



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0147315
(43) 공개일자 2024년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/10 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 69/108 (2022.08)
B01D 67/0088 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2023-0043081
(22) 출원일자 2023년03월31일
심사청구일자 2023년03월31일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
최정규
서울특별시 성북구 안암로 145 고려대학교화공생명공학과
김세진
서울특별시 강남구 압구정로29길 69(압구정동 현대아파트) 201동 603호
(74) 대리인
최훈식

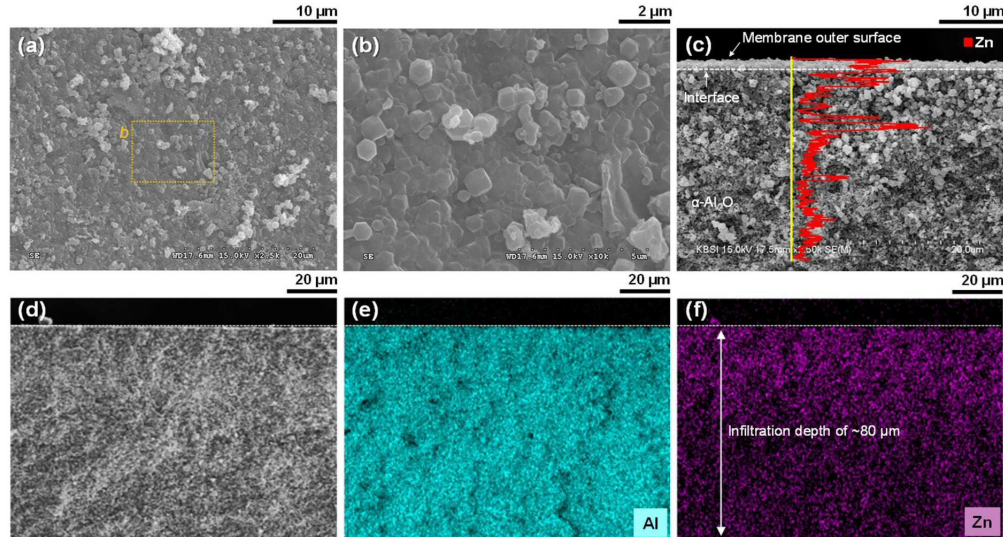
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 열적으로 안정한 다공성 분리막 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고온에서 가스 분리 성능의 열적 안정성 및 장기 안정성이 확보될 수 있는 열적으로 안정한 다공성 분리막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 상기 다공성 분리막은 다공성 지지체의 표면에 형성된 제1 ZIFs(Zeolitic Imidazolate Frameworks)부 및 상기 다공성 지지체의 내부에 매립되어 형성된 제2 ZIFs부를 포함하고, 상기 제2 ZIFs부는 상기 제1 ZIFs부와 상기 제2 ZIFs부의 계면으로부터 일정 깊이 침투된 상태로 형성되는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 69/106 (2022.08)

C01B 3/503 (2013.01)

B01D 2257/108 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415180004
과제번호	20202020800330
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지수요관리 핵심기술개발사업
연구과제명	정밀화학산업 반응-분리·정제 에너지절감 공정 기술 개발 및 실증
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국화학연구원
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711158106
과제번호	2020R1A2C1101974
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(이공)(유형1-1)중견연구(연평균연구비 1.5억원 이내)
연구과제명	도전적인 이성질체 혼합물 분리를 위한 차세대 제올라이트 분리막: 미세기공/메조기
공 하이브리드 구조 설계	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 지지체의 표면에 형성된 제1 ZIFs(Zeolitic Imidazolate Frameworks)부 및 상기 다공성 지지체의 내부에 매립되어 형성된 제2 ZIFs부를 포함하고, 상기 제2 ZIFs부는 상기 제1 ZIFs부와 상기 제2 ZIFs부의 계면으로부터 일정 깊이 침투된 상태로 형성되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 ZIFs부는 0.1 μm 내지 10 μm 의 두께를 가지고,

상기 제2 ZIFs부는 상기 제1 ZIFs부와 상기 제2 ZIFs부의 계면으로부터 10 μm 내지 500 μm 의 깊이까지 침투하여 형성되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 ZIFs부 및 상기 제2 ZIFs부는,

상기 다공성 지지체의 표면 및 내부에 제1 농도의 아연염 용액을 이용하여 Zn 전구체를 사전 증착 및 고정화한 다음, 상기 Zn 전구체가 사전 증착 및 고정화된 다공성 지지체를 이미다졸 또는 이미다졸 유도체 용액과 반응시켜 형성되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 제1 농도는 0.27 M ~ 0.58 M 범위인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 Zn 전구체의 사전 증착 및 고정화는,

상기 다공성 지지체를 상기 아연염 용액에 1~12 시간 동안 침지시켜 상기 다공성 지지체의 표면 및 내부에 Zn 전구체를 미리 흡착시킨 다음, 상기 Zn 전구체를 미리 흡착시킨 다공성 지지체를 진공오븐 내에서 30~200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 1~24 시간 동안 건조하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 이미다졸 또는 이미다졸 유도체 용액과의 반응은,

상기 Zn 전구체가 사전 증착 및 고정화된 다공성 지지체를 이미다졸 또는 이미다졸 유도체 용액에 침지시킨 다음, 50~200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1~72 시간 동안 반응시켜 Zn 전구체와 이미다졸의 결정을 상기 다공성 지지체 표면 및 내부에 형성시키는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 아연염은 질산아연, 아세트산아연, 염화아연, 황산아연, 브롬화아연 및 요오드화아연으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 이미다졸 또는 이미다졸 유도체는 벤지미다졸(benzimidazole), 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 4-메틸이미다졸(4-methylimidazole), 2-메틸벤지미다졸(2-methylbenzimidazole), 2-니트로이미다졸(2-nitroimidazole), 5-니트로벤지미다졸(5-nitrobenzimidazole), 및 5-클로로벤지미다졸(5-chlorobenzimidazole)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 아연염 용액 또는 이미다졸 또는 이미다졸 유도체 용액은 메탄올, 에탄올, 프로판올, iso-프로판올, tert-부탄올, n-부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산 및 증류수로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 용매에 용해시킨 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체 표면은 일정 횟수만큼 연마될 수 있고, 상기 다공성 지지체 표면을 20 내지 100회 연마한 경우에도 200 °C에서 3.1-3.8의 H_2/CO_2 분리계수를 나타내는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.

청구항 11

제1항에 있어서,

300~360 °C에서 36~168 시간 동안 분리성능이 유지되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 다공성 분리막을 이용하여 H_2 와 CO_2 의 혼합가스 또는 합성가스(syngas)로부터 수소를 분리하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 100~500 °C의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 수소를 분리하는 방법.

청구항 14

다공성 지지체의 표면 및 내부에 제1 농도의 아연염 용액을 이용하여 Zn 전구체를 사전 증착 및 고정화하는 단계; 및

상기 Zn 전구체가 사전 증착 및 고정화된 다공성 지지체를 이미다졸 또는 이미다졸 유도체 용액과 반응시키는 단계를 포함하고,

상기 다공성 지지체의 표면에는 제1 ZIFs부가 형성되고, 상기 다공성 지지체의 내부에는 제2 ZIFs부가 매립되어 형성되되, 상기 제2 ZIFs부는 상기 제1 ZIFs부와 상기 제2 ZIFs부의 계면으로부터 일정 깊이 침투된 상태로 형성되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 제1 ZIFs부는 0.1 μm 내지 10 μm 의 두께를 가지고,

상기 제2 ZIFs부는 상기 제1 ZIFs부와 상기 제2 ZIFs부의 계면으로부터 10 μm 내지 500 μm 의 깊이까지 침투하여 형성되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 제1 농도는 0.27 M ~ 0.58 M 범위인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 Zn 전구체의 사전 증착 및 고정화는,

상기 다공성 지지체를 상기 아연염 용액에 1~12 시간 동안 침지시켜 상기 다공성 지지체의 표면 및 내부에 Zn 전구체를 미리 흡착시킨 다음, 상기 Zn 전구체를 미리 흡착시킨 다공성 지지체를 진공오븐 내에서 30~200 °C의 온도로 1~24 시간 동안 건조하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 18

