 mL/min at 25 °C for 180 min

Sample	CO ₂ uptake (mmol/g)
S1CTT50	0.3364
S1CTT70	0.4631
S1PTT50	0.2608
S1PTT70	0.3287
S1PBT50	0.1595
S1PBT70	0.2234
S2CTT50	0.3200
S2CTT70	0.4108
S2PTT50	0.2956
S2PTT70	0.3636
S2PBT50	0.1848
S2PBT70	0.2016
S3CTT50	0.3009
S3CTT70	0.3538
S3PTT50	0.2478
S3PTT70	0.3736
S3PBT50	0.1638
S3PBT70	0.1829

Carbon Dioxide Adsorption Analysis. Figure 12(a)는 TMPEA로 개질한 메조다공성 물질 CTT, PTT, PBT 샘플의 상온, 상압에서의 이산화탄소 흡착 결과이며, Figure 12(b)는 순수한 SAN 공중합체 3가지의 이산화탄소 흡착 결과이다. 메조다공성 물질의 경우, Figure 12(a)에서 보여지듯이 3시간 동안 PBT가 2.0 mmol/g 정도의 흡착량으로 가장 높은 값을 보인다. CTT와 PTT는 1.4 mmol/g의 비슷한 값을 보였다. 대기 상에 미량 존재하는 물 분자와 같은 극성 증기(vapor)들의 물질량이 낮아서 확산 속도가 빠를 뿐만 아니라, 쌍극자간 인력이 비극성 분자들에 존재하는 분산력에 비해 강하므로, 고체 흡착제로 사용한 다공성 실리카 표면이 모두 쌍극자를 나타내는 -OH와 -NH₂ 등으로 이루어졌다면, 극성 기체들과의 수소 결합을 할 수 있으므로 이산화탄소에 비해 다공성 고체 표면에 빠르게 확산되고 흡착될 수 있다. 따라서 비극성이며 수소 결합하지 못하는 벤젠링과 같은 분자들이 표면에 -OH 또는 -NH₂ 그룹의 밀도를 낮추면 물분자의 확산과 흡착 현상을 다소 낮출 수 있으며 이로 인해 비극성 이산화탄소의 흡착 효과를 조금 더 증진시킬 수 있음을 나타낸다. 기체상 이산화탄소는 선형의 비극성 분자이며, 사극자(quadrupole)가 존재하여 분자 내 가운데에 위치한 탄소 원자의 전자밀도가 낮은 형태로 존재한다. 벤젠 그룹은 이중결합 내에 파이 결합의 존재로 전자가 풍부한(electron-rich) 터널이 존재하여 이

산화탄소 분자 내의 탄소 원자와의 분산력이 좀 더 강하게 작용하는 것으로 생각된다.¹⁶

SAN 공중합체의 경우 MI가 가장 낮은 SAN1(MI=25) 고분자 박막이 0.1 mmol/g 정도의 흡착량으로 가장 높은 값을 보였다. SAN1과 SAN2 고분자의 경우는 0.055와 0.05 mmol/g의 상대적으로 낮은 흡착량을 보였다. 이는 분자량이 높은 고분자일수록 자유부피가 증가하는 효과로 여겨진다. 또한 SAN 고분자의 경우 흡착 효과가 높지 않지만 어느 정도의 이산화탄소 흡착 효과가 있음을 알 수 있다.

Table 5는 3종류의 개질된 메조다공성 물질과 3종류의 SAN으로 제조된 나노 복합막에 대한 상온 상압에서 3시간 동안의 이산화탄소 흡착 결과이다. Figures 13~15는 SAN1, SAN2, SAN3 고분자 각각에 대해 복합막을 잘 형성한 메조다공성 물질 50, 70 wt%와 혼합한 샘플에 대한 이산화탄소 흡착량을 시간에 따라 나타낸 그래프이다. 모두 0.15 mmol/g 이상의 흡착량을 보여주며, 가장 높은 흡착량을 보인 샘플은 SAN1 고분자와 70 wt%의 CTT를 사용한 S1CTT70 샘플로 0.4631 mmol/g을 흡착했다. 이는 복합체 제조 전 PBT 흡착 능력이 CTT에 비해 높다는 Figure 12(b)의 결과와 다른 결과이다.

전체적으로 일반적인 흡착 경향을 정리하자면, CTT를 함유한 복합막, 그리고 70 wt%의 경우 상대적으로 높은 흡착량을 보이는 것을 확인하였고, PBT를 함유한 복합막이 상대적으로 낮은 흡착량을 보였다. 이를 Figure 16에 요약하여 나타내었다. Figure 16을 통해 나타난 흡착량의 변화 형태는 SAN 고분자보다는 메조다공성 물질에 더 큰 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있다. 메조다공성 물질의 양이 증가함에 따라 균일한 박막 제조가 가능했던 70 wt%까지 증가하는 것은 메조다공성 물질의 효과라 할 수 있다. 또한 PBT 복합체에 비해 PTT, 그리고 CTT의 경우 흡착량의 증가는 복합체 제조에서 비롯된 혼합에 의한 내부구조와 관련된 것으로 생각할 수 있다. Figures 9~11에서 나타낸 SEM 이미지에서 흡착력의 차이를 설명할 수 있다고 생각된다. Figure 9에서 사용된 SAN1과 CTT의 복합막의 형태가 다른 조합보다 분자간 구조에 의해 형성되는 빈 공간들이 많이 보이는 것을 알 수 있다. 또한 Figure 11에서 보여지듯이 SAN1과 PBT와의 조합이 가장 상용성이 좋아 빈 공간들이 거의 보이지 않는다. 이 결과들을 바탕으로 이산화탄소 기체는 비어있는 공간으로 먼저 확산이 된 후, 화학 반응이 가능한 형태로 위치하고 있는 니트릴 그룹과 접촉하여 흡착하는 것으로 생각된다.

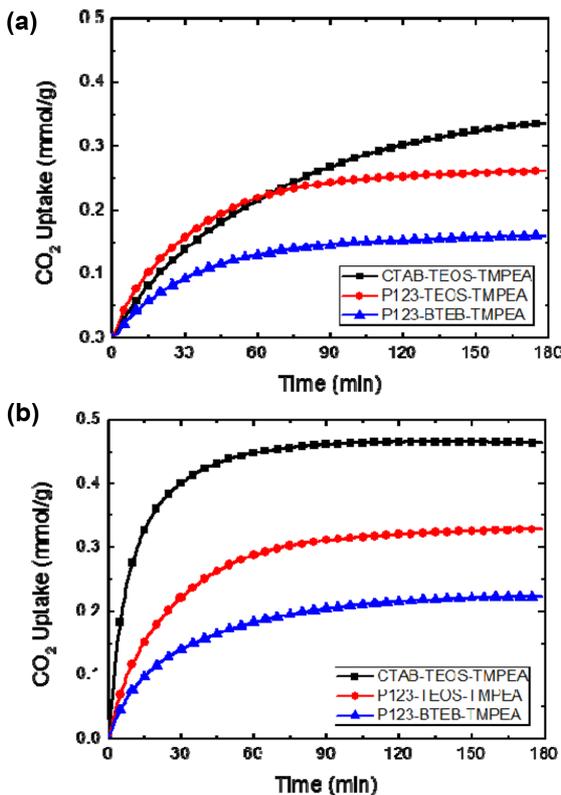


Figure 13. CO₂ adsorption kinetics obtained by TGA for 3 h according to SAN1 (MI = 25) and amount of mesoporous silicas: (a) 50 wt%; (b) 70 wt%.