제14항에 있어서,

상기 이미다졸 또는 이미다졸 유도체 용액과의 반응은,

상기 Zn 전구체가 사전 증착 및 고정화된 다공성 지지체를 이미다졸 또는 이미다졸 유도체 용액에 침지시킨 다음, 50~200 °C에서 1~72 시간 동안 반응시켜 Zn 전구체와 이미다졸의 결합을 상기 다공성 지지체 표면 및 내부에 형성시키는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 19

제14항에 있어서,

상기 아연염은 질산아연, 아세트산아연, 염화아연, 황산아연, 브롬화아연 및 요오드화아연으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 20

제14항에 있어서,

상기 이미다졸 또는 이미다졸 유도체는 벤지미다졸(benzimidazole), 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 4-메틸이미다졸(4-methylimidazole), 2-메틸벤지미다졸(2-methylbenzimidazole), 2-니트로이미다졸(2-nitroimidazole), 5-니트로벤지미다졸(5-nitrobenzimidazole), 및 5-클로로벤지미다졸(5-chlorobenzimidazole)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 21

제14항에 있어서,

상기 아연염 용액 또는 이미다졸 또는 이미다졸 유도체 용액은 메탄올, 에탄올, 프로판올, iso-프로판올, tert-부탄올, n-부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산 및 증류수로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 용매에 용해시킨 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 22

제14항에 있어서,

상기 다공성 지지체 표면은 일정 횟수만큼 연마될 수 있고, 상기 다공성 지지체 표면을 20 내지 100회 연마한 경우에는 200 °C에서 3.1~3.8의 H_2/CO_2 분리계수를 나타내는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 23

제14항에 있어서,

300~360 ℃에서 36~168 시간 동안 분리성능이 유지되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성 분리막 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 고온에서 가스 분리 성능의 열적 안정성 및 장기 안정성이 확보될 수 있는 열적으로 안정한 다공성 분리막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 대부분의 수소는 일산화탄소가 물과 반응하여 이산화탄소와 혼합물로 생성되는데 이를 수성 가스 전환(water gas shift; WGS) 반응이라 한다. 이 반응은 열역학적으로 발열반응이지만, 높은 반응 속도를 확보하기 위해 200~500 ℃에 해당하는 고온에서 반응이 진행된다. 발열반응이기 때문에 높은 온도에서의 수소로의 평형 전환율은 제한이 되어, 반응을 통해 생성되는 수소를 반응과 동시에 분리할 수 있는 분리막 반응기가 제안되었다. 이는 평형상태의 전환에서 선택적으로 수소만을 분리막 반응기의 벽을 통해 제거함으로써 평형상태를 좀 더 생성되는 쪽으로 전환할 수 있기 때문이다. 위와 같은 고온에서 반응이 진행되므로 분리막 반응기에서 벽의 역할을 하는 분리막의 높은 열적 안정성에 대한 기술력 확보가 필수적이다.

[0004] 제올리틱 이미다졸레이트 프레임워크-8(Zeolitic Imidazolate Framework-8, 이하 ZIF-8라고 함)로 형성시킨 분리막의 경우 기공 크기가 0.34 nm로 수소(0.289 nm)와 이산화탄소(0.33 nm)를 크기 차이를 통해 분리할 수 있다. ZIF-8 분리막의 경우, 여러 문헌에서 H₂/CO₂ 분리 능력을 확인할 수 있다(R. Krishna and J. M. van Baten, J. Membr. Sci., 2010, 360, 323-333; Q. Liu et al., J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 17679-17682).

[0005] ZIF-8 분리막 합성 방법 중 하나인 상호확산법(counter diffusion)은 ZIF-8의 구성 물질인 Zn²⁺ 이온과 2-메틸 이미다졸(2-methylimidazole) 분자의 확산 속도, 반응 속도의 비를 조절하여 분리막을 합성하는 방법이다. Zn²⁺ 이온은 다공성 지지체 내부에 있고, 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole) 분자는 외부에 있어 각 농도 차이에 의해 서로 반대방향으로 확산하려는 성질을 가진다. 다공성 지지체 표면에서 두 물질이 만나 ZIF-8 입자를 형성하여 분리막이 합성된다. 이렇게 합성된 ZIF-8 분리막은 프로필렌/프로판(propylene/propane) 분리에서 높은 분리계수를 나타낸다(H. T. Kwon and H. K. Jeong, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 10763-10768).

[0006] 현재 ZIF 분리막의 기술에 있어서, 주로 새로운 분리막의 합성 방법을 제시하는 방향으로 기술이 개발되고 있으나, 실제 WGS 반응에 적용하기 위해서는 고온(200~500 ℃)에서 가스 분리 성능의 열적 안정성 및 장기 안정성이 확보되어야 한다.

[0007] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 국내 등록특허 제10-1905862호(특허문헌 1)에서 "위치 선택적 다공성 분리막의 제조방법 및 상기 제조된 다공성 분리막을 이용한 가스분리방법"을 제안하였다.

[0008] 특허문헌 1에서는 기존의 α-Al₂O₃의 다공성 지지체(기공 크기: 150 nm) 위에 다른 기공 크기를 가지는 γ-Al₂O₃ 층(기공 크기: 5 nm)을 코팅함으로써 Zn²⁺ 이온의 확산 속도를 지연시키는 방법으로 ZIF-8 분리막을 지지체 내부에 선택적으로 합성하였다. 하지만, 특허문헌 1에 의해 생성된 ZIF-8 분리막은 300 ℃에서 최대 10 시간 동안 안정적인 가스 분리 성능을 유지하였으나, 이는 여전히 실제 요구사항을 충족하지 못한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR 10-1905862 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 기술적 과제는 고온에서 가스 분리 성능의 열적 안정성 및 장기 안정성이 확보될 수 있는 열적으로 안정한 다공성 분리막 및 그 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0011] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 전술한 것에 제한되지 않는다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 다공성 분리막을 제공하고, 상기 다공성 분리막은 다공성 지지체의 표면에 형성된 제1 ZIFs(Zeolitic Imidazolate Frameworks)부 및 상기 다공성 지지체의 내부에 매립되어 형성된 제2 ZIFs부를 포함하고, 상기 제2 ZIFs부는 상기 제1 ZIFs부와 상기 제2 ZIFs부의 계면으로부터 일정 깊이 침투된 상태로 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 상기 다공성 분리막을 이용하여 H_2 와 CO_2 의 혼합가스 또는 합성가스(syngas)로부터 수소를 분리하는 방법을 제공한다.
- [0015] 일 실시예에서, 상기 다공성 분리막을 이용하여 H_2 와 CO_2 의 혼합가스 또는 합성가스(syngas)로부터 수소를 분리하는 방법은 100~500 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명은 다공성 분리막의 제조방법을 제공하고, 상기 방법은 다공성 지지체의 표면 및 내부에 제1 농도의 아연염 용액을 이용하여 Zn 전구체를 사전 증착 및 고정화하는 단계; 및 상기 Zn 전구체가 사전 증착 및 고정화된 다공성 지지체를 이미다졸 또는 이미다졸 유도체 용액과 반응시키는 단계를 포함하고, 상기 다공성 지지체의 표면에는 제1 ZIFs부가 형성되고, 상기 다공성 지지체의 내부에는 제2 ZIFs부가 매립되어 형성되되, 상기 제2 ZIFs부는 상기 제1 ZIFs부와 상기 제2 ZIFs부의 계면으로부터 일정 깊이 침투된 상태로 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 ZIFs부는 0.1 μm 내지 10 μm , 바람직하게는 1 μm 내지 5 μm , 가장 바람직하게는 2 μm 내지 4 μm , 더욱 바람직하게는 3 μm 의 두께를 가지고, 상기 제2 ZIFs부는 상기 제1 ZIFs부와 상기 제2 ZIFs부의 계면으로부터 10 μm 내지 500 μm , 바람직하게는 50 μm 내지 200 μm , 가장 바람직하게는 70 μm 내지 150 μm , 더욱 바람직하게는 80 μm 의 깊이까지 침투하여 형성될 수 있다.
- [0018] 상기 제1 ZIFs부 및 상기 제2 ZIFs부의 두께를 상기의 범위로 제어하면, 분리막 반응기에서 벽의 역할을 하는 분리막의 높은 열적 안정성을 확보할 수 있게 된다. 특히, 상기 제1 ZIFs부는 후술되는 바와 같이 연마도 가능하고, 상기 제1 ZIFs부의 연마에도 불구하고 안정적인 분리 성능을 나타냄을 확인하였다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 ZIFs부 및 상기 제2 ZIFs부는, 상기 다공성 지지체의 표면 및 내부에 제1 농도의 아연염 용액을 이용하여 Zn 전구체를 사전 증착 및 고정화한 다음, 상기 Zn 전구체가 사전 증착 및 고정화된 다공성 지지체를 이미다졸 또는 이미다졸 유도체 용액과 반응시켜 형성될 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 농도는 0.27 M ~ 0.58 M, 바람직하게는 0.38 M ~ 0.51 M, 가장 바람직하게는 0.48 M일 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 있어서, 상기 Zn 전구체의 사전 증착 및 고정화는, 상기 다공성 지지체를 상기 아연염 용액에 1~12 시간, 바람직하게는 2~8 시간, 가장 바람직하게는 2~4 시간 동안 침지시켜 상기 다공성 지지체의 표면 및 내부에 Zn 전구체를 미리 흡착시킨 다음, 상기 Zn 전구체를 미리 흡착시킨 다공성 지지체를 진공오븐 내에서 30 ~ 200 °C, 바람직하게는 30 ~ 120 °C, 가장 바람직하게는 40 ~ 60 °C, 더욱 바람직하게는 50 °C의 온도로 1~24 시간, 바람직하게는 2~15 시간, 가장 바람직하게는 2~4 시간 동안 건조하여 이루어질 수 있다.
- [0022] 상기 침지 시간이 길어질수록 다공성 지지체로의 Zn 전구체의 흡착량이 증가할 수 있으며, 이에 따라 진공오븐에서의 건조 시간 또는 건조온도를 적절히 조절하는 것이 바람직하다.
- [0023] 일 실시예에 있어서, 상기 이미다졸 또는 이미다졸 유도체 용액과의 반응은, 상기 Zn 전구체가 사전 증착 및 고정화된 다공성 지지체를 이미다졸 또는 이미다졸 유도체 용액에 침지시킨 다음, 50~200 °C, 바람직하게는 110~130 °C, 가장 바람직하게는 120 °C에서 1~72 시간, 바람직하게는 1~24 시간, 가장 바람직하게는 2~15 시간, 더욱 바람직하게는 2~4 시간 동안 반응시켜 Zn 전구체와 이미다졸의 결합을 상기 다공성 지지체 표면 및 내부에

형성시킬 수 있다.

- [0024] 일 실시예에 있어서, 상기 아연염은 질산아연, 아세트산아연, 염화아연, 황산아연, 브롬화아연 및 요오드화아연으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0025] 일 실시예에 있어서, 상기 이미다졸 또는 이미다졸 유도체는 벤지미다졸(benzimidazole), 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 4-메틸이미다졸(4-methylimidazole), 2-메틸벤지미다졸(2-methylbenzimidazole), 2-니트로이미다졸(2-nitroimidazole), 5-니트로벤지미다졸(5-nitrobenzimidazole), 및 5-클로로벤지미다졸(5-chlorobenzimidazole)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0026] 일 실시예에 있어서, 상기 아연염 용액 또는 이미다졸 또는 이미다졸 유도체 용액은 메탄올, 에탄올, 프로판올, iso-프로판올, tert-부탄올, n-부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산 및 증류수로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 용매에 용해시킨 것일 수 있다.
- [0027] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 지지체 표면은 일정 횟수만큼 연마될 수 있고, 상기 다공성 지지체 표면을 20 내지 100회, 바람직하게는 30 내지 90회 연마한 경우에는 200 °C에서 3.1-3.8의 H_2/CO_2 분리계수를 나타낼 수 있다.
- [0028] 일 실시예에 있어서, 본 발명에 따른 분리막은 300~360 °C에서 36~168 시간, 바람직하게는 72~120 시간, 가장 바람직하게는 72 시간 동안 분리능력이 유지될 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 이상 살펴본 바와 같은 본 발명에 따르면, 다공성 지지체의 표면 및 내부에 Zn 전구체를 증착 및 고정화한 후 ZIF-8 분리막을 합성함으로써 다공성 지지체의 내부에도 분리막을 형성하게 되므로, 분리막이 고온의 가스에 바로 노출되지 않아 기존의 ZIF-8 분리막에 비해 고온에서 가스 분리 성능의 열적 안정성 및 장기 안정성을 확보할 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 $Z_{Zn} a$ 의 평면 및 단면 SEM 이미지를 보여주는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 $Zn a$ 의 평면 및 단면 SEM 이미지를 보여주는 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 $Z_{Zn} a$ 및 $Z_{Znx} a$ 의 XRD 패턴을 보여주는 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 각 침지 및 표면 연마 공정의 개략도이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 $Z_{Zn} a$ 의 분리 성능을 나타내는 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 열적 안정성 테스트 후 $Z_{Zn} a$ 의 XRD 패턴을 나타내는 도면이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 $Z_{Zn} a$ 멤브레인의 온도 의존 분리 성능을 나타내는 도면이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 $Z_{Zn} a$ 및 기존 문헌에 보고된 기타 ZIF-8 멤브레인의 H_2/CO_2 분리 성능을 나타내는 도면이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 $Z_{Zn} a$ 및 기존 문헌에 보고된 기타 ZIF-8 멤브레인의 H_2/CO_2 SF를 나타내는 도면이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 $Zn a$, $Zn_{0.75} a$, $Zn_{0.38} a$ 및 $Zn_{0.19} a$ 의 XRD 패턴을 나타내는 도면이다.
- 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 $Z_{Zn} a$ 의 XRD 패턴과 맨 아래 ZIF-8의 시뮬레이션된 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 $Z_{Zn} a$ 멤브레인의 서로 다른 위치에서 Zn에 대한 EDX 라인 스캔 결과를 나타낸 도면이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 α - Al_2O_3 디스크, $\text{Zn}_{0.75}\alpha$, $\text{Zn}_{0.38}\alpha$ 및 $\text{Zn}_{0.19}\alpha$ 의 평면 SEM 이미지를 보여주는 도면이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{Z}_{\text{Zn}_{0.75}\alpha}$, $\text{Z}_{\text{Zn}_{0.38}\alpha}$ 및 $\text{Z}_{\text{Zn}_{0.19}\alpha}$ 의 평면 SEM 이미지를 보여주는 도면이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄올 침지 및 표면 분쇄 후 $\text{Zn}\alpha$ 샘플의 XRD 패턴을 나타내는 도면이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄올 침지 후 $\text{Zn}\alpha$ 지지체의 평면 SEM 이미지 및 샌드페이퍼로 연삭한 후 $\text{Zn}\alpha$ 지지체의 평면 SEM 이미지를 보여주는 도면이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄올에 침지된 $\text{Zn}\alpha$ 샘플로부터 형성된 ZIF-8 막의 평면 SEM 이미지를 보여주는 도면이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 연마된 $\text{Zn}\alpha$ 샘플로부터 형성된 ZIF-8 막의 평면 SEM 이미지 및 상응하는 H_2/CO_2 SF를 나타내는 도면이다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{Z}_{\text{Zn}_{0.75}\alpha}$, $\text{Z}_{\text{Zn}_{0.38}\alpha}$ 및 $\text{Z}_{\text{Zn}_{0.19}\alpha}$ 의 온도 의존적 H_2/CO_2 분리 성능을 나타내는 도면이다.

도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 300 °C에서 최대 72 시간 동안 측정된 4개의 독립적인 $\text{Z}_{\text{Zn}\alpha}$ 멤브레인의 H_2/CO_2 분리 성능을 나타내는 도면이다.

도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 300 °C에서 최대 약 22 시간 동안 등물 습식 H_2/CO_2 이원 혼합물 공급에 대한 $\text{Z}_{\text{Zn}\alpha}$ 의 장기 열수 안정성 시험 결과를 나타내는 그래프이다.

도 22는 도 21에 표시된 300 °C에서 열수 안정성 테스트 후 $\text{Z}_{\text{Zn}\alpha}$ 및 $\text{Z}_{\text{Zn}\alpha}$ 의 XRD 패턴을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0033] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한, 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.

[0034] 또한, 본 명세서의 다양한 실시예들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시예에 제 1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시예에서는 제 2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시예는 그것의 상보적인 실시예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.

[0035] 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다.

[0036] 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.