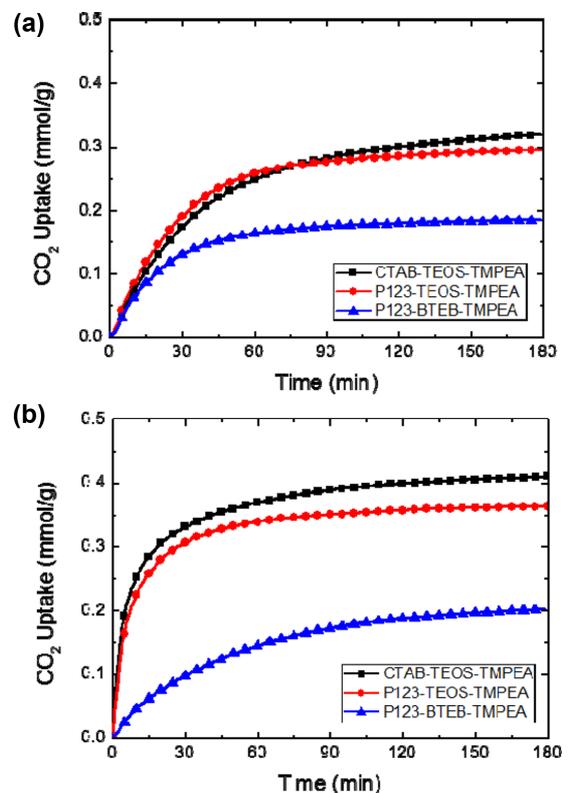


Figure 14. CO₂ adsorption kinetics obtained by TGA for 3 h according to SAN2 (MI = 29) and amount of mesoporous silicas: (a) 50 wt%; (b) 70 wt%.

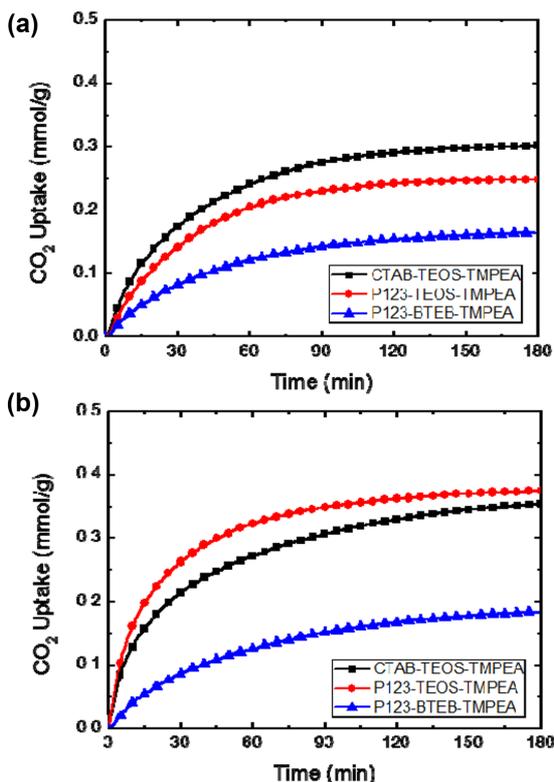


Figure 15. CO₂ adsorption kinetics obtained by TGA or 3 h according to SAN3 (MI = 55) and amount of mesoporous silicas: (a) 50 wt%; (b) 70 wt%.