[0038] 본 발명에서는 Zn 전구체 또는 소스를 리간드 용액과의 용매열(solvothermal) 반응 전에 다공성 α - Al_2O_3 지지체 표면 및 내부에 미리 증착하고 건조를 통해 고정함으로써 기존의 CD 방법을 더욱 개선했다. 특히, 지지체 표면

및 내부에서 Zn 전구체의 결과적인 고정화는 Zn 전구체의 높은 분산을 달성하는 데 효과적이었고, 따라서 다공성 지지체 내부 깊은 곳에서 ZIF-8 입자의 성장을 보장했다. 특히, 미리 증착된 Zn 전구체는 지지체 상부에 연속적인 분리층의 형성을 그럴듯하게 유도하여 지지체 내부에 조밀한 막 형성을 가능하게 하였다. 이러한 멤브레인 구성은 열 분해 및 기계적 손상에 저항하는 데 유리했다. 또한 최적의 분리막 구조를 얻기 위해 Zn 전구체의 로딩 양(loading amount)과 위치 등 분리막 제조를 결정하는 중요한 요인들을 체계적으로 조사하였다. 특히, 특성화된 분리막 구조는 다양한 온도에서 측정된 H_2/CO_2 분리 성능과 높은 관련성을 보였다. 또한 WGS 반응 온도 300 °C에서 구조화된 ZIF-8 멤브레인의 H_2/CO_2 분리 능력을 평가했다. 또한 통합된 WGS 분리막 반응기에서 ZIF-8 분리막을 적용할 수 있는 가능성을 평가하기 위해 장기 안정성 시험을 수행하였고, 그 결과를 종래 문헌에 보고된 것과 비교하였다. 마지막으로, WGS 반응 조건을 시뮬레이션하기 위해 도입된, 수증기가 분리막 손상에 미치는 영향을 조사하였다.

[0040] ZIF-8 멤브레인은 멤브레인 반응기에서 사용하기 위한 유망한 벽 후보로 부상하였다. 이 멤브레인은 탁월한 열적 안정성과 현저한 H_2/CO_2 체질(sieving) 능력으로 인해 WGS 반응 성능을 향상시킬 수 있다.

[0041] 본 발명에서는 전혀 없는 열적으로 안정적인 ZIF-8 멤브레인을 형성하기 위한 변형된 상호확산 방법을 제안한다. 변형된 상호확산 방법은 아연 전구체(아연 아세테이트 이수화물)의 사전 증착 및 후속 리간드(2-메틸이미다졸)의 메탄올 용액과의 용매열 반응을 포함한다. 다공성 지지체 표면 및 내부에 Zn 전구체의 사전 증착 및 건조가 Zn 소스의 확산을 지연시키는 데 중요한 역할을 하여, 다공성 지지체 내에서 Zn 소스와 리간드 분자 사이의 1차 접촉을 유도하는 것으로 보인다. 그 결과, 연속적인 ZIF-8 층이 상부 표면, 보다 바람직하게는 다공성 지지체의 입자와의 계면에 형성되어 대략 80 μm 의 침투 깊이(두께)에 도달했을 가능성이 있다. 따라서, 이것은 ZIF-8 입자에 의한 지지체 기공의 효과적인 차단과 높은 분산을 가능하게 한다.

[0042] 특히, 생성된 ZIF-8 멤브레인은 약 300 °C의 WGS 반응 온도에서 약 8.7의 최대 H_2/CO_2 분리 계수를 나타냈다. 기존 멤브레인 구조와 달리 ZIF-8 입자는 다공성 지지체의 내부에 조밀하게 매립되어(embedded) 기계적 손상의 위험을 줄였다. 또한 독특한 멤브레인 구조는 300 °C에서 최대 72 시간 동안 안정적이고 지속 가능한 H_2/CO_2 분리를 위한 우수한 열적 안정성을 확보하는 데 바람직하였다.

[0044] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 $Z_{Zn} a$ 의 (a)-(b) 평면 및 (c)-(f) 단면 SEM 이미지로서, 도 1(a)에서 점선 상자의 영역("b"로 표시)이 확대되어 도 1(b)에 표시되고, 도 1(c)에서 Zn에 대한 EDX 원소 라인 스캔(elemental line scan) 결과가 표시되고(빨간색), 도 1(e)와 도 1(f)에서 넓은 스케일의 EDX 매핑 결과(도 1(e)의 Al 및 도 1(f)의 Zn)가 표시되고, 이는 다공성 지지체 내부에서 성장한 ZIF-8 입자를 보여주는 데 도움이 된다.

[0045] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 $Zn a$ 의 (a)-(b) 평면 및 (c) 단면 SEM 이미지로서, 도 2(b)는 외부 표면 상단에 벌크 ZA 입자가 없는 $Zn a$ 부분의 확대된 평면 SEM 이미지이고, 도 2(d)-(e)는 (d) 메탄올에 10분 동안 침지(즉, I10- $Zn a$) 및 (e) 샌드페이퍼로 80회 표면 연마(grinding)하여 후처리된 $Zn a$ 샘플(즉, G80- $Zn a$)의 평면 SEM 이미지이고, 도 2(f)는 200 °C에서 등물 H_2/CO_2 이원 혼합물 공급(binary mixture feed)에 대해 측정된 $Z_{Zn} a$, $Z_{I10-Zn a}$ 및 $Z_{G80-Zn a}$ 의 H_2 투과도 및 H_2/CO_2 분리계수(separation factor; SF)이다.

[0046] 도 3(a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 $Z_{Zn} a$ 및 $Z_{Znx} a$ 의 XRD 패턴($x = 0.75, 0.38$ 및 0.19)을 보여주는 도면으로서, 도 3(a)에서 ZIF-8의 시뮬레이션된 XRD 패턴이 하단에 표시되고 별표(*)는 $\alpha-Al_2O_3$ 디스크에서 발생하는 XRD 피크를 나타내고, 도 3(b)는 200 °C에서 등물 H_2/CO_2 이원 혼합물 공급에 대한 해당 H_2/CO_2 SF와 함께 용액 내 ZA 농도의 함수로 생성된 $\alpha-Al_2O_3$ 디스크 및 ZIF-8에 포함된 ZA의 양을 나타내고, 자주색 및 파란색 파선은 각각 매립된 ZA 및 생성된 ZIF-8의 이론적으로 계산된 양을 나타내고, ZA 및 ZIF-8의 이론적 양은 Zn 전구체가 $\alpha-Al_2O_3$ 지지체의 기공을 완전히 점유하였고(ZA 양에 대해) Zn 함유 지지체 내의 전구체가 ZIF-8로 완전히 전환되었다(ZIF-8의 양에 대해)는 각각의 가정을 사용하여 얻어졌고, 도 3(c)는 77K에서 $\alpha-Al_2O_3$ 디스크, $Zn a$ 및 $Z_{Zn} a$ 샘플의 N_2 흡착 등온선을 나타내고, 더 나은 비교를 위해 도 3(c)에서 이전에 보고된 Z_a 의 N_2 흡착 등온선이 포함되어 있고, 도 3(d)는 $\alpha-Al_2O_3$, $Z_{Zn} a$ 및 Z_a 의 수은 공극률 측정에서 얻은 기공 크기

분포이고, 도 3(d)에서 각 기공 직경의 평균값이 제공된다.

- [0047] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 각 침지 및 표면 연마 공정의 개략도로서, 0.48 M ZA 용액에 침지한 후 얻은 Zn 소스 함유 α -Al₂O₃ 디스크(즉, Zn α)(중앙), 메탄올에 Zn α 를 추가로 침지한 후의 후처리된(post-treated) Zn α 샘플(즉, 1x-Zn α , 여기서 x는 침지 시간을 분 단위로 나타냄)(왼쪽), 및 샌드페이퍼로 Zn α 의 외부 표면을 연마한후에 후처리된 Zn α 샘플(즉, Gx-Zn α , 여기서 x는 표면 연마 단계의 수를 나타냄)(오른쪽)을 나타낸다.
- [0048] 도 5(a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 등물 H₂/CO₂ 이원 혼합물 공급에 대해 최대 200 °C까지 온도의 함수로서 Z-Zn α 의 분리 성능을 나타내고, 신뢰할 수 있는 측정을 위해 3개의 독립적인 Z-Zn α 멤브레인 샘플을 사용했고, 에러 바(error bars)는 표준 편차를 나타내고, 도 5(b)는 등물 H₂/CO₂ 이원 혼합물 공급에 대해 최대 300 °C까지 온도의 함수로서 Z-Zn α 의 분리 성능을 나타내고, 도 5(c)는 표면을 샌드페이퍼로 100회 연마한 Zn α 로 제조한 Z-Zn α -G100의 H₂/CO₂ 분리 성능을 나타내고, 도 5(d)는 등물 H₂/CO₂ 이원 혼합물 공급에 대해 72 시간 동안 300 °C에서 Z-Zn α 의 장기 열적 안정성 테스트 결과이고, 도 5(d)에서 열적 안정성 테스트에 사용된 온도 프로파일이 표시되어 있고(빨간색 선), 또한 비교를 위해 이전에 보고된 타임 온 스트림(time on stream)의 함수로서 Z- α 의 H₂/CO₂ SF가 포함되었다.
- [0049] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 Z-Zn α 및 도 5d에 표시된 열적 안정성 테스트 후 Z-Zn α 의 XRD 패턴을 나타내고, ZIF-8과 ZnO의 시뮬레이션된 XRD 패턴은 각각 하단과 상단에 표시되고, 별표(*)는 α -Al₂O₃ 디스크에서 발생하는 XRD 피크를 나타낸다.
- [0050] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 건식 및 (b) 습식 조건에서 등물 H₂/CO₂ 혼합물에 대한 Z-Zn α 멤브레인의 온도 의존 분리 성능을 나타내고, 편의를 위해 (a)와 (b)에서 빨간색과 청록색 점선을 추가하여 건조 조건하에서 각각 200 °C (10.7)과 30 °C (5.5)에서 H₂/CO₂ SF를 표시했다.
- [0051] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 Z-Zn α 및 기존 문헌에 보고된 기타 ZIF-8 멤브레인의 H₂/CO₂ 분리 성능을 나타내고, 명확성을 위해 투과 측정 온도(T)는 다양한 색상: T < 70 °C (파란색), 70 °C ≤ T < 150 °C (녹색), 150 °C ≤ T < 300 °C (주황색), 300 °C ≤ T (적색)으로 구분되고, 또한 채워진 기호는 새 멤브레인에서 얻은 성능을 나타내고, 반만 채워진 기호와 열린 기호는 각각 24 시간 및 72 시간 동안의 장기 열적 안정성 테스트 후 측정된 성능을 나타내고, 신뢰성을 위해 여기에서 5개의 독립적인 Z-Zn α 멤브레인 샘플을 사용했고, 에러 바는 해당 표준 편차를 나타낸다.
- [0052] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 Z-Zn α 및 기존 문헌에 보고된 기타 ZIF-8 멤브레인의 H₂/CO₂ SF를 나타내고, 명확성을 위해 본 발명의 Z-Zn α 멤브레인은 파란색, 계층 구조를 지니는 다공성 지지체를 이용하여 합성한 Z- γ α 멤브레인은 빨간색, 기존 다공성 지지체를 이용하여 합성한 일반적인 ZIF-8 멤브레인은 검정색으로 구분하였다.
- [0053] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 Zn α , Zn_{0.75} α , Zn_{0.38} α 및 Zn_{0.19} α 의 XRD 패턴을 나타내는 도면으로, 비교를 위해 무수 아연 아세테이트(zinc acetate; ZA)의 시뮬레이션된 XRD 패턴이 하단에 표시되고, 별표(*)는 α -Al₂O₃ 디스크에서 발생하는 XRD 피크를 나타낸다.
- [0054] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 Z-Zn α 의 XRD 패턴과 맨 아래 ZIF-8의 시뮬레이션된 XRD 패턴을 나타낸 도면으로, 별표(*)는 α -Al₂O₃ 디스크에서 발생하는 XRD 피크를 나타낸다.
- [0055] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 Z-Zn α 멤브레인의 서로 다른 위치에서 Zn에 대한 EDX 라인 스캔 결과를 나타낸 도면이다.
- [0056] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a1)-(a2) α -Al₂O₃ 디스크, (b1)-(b2) Zn_{0.75} α , (c1)-(c2) Zn_{0.38} α 및 (d1)-(d2) Zn_{0.19} α 의 평면 SEM 이미지이고, (a1)-(d1)에서 노란색 파선 상자로 표시된 영역은 각각 확대되어 (a2)-(d2)에 표시된다.
- [0057] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a1)-(a2) Z-Zn_{0.75} α , (b1)-(b2) Z-Zn_{0.38} α 및 (c1)-(c2) Z-Zn_{0.19} α 의 평면 SEM 이미지이고, (a1)-(c1)에서 노란색 파선 상자로 표시된 영역은 각각 확대되어 (a2)-(c2)에 표시된다.

- [0058] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 메탄올 침지 및 (b) 표면 분쇄 후 Zn α 샘플의 XRD 패턴을 나타내고, 비교를 위해 무수 아연 아세테이트(ZA)의 시뮬레이션된 XRD 패턴이 하단에 표시되고, 별표(*)는 α-Al₂O₃ 디스크에서 발생하는 XRD 피크를 나타낸다.
- [0059] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 30분 및 (b) 60분 동안 메탄올 침지 후 Zn α 지지체의 평면 SEM 이미지, (c) 샌드페이퍼로 40회 연삭한 후 Zn α 지지체의 평면 SEM 이미지이다.
- [0060] 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a)-(c) (a) 10분, (b) 30분 및 (c) 60분 동안 메탄올에 침지된 Zn α 샘플로부터 형성된 ZIF-8 막의 평면 SEM 이미지이고, (d) 메탄올 처리된 Zn α 지지체에서 성장한 ZIF-8 멤브레인 ((a)-(c)에 표시됨)의 H₂/CO₂ 분리 성능이고, (d)에서 Z₂Zn α의 H₂/CO₂ 성능이 기준으로 추가된다(잔여 ZA 양 100%에 해당).
- [0061] 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 40번 및 (b) 80번 연마된 Zn α 샘플로부터 형성된 ZIF-8 막의 평면 SEM 이미지 및 (c) 상응하는 H₂/CO₂ SF를 나타내고, 비교를 위해 (c)에는 실험적으로 측정된 ZA의 잔량도 표시된다.
- [0062] 도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) Z₂Zn_{0.75} α, (b) Z₂Zn_{0.38} α 및 (c) Z₂Zn_{0.19} α의 온도 의존적 H₂/CO₂ 분리 성능을 나타낸다.
- [0063] 도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 300 °C에서 최대 72 시간 동안 측정된 4개의 독립적인 Z₂Zn α 멤브레인의 H₂/CO₂ 분리 성능을 나타내고, 빨간색 선은 분리 성능 테스트에 사용된 온도 프로파일을 나타내고, 공정한 비교를 위해 (a)-(d)의 진한 청록색 선은 이전의 연구(E. Jang, E. Kim, H. Kim, T. Lee, H.J. Yeom, Y.W. Kim, J. Choi, J. Membr. Sci. 540 (2017) 430-439)에서 상호확산 방법으로 준비된 ZIF-8 멤브레인(즉, 본 발명에서 사용된 샘플 라벨링을 기반으로 한 Z₂ α)의 H₂/CO₂ SF를 나타낸다.
- [0064] 도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 300 °C에서 최대 약 22 시간 동안 등몰 습식 H₂/CO₂ 이원 혼합물 공급에 대한 Z₂Zn α의 장기 열수 안정성 시험 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0065] 도 22는 도 21에 표시된 300 °C에서 열수 안정성 테스트 후 Z₂Zn α 및 Z₂Zn α의 XRD 패턴을 나타내고, ZIF-8과 ZnO의 시뮬레이션된 XRD 패턴은 각각 하단과 상단에 표시되고, 별표(*)와 역삼각형(▼)은 각각 α-Al₂O₃ 디스크와 산화아연에서 발생하는 XRD 피크를 나타낸다.