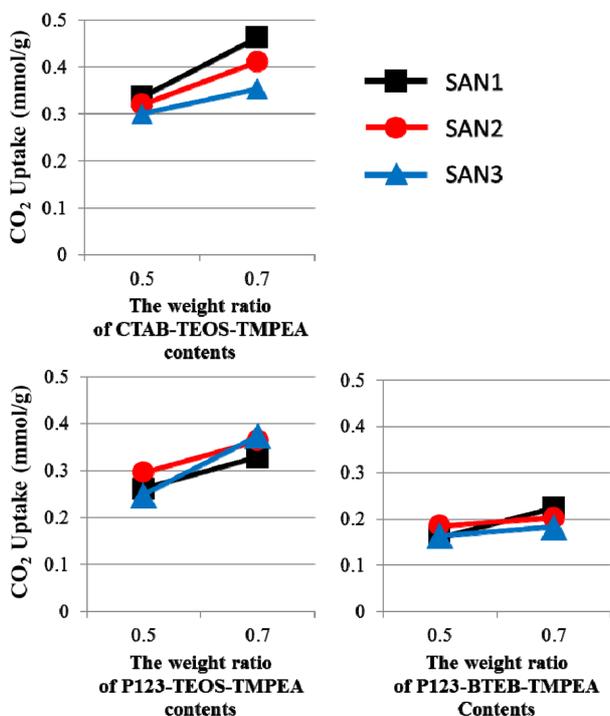


Figure 16. Comparison of CO₂ uptakes for 3 h by TGA for composite thin films containing 50 and 70 wt% of silica contents.

결론

본 연구에서는 이산화탄소 흡착을 위해 니트릴이 부착된 메조다공성 물질과 styrene/acrylonitrile(SAN) 공중합체를 용매 건조법에 의해 100 μm 이내의 두께를 갖는 나노복합막을 제조하였다. SAN 고분자는 MI=25~55의 세 종류(SAN1, SAN2, SAN3)를 사용하였고, 메조다공성 물질은 MCM-41, SBA-15, 그리고 P123 템플릿으로 제조한 벤젠실리카 PMO (periodic mesoporous organosilica)의 세 종류를 TMPEA로 각각 표면 개질하여 제조한 CTT, PTT, PBT 샘플을 사용하였다. 니트릴기가 개질된 메조다공성 물질의 경우 벤젠실리카를 이용한 PBT 샘플이 2 mmol/g의 가장 높은 이산화탄소 흡착량을 보였고, 사용한 SAN 공중합체 중에서는 MI가 가장 낮고(MI=25) 분자량이 가장 높은($M_n=49000$ g/mol) SAN1 샘플이 0.1 mmol/g의 가장 높은 흡착량을 보였다. 나노복합체는 메조다공성 물질이 50, 70 wt%인 경우, SAN1과 SAN2 고분자를 사용하여 10 cm 직경과 100 μm 이내의 두께를 갖는 균열없는 박막을 제조할 수 있었다. 이 중에서 CCT 70 wt%와 SAN1 공중합체의 조합으로 이루어진 복합막이 0.46 mmol/g으로 본 연구에서 제조한 복합막 중에서 가장 높은 값을 보였다. 메조다공성 물질의 외부 모폴로지와 고분자 사슬간의 상용성과 이에 따른 자유부피의 양이 이산화탄소 흡착에 가장 큰 변수로 작용한 것으로 생각된다. 본 연구는 고체상 박막으로 이산화탄소 흡착제를 제조하는 경우, 연속상 고분자와 추가물질의 구조간의 상관 관계를 체계적으로 보여주었고, 따라서, 관련 추가 연구에 도움이 될 것으로 생각된다.

감사의 글: 이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다. 포항 방사광가속기에서의 실험은 미래창조과학부와 포항공대의 지원을 받았습니다.

참고 문헌

1. W. Wang, J. Xiao, X. Wei, J. Ding, X. Wang, and C. Song, *Appl. Energy*, **113**, 334 (2014).
2. S. Shahid and K. Nijmeijer, *J. Membr. Sci.*, **459**, 33 (2014).
3. T. Rodenas, M. van Dalen, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn, and J. Gascon, *Microporous Mesoporous Mater.*, **192**, 35 (2014).
4. T. Zhou, L. Luo, S. Hu, S. Wang, R. Zhang, H. Wu, Z. Jiang, B. Wang, and J. Yang, *J. Membr. Sci.*, **489**, 1 (2015).
5. D. K. Roh, S. J. Kim, H. Jeon, and J. H. Kim, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **5**, 6615 (2013).
6. S. Bali, T. T. Chen, W. Chaikittisilp, and C. W. Jones, *Energy Fuels*, **27**, 1547 (2013).
7. F. Inagaki, Y. Okada, C. Matsumoto, M. Yamada, K. Nakazawa, and C. Mukai, *Chem. Pharm. Bull.*, **64**, 8 (2016).
8. C. E. Powell and G. G. Qiao, *J. Membr. Sci.*, **279**, 1 (2006).
9. A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri, and E. Drioli, *J. Membr. Sci.*,