[0067] **1. 다공성 α-Al₂O₃ 지지체에 Zn 소스 증착**

[0069] Zn 소스를 사용한 코팅 공정과 용매열 반응을 수반하는 변형된 CD 방법이 ZIF-8 분리막을 제조하는 데 사용되었다. 분리막 형성을 위해, 4.2g의 아연 아세테이트 이수화물(zinc acetate dihydrate)(Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O, 제품 번호 383058, 98%, Sigma-Aldrich)을 먼저 40mL의 메탄올(제품번호 179337, 99.8%, Sigma-Aldrich)에 용해시켜, 고농도 Zn 용액(0.48 M)을 생성하였다. 편의상, 지금부터 아연 아세테이트 이수화물을 ZA라고 칭한다. 또한, ZA의 양을 비례적으로 감소시켜 일련의 Zn 용액(0.09, 0.18 및 0.36 M)을 제조하였다. 전형적인 Zn 소스 코팅 공정에서, 직접 제작한 다공성 α-Al₂O₃ 디스크(직경 약 21mm, 두께 2mm)를 연마된 면이 위로 향하도록 하여 ZA 용액에 3 시간 동안 침지했다. 연마 절차에 관한 자세한 정보의 설명은 생략하기로 한다. 그 후, ZA가 함유된 α-Al₂O₃ 디스크는 메탄올 용매를 증발시키기 위해 진공 오븐(OV-11, Jeio Tech Co. Ltd., 대한민국) 내에서 50 °C에서 3 시간 동안 건조되었다. ZA 농도가 0.48, 0.36, 0.18 및 0.09 M인 용액에 침지한 후 건조된 α-Al₂O₃ 디스크는 각각 Zn α, Zn_{0.75} α, Zn_{0.38} α 및 Zn_{0.19} α로 표시하고, 여기서 α는 α-Al₂O₃ 디스크를 나타내고, Zn과 α 사이의 숫자는 0.48 M의 포화 몰 농도에 대한 몰 농도를 나타낸다.

[0071] **2. ZIF-8 막의 합성**

[0073] ZIF-8 멤브레인을 합성하기 위해, 리간드 용액을 사용하여 다공성 α - Al_2O_3 지지체에서 ZIF-8 입자의 결정화 및 성장을 유도했다. 간략하게, 2.59g의 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole (mim); 제품 번호 M50850, 99%, Sigma-Aldrich) 및 0.25g의 포름산 나트륨(sodium formate)(제품 번호 247596, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich)을 20mL의 메탄올에 격렬하게 교반하여 용해시켰다. 이어서, 잘 용해된 리간드 용액을 테프론 라이너로 옮기고, Zn a 지지체를 2-메틸이미다졸 용액에 연마면을 위로 하여 수평으로 위치시켰다. Zn a에 사용된 이 절차는 $\text{Zn}_{0.75} \text{ a}$, $\text{Zn}_{0.38} \text{ a}$ 및 $\text{Zn}_{0.19} \text{ a}$ 샘플에 동일하게 적용되었다. 테프론 라이너는 스테인리스강 오토클레이브(autoclave)에서 밀봉되고 용매열 반응이 정적 조건 하에서 약 120 °C에서 4 시간 동안 수행되었다. 반응 후, 오토클레이브를 수돗물로 켄칭하여 분리막 형성을 정지시켰다. 회수된 샘플을 신선한 메탄올로 행구고 대기 조건에서 약 2 시간 동안 건조시켰다. 마지막으로, 건조된 샘플을 대류 오븐(PL_HV_250, Pluskolab, 대한민국)에서 약 160 °C로 밤새 추가 열처리하여 메탄올 잔류물을 제거하였다. 편의상, 결과 샘플을 $\text{Z}_{\text{Zn a}}$, $\text{Z}_{\text{Zn}_{0.75} \text{ a}}$, $\text{Z}_{\text{Zn}_{0.38} \text{ a}}$, 및 $\text{Z}_{\text{Zn}_{0.19} \text{ a}}$ 로 표시하고, 여기서 Z는 해당 Zn 함유 샘플(Zn a , $\text{Zn}_{0.75} \text{ a}$, $\text{Zn}_{0.38} \text{ a}$, 및 $\text{Zn}_{0.19} \text{ a}$)로부터 합성된 ZIF-8 막을 나타낸다.

[0075] 즉, 본 발명에서는 ZIF-8 분리막을 합성하기 이전에 다공성 지지체의 표면 및 내부에 Zn 전구체를 증착 및 고정화하는 과정을 진행한다. 다음에, 해당 Zn 전구체가 증착 및 고정된 지지체를 이용하여 상호확산 방법을 통해 ZIF-8 분리막을 합성한다. Zn 전구체가 증착 및 고정된 다공성 지지체를 2-메틸이미다졸 용액에 담그면, 지지체 쪽에서 Zn^{2+} 이온이 외부로 확산되는 동시에 벌크 용액 쪽에서 지지체 쪽으로 2-메틸이미다졸의 확산이 진행된다. 이때, Zn^{2+} 이온과 2-메틸이미다졸은 서로 높은 반응성을 가지므로 접촉과 거의 동시에 결정이 형성되어 ZIF-8 분리막이 합성된다.

[0076] 기존의 일반적인 ZIF-8 합성 시에는, 지지체의 표면 및 내부에 Zn 전구체가 증착 및 고정화가 되어 있지 않기 때문에 Zn^{2+} 이온이 지지체의 기공을 통해 순식간에 외부로 확산되며 2-메틸이미다졸을 만나 분리막의 대부분이 지지체 윗부분에 형성된다. 이와 달리, 본 발명에서는 지지체의 표면 및 내부에 Zn 전구체를 증착 및 고정화한 후 ZIF-8 분리막을 합성함으로써 지지체의 내부에도 분리막을 형성하게 한다.

[0077] 따라서, 본 발명에서는 ZIF-8 분리막이 다공성 지지체의 내부에 위치하기 때문에, 외부 충격 등에 의한 물리적 요인에 대한 분리막의 안정성이 높아질 수 있다. 또한, 기존의 ZIF-8 분리막은 고온의 H_2 , CO_2 가스와 직접적으로 접촉하여 낮은 열적 안정성 및 장기 안정성을 보인다. 이와 달리, 지지체 표면 및 내부에 Zn 전구체를 증착 및 고정화한 후 합성한 본 발명에 따른 ZIF-8 분리막의 경우, 분리막이 지지체 내부에 형성되어 고온의 가스에 바로 노출되지 않아 기존의 ZIF-8 분리막에 비해 높은 열적 안정성 및 장기 안정성을 가질 수 있다.

[0079] 3. H_2/CO_2 분리 성능 측정

[0081] 맞춤형 투과 셀(custom-made permeation cell)에서 ZIF-8 분리막의 H_2/CO_2 분리 성능은 비케-칼렌바흐(Wicke-Kallenbach) 방법을 사용하여 평가하였으며, 공급(feed) 및 투과(permeate) 측의 총 압력은 약 101 kPa로 유지되었다. 오븐(DX330, Yamato Scientific Co., Ltd., Japan)을 사용하여 온도의 함수로서 분리막 분리 성능을 조사하였다. 신뢰성을 위해, 최대 300 °C까지 온도에 따른 분리 측정 동안 분리막 밀봉에 내열성 칼레즈(Kalrez) O-링이 사용된 반면, 최대 200 °C 측정에는 바이톤(Viton) O-링이 사용되었다. 또한, 등몰(equimolar) H_2/CO_2 이원 혼합물 공급의 유량은 약 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 인 반면, 가스 크로마토그래피(gas chromatography(GC); YL 6500, Young In Chromass, 대한민국) 분석을 위해 투과 성분을 운반하기 위해 투과 측에 약 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 헬륨 유량을 사용했다. 펄스 방전 이온화 검출기(pulsed discharge ionization detector; PDD)를 사용하여 투과 스트림의 몰 조성을 분석했다. 또한, 투과 성분의 몰 플럭스를 안정적으로 추정하기 위해 GC 측정 전에 내부 표준으로 CH_4 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 을 첨가했다.

[0083] 4. 특성 분석(Characterization)

[0085] 에너지 분산형 X-선 분광기(energy-dispersive X-ray spectroscopy; EDX)가 장착된 전계 방출 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscope; FE-SEM, S-4800, Hitachi Ltd, Japan)을 사용하여 막 형태 및 원소 분포를 분석하였다. X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 특성화는 5° - 40° 의 범위에서 40 kV 및 100 mA로 생성된 Cu-K α 방사선($\lambda = 0.154$ nm)으로 D/Max-2500V/PC X-선 회절계(Rigaku Co., 일본)를 사용하여 수행했다. 참고로, ZIF-8(deposit no. 602542) 및 ZnO에 대한 결정학적 정보 파일은 각각 Cambridge Crystallographic Data Center(영국 CCDC, www.ccdc.cam.ac.uk에서 이용 가능) 및 Materials Studio 7.0(Accelrys, 미국)로부터 얻었다. 상응하는 시뮬레이션된 XRD 패턴은 Mercury 소프트웨어(www.ccdc.cam.ac.uk에서 사용 가능)로 얻었다. 또한 ASAP 2020 기기(Micromeritics Instruments Corporation, USA)를 사용하여 77K에서 N $_2$ 흡착 등온선을 얻었다. N $_2$ 흡착 등온선을 측정하기 전에, α -Al $_2$ O $_3$ 디스크, Zn α 및 Z $_2$ Zn α 샘플을 각각 350, 80 및 200 $^{\circ}$ C에서 24 시간 동안 탈기했다. 비표면적(specific surface area)은 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방법으로 추정하였고, 미세 기공 및 외부 표면적은 t-plot 방법으로 계산하였다. 마지막으로, α -Al $_2$ O $_3$ 디스크와 ZIF-8 분리막(Autopore IV 9520, Micromeritics Instruments Corporation, USA)의 기공 크기 분포와 기공도(porosities)를 분석하기 위해 자동 수는 포로시미터(porosimeter)를 사용했다.

[0087] 5. α -Al $_2$ O $_3$ 디스크 내부의 플러깅 입자(plugging grains)를 통해 합성된 ZIF-8 멤브레인의 구조적 특성

[0089] 도 1a의 평면 SEM 이미지는 다공성 α -Al $_2$ O $_3$ 지지체가 ZIF-8 입자(grain)로 완전히 덮여, 상부 표면에 연속적인 ZIF-8 층을 형성함을 보여준다. 또한, 도 1b의 상부 층의 확대된 영역은 일부 ZIF-8 입자가 무작위로 적층되어 연속 ZIF-8 멤브레인 상단에 거친 미세 구조를 형성했음을 보여준다. 또한, 단면 SEM 이미지는 다공성 α -Al $_2$ O $_3$ 지지체 내부의 멤브레인 입자를 명확하게 결정하기 어려웠지만, 상단 표면에서 ZIF-8 멤브레인의 연속성을 지원한다(도 1c). ZIF-8 멤브레인 입자의 위치를 추가로 확인하기 위해, EDX 측정을 사용하여 Zn 원소 분포를 특성화했다.

[0090] 도 10 및 도 11에 도시된 XRD 분석은 변형된 CD 방법이 ZA 함유 지지체(즉, Zn α)를 ZIF-8 멤브레인(즉, Z $_2$ Zn α) 내로 성공적으로 성장시켰음을 보여준다.

[0091] 첫째, 원소 라인 스캐닝은 상단의 연속 멤브레인에서 상당한 Zn 신호를 제공했지만, 지지체 내부의 깊은 곳에서는 상대적으로 약한 신호를 제공했다(도 1c). 보다 신뢰할 수 있는 측정을 위해, 추가 사이트에서 EDX 라인 스캐닝을 실행했으며 지지체 두께를 따라 30 μ m 이상의 Zn이 현저하게 존재하는 것으로 나타났다(도 12). 또한, 합성된 ZIF-8 멤브레인 입자의 가능한 위치를 결정하기 위해 광범위한 규모에 걸쳐 요소 매핑(element mapping)을 수행했다. 도 1d-f에 도시된 바와 같이, EDX 매핑 이미지는 Z $_2$ Zn α 멤브레인을 형성하는 표면 성분(subsurface constituents)의 존재를 명확하게 보여준다. 구체적으로, ZIF-8 막 입자는 약 80 μ m 깊이까지 조밀하게 형성되었다. 흥미롭게도, 표면 입자는 비균질(non-homogeneous)했고, EDX 해상도에서 불연속적이지만 고도로 분산되어 있다. 이러한 매립된(embedded) 구성은 포획된 Zn 소스의 사용이 다공성 지지체 내부의 기공을 채우거나 차단하면서 ZIF-8 입자의 조밀한 성장을 도모할 것이라는 가설과 일치했다.

[0092] 이어서, ZA 용액 농도를 포화값 0.48 M에서 0.36, 0.18 또는 0.09 M으로 감소시켜 일련의 ZIF-8 막을 제조하였다. 이는 ZA 농도가 최종 막의 구조적 특성에 미치는 영향에 대한 통찰력을 얻기 위해 수행되었다. 모든 ZA 함유 α -Al $_2$ O $_3$ 지지체는 표준 무수 아연 아세테이트(anhydrous zinc acetate)와 일치하는 유사한 XRD 패턴을 보여, Zn 소스 코팅된 복합 구조의 성공적인 형성을 입증하였다(도 10). 그러나, ZA 농도가 감소함에 따라 다공성 지지체의 로딩이 비례적으로 감소하였다(표 1). 이러한 경향은 Zn α 내지 Zn $_{0.19}$ α 의 순서로 XRD 피크 강도가 감소한 것과도 일치하였다(도 10). 모든 ZA 함유 지지체의 SEM 이미지에서 추가 정보를 얻었다(도 2a-c 및 도 13). 제조된 ZA 함유 지지체 중에서 Zn α 는 벌크 ZA가 표면(도 2a 및 도 2c)에 부착되어 있는 반면, Zn 전구체는 α -Al $_2$ O $_3$ 결정립 사이의 틈이나 기공을 완전히 메울 가능성이 있다는 점에서 독특한 특징을 보였다(도 2b에 나타낸 것과 같이 겉보기에 얼룩진 모습을 나타냄). 대조적으로, 저농도 대응물(즉, Zn $_{0.75}$ α , Zn $_{0.38}$ α 및 Zn $_{0.19}$

α)은 지지체의 상면에 검출 가능한 Zn 소스를 포함하지 않았다(도 13). 로딩된 ZA의 양의 상당한 차이에도 불구하고, 리간드 유도 용매열 반응은 여전히 모든 ZA 함유 지지체로부터 ZIF-8 막을 형성하는 결과를 가져왔다(도 3a). 특히, $Z_{0.19}Zn_{0.19}\alpha$ 에서 $Z_{0.19}Zn_{0.19}\alpha$ 까지 단조롭게 감소하는 XRD 피크 강도는 막에서 감소된 ZIF-8 함량과 일치하였다(표 1). 도 1에 나타난 $Z_{0.19}Zn_{0.19}\alpha$ 에 비해, $Z_{0.75}Zn_{0.75}\alpha$ ($x = 0.75, 0.38, 0.19$)는 느슨한 구조(도 14)를 나타내었다. 구체적으로, 이 막들은 불규칙하게 쌓인 ZIF-8 입자들로 구성되었고, 연속적이고 잘 성장된 미세 구조가 부족했다.

[0093] 또한, Zn 전구체 중량과 결과적으로 발생하는 ZIF-8 막 중량 사이의 관계를 탐구하여 막 형성 및 특성에 대한 Zn 전구체 로딩의 역할을 설명했다. 앞서 보고한 바와 같이, 다공성 지지체 내부의 Zn 소스 및 ZIF-8 입자의 이론적 중량은 사용된 메탄올 용액에서 $\alpha-Al_2O_3$ 디스크의 기공(표 2의 기공도로 추정)이 모든 ZA에 의해 점유되었고, 점유된 ZA가 완전히 ZIF-8로 전환되었다고 가정하여 계산할 수 있다(D.J. Babu, G.W. He, J. Hao, M.T. Vandat, P.A. Schouwink, M. Mensi, K.V. Agrawal, Adv. Mater. 31 (2019) 1900855). 첫째로 $Zn\alpha$ 와 $Znx\alpha$ ($x = 0.75, 0.38, 0.19$)에 대해 계산된 이론적 ZA 가중치가 ZA 농도가 증가함에 따라 단조롭게 증가하는 것을 확인했다(도 3b). 동시에, 용매열 반응 전후의 ZA 함유 디스크의 중량 변화를 추적했다(표 1). 전체 ZA 농도 범위에 걸쳐 $Zn\alpha$ 와 $Znx\alpha$ ($x = 0.75, 0.38, 0.19$)에서 실험적으로 측정된 ZA 가중치는 이론적인 가중치보다 약간 높았지만, 둘 다 ZA 농도의 함수로서 유사하고 꾸준히 증가하는 추세를 보였다. 둘째, 제조된 ZIF-8 막(즉, $Z_{0.19}Zn_{0.19}\alpha$ 및 $Z_{0.75}Zn_{0.75}\alpha$ ($x = 0.75, 0.38, 0.19$))의 측정된 중량은 유사한 추세를 따랐다. 그러나 $Z_{0.19}Zn_{0.19}\alpha$ 와 $Z_{0.75}Zn_{0.75}\alpha$ 는 이론적인 값보다 낮은 양의 ZIF-8을 함유하고 있음이 분명했다. $Z_{0.19}Zn_{0.19}\alpha$ 를 형성하기 위한 용매열 반응을 위한 2-메틸이미다졸에 대한 Zn($Zn\alpha$ 제조에 사용)의 공칭 몰비는 1/8이었지만, Zn의 석출 중량(표 1)을 기준으로 한 실제 몰비는 $Z_{0.19}Zn_{0.19}\alpha$ 의 경우 1/100으로 추정되었다. 이는 매립된 Zn 소스가 결정성 ZIF-8 상으로 쉽게 변환될 수 있음을 나타낸다. 따라서 Zn 소스의 약간의 침출(leaching)은 이론적 예측에 비해 낮은 ZIF-8 막 중량에 영향을 줄 수 있다. 그럼에도 불구하고, ZA 농도의 함수로서 비교 가능한 실험적이고 이론적인 ZIF-8 막 중량은 다공성 지지체 상 및 다공성 지지체 내에서 결정성 고체의 형성을 뒷받침하였다.