- 359, 115 (2010).
10. P. Luis, T. Van Gerven, and B. Van der Bruggen, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **38**, 419 (2012).
 11. M. R. Mello, D. Phanon, G. Q. Silveira, P. L. Llewellyn, and C. M. Ronconi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **143**, 174 (2011).
 12. K. S. Lakhi, W. S. Cha, S. Joseph, B. J. Wood, S. S. Aldeyab, G. Lawrence, J. H. Choy, and A. Vinu, *Catal. Today*, **243**, 209 (2015).
 13. H. Jeon, Y. J. Min, S. H. Ahn, S. M. Hong, J. S. Shin, J. H. Kim, and K. B. Lee, *Colloids Surf. A*, **414**, 75 (2012).
 14. C. Gunathilake and M. Jaroniec, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **6**, 13069 (2014).
 15. H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland, and I. Wright, *J. Environ. Sci.*, **20**, 14 (2008).
 16. K. H. Sim, N. W. Lee, J. S. Kim, E.-B. Cho, C. Gunathilake, and M. Jaroniec, *ACS Appl. Mater. Interf.*, **7**, 6792 (2015).
 17. K. Ramasubramanian, M. A. Severance, P. K. Dutta, and W. S. W. Ho, *J. Colloid Interf. Sci.*, **452**, 203 (2015).
 18. F. Rezaei, R. P. Lively, Y. Labreche, G. Chen, Y. Fan, W. J. Koros, and C. W. Jones, *ACS Appl. Mater. Interf.*, **5**, 3921 (2013).
 19. H. H. Tseng, A. K. Itta, T. H. Weng, and Y. L. Li, *Microporous Mesoporous Mater.*, **180**, 270 (2013).
 20. X. Ji, J. E. Hampsey, Q. Hu, J. He, Z. Yang, and Y. Lu, *Chem. Mater.*, **15**, 3656 (2003).
 21. A. Lu, A. Kiefer, W. Schmidt, and F. Schüth, *Chem. Mater.*, **16**, 100 (2004).
 22. J. T. Culp, L. Sui, A. Goodman, and D. Luebke, *J. Colloid Interf. Sci.*, **393**, 278 (2013).
 23. M. W. Anjum, F. de Clippel, J. Didden, A. L. Khan, S. Couck, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, B. F. Sels, and I. F. J. Vankelecom, *J. Membr. Sci.*, **495**, 121(2015).
 24. J. T. Culp, L. Sui, A. Goodman, and D. Luebke, *J. Colloid Interf. Sci.*, **393**, 278 (2013).
 25. T. J. Kim, H. Vrålstad, M. Sandru, and M. B. Hägg, *J. Membr. Sci.*, **428**, 218 (2013).
 26. A. E. Amooghin, H. Sanaeepur, A. Moghadassi, A. Kargari, D. Ghanbari, and Z. S. Mehrabadi, *Sep. Sci. Technol.*, **45**, 1385 (2010).
 27. W. Yave, A. Car, J. Wind, and K. V. Peinemann, *Nanotechnology*, **21**, 395301 (2010).
 28. I. L. Alsvik, M. B. Hägg, and May-Britt, *J. Membr. Sci.*, **428**, 225 (2013).
 29. W. Lu, J. P. Sculley, D. Yuan, R. Krishna, and H. C. Zhou, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 4057 (2013).
 30. M. Lazzari, O. Chiantore, R. Mendichi, and M. A. Lo'pez-Quintela, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 1382 (2005).
 31. M. Jaroniec and L. A. Solovyov, *Langmuir*, **22**, 6757 (2006).