[0094] 또한 막 구조와 분리 성능의 상관관계를 조사하였다. 이를 위해, $Z_{0.19}Zn_{0.19}\alpha$ 와 $Z_{0.75}Zn_{0.75}\alpha$ ($x = 0.19, 0.38, 0.75$)의 등물 H_2/CO_2 분리 성능이 200 °C의 산업적으로 관련된 온도에서 고려되었다. 도 3b에서 보는 바와 같이, ZA 농도 증가에 따른 ZIF-8의 양의 비례적 증가는 H_2/CO_2 분리 성능 향상에 효과적이었다. 실제로, ZA의 제한된 용해도 때문인 것으로 보이는 가장 높은 ZIF-8 함량을 포함하는 $Z_{0.19}Zn_{0.19}\alpha$ 막은 약 8.5의 해당 H_2/CO_2 SF로 최적의 H_2/CO_2 분리 성능을 보여주었다. 이것은 더 높은 ZIF-8 함량이 넓은 분리 영역에 걸쳐 있을 수 있고, 따라서 H_2 수송에 유리한 본질적인 분자 체질(intrinsic molecular sieving)을 강화한다는 사실에 기인할 수 있다.

[0095] 그 후, $\alpha-Al_2O_3$ 디스크, $Zn\alpha$ 및 $Z_{0.19}Zn_{0.19}\alpha$ 샘플의 미세 기공 구조를 분석하여 보다 상세한 미세 구조 특성을 얻었다. 77 K에서의 N_2 물리흡착 등온선(도 3c)은 약 157 nm(도 3d) 주변에서 유니모달(unimodal) 매크로 기공 분포를 갖는 $\alpha-Al_2O_3$ 디스크에서 매우 적은 양의 미세 기공(micropore)을 나타내었다. 비다공성(non-porous) 고체 ZA가 지지체에 미리 증착되어 매크로 기공(macropore)에 통합됨에 따라, 결과적으로 생성된 $Zn\alpha$ 는 전체 압력 범위에서 $\alpha-Al_2O_3$ disc보다 낮은 가스 흡수 용량을 나타내었다(도 3c). 고체 ZA를 ZIF-8로 전환할 때, 매립된 ZIF-8 입자는 향상된 가스 흡수 용량에 의해 반영되는 상당한 미세 기공을 생성했다(도 3c). 또한, 도 3c에서는 N_2 물리흡착 비교를 위해 Zn 소스 전처리 단계 없이 기존의 CD 방법을 사용하여 합성한 ZIF-8 막(본 발명에서 샘플 라벨과 일치하도록, 이 막을 $Z_{0.19}Zn_{0.19}\alpha$ 라고 함)를 채택하였다. 도 3c 및 d에 나타난 바와 같이, $Z_{0.19}Zn_{0.19}\alpha$ 시료는 ZIF-8 막 입자가 주로 $\alpha-Al_2O_3$ 디스크 위에 형성된 $Z_{0.19}Zn_{0.19}\alpha$ 에 비해 훨씬 높은 N_2 흡수 용량과 현저하게 감소된 기공 직경을 나타내었다. 정량적으로, $Z_{0.19}Zn_{0.19}\alpha$ 는 미세 기공 기반 추정 중량과 실제 중량 모두에서 $Z_{0.19}Zn_{0.19}\alpha$ 의 거의 두 배의 중량을 얻었다(표 3). 이는 Zn 소스를 다공성 지지체의 표면 및 내부에 사전 증착함으로써 종래의 CD 방법의 사소한 변형이 고함량의 매립된 ZIF-8 입자 형성을 용이하게 했다는 것을 의미한다.

[0096] 표 1은 ZA 농도의 함수로서 $Z_{0.19}Zn_{0.19}\alpha$ 및 $Z_{0.75}Zn_{0.75}\alpha$ ($x = 0.75, 0.38$ 및 0.19)에 대해 로딩된 ZA 및 생성된 ZIF-8의 측정된 중량을 나타낸다.

[0097] 표 2는 메탄올 매질에서 합성된 ZIF-8 입자 및 참조로서 $Z_{0.19}Zn_{0.19}\alpha$ 의 중량과 함께, $\alpha-Al_2O_3$ 디스크, $Zn\alpha$ 및 $Z_{0.19}Zn_{0.19}\alpha$ 샘플의 텍스처 특성(Textural properties)을 나타낸다.

[0098] 표 3은 Z₂Zn α의 추정 및 측정된 중량을 나타내고, Z₂ α의 예상 중량은 미세기공 표면적을 기준으로 구했다.

표 1

[0099]

샘플 라벨 (ZA 몰 농도)	로딩된 ZA의 측정된 중 량 (mg · g ^{-1a}) ^{주1)}	생산된 ZIF-8의 측정된 중량 (mg · g ⁻¹) ^{주1)}
Z ₂ Zn _{0.19} α (0.09 M)	4.4 ± 0	6.7 ± 0.2
Z ₂ Zn _{0.38} α (0.18 M)	6.7 ± 0.9	8.7 ± 0.4
Z ₂ Zn _{0.75} α (0.36 M)	15.1 ± 0.6	10.7 ± 1.3
Z ₂ Zn α (0.48 M)	34.3 ± 16.9	13.6 ± 0.9

[0100] 주1) 순 중량(Net weight)은 ZA 로딩 또는 ZIF-8 형성 후 최종 중량에서 베어(bare) α-Al₂O₃ 디스크의 중량을 감산하여 얻어졌다.

표 2

[0102]

샘플	BET 표면적 (m ² · g ⁻¹)	미세기공 표면적 ^{주1)} (m ² · g ⁻¹)	외부 표면적 ^{주2)} (m ² · g ⁻¹)	기공도(%)
α-Al ₂ O ₃ disc	3.9 ± 0.0	0.04	3.8	40.3
Zn α	2.7 ± 0.0	0.45	2.2	N/A
Z ₂ Zn α	20.2 ± 0.2	16	4.2	N/A
ZIF-8 입자 ^{주3)}	1640 ± 10	1577	65	N/A
Z ₂ α ^{주4)}	10.1 ± 0.0	7.9	2.1	N/A

[0103] 주1) t-plot 방법을 사용하여 추정됨.

[0104] 주2) 전체 BET 표면적에서 미세기공 표면적을 감산하여 계산됨.

[0105] 주3) 메탄올 매질에서 합성된 ZIF-8 입자의 질감 특성은 이전 연구(T. Lee, H. Kim, W. Cho, D.Y. Han, M. Ridwan, C.W. Yoon, J.S. Lee, N. Choi, K.S. Ha, A.C.K. Yip, J. Choi, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 8226-8237)에서 채택되었다.

[0106] 주4) 기존의 역확산 방법으로 제조된 ZIF-8 멤브레인의 질감 특성은 이전 연구(E. Jang, E. Kim, H. Kim, T. Lee, H.J. Yeom, Y.W. Kim, J. Choi, J. Membr. Sci. 540 (2017) 430-439)에서 채택되었다.

[0107] 표 2에서, 기존 α-Al₂O₃ 디스크에 비해 Zn 전구체가 증착 및 고정화된 Zn α는 표면적이 줄어들게 된다. 이후, Zn α가 용매열 반응(solvothermal reaction)을 통해 합성된 Z₂Zn α는 미세기공을 가지는 ZIF-8 분리막이 디스크 지지체의 외부 및 내부에 생기므로 표면적이 증가하게 된다. 이전 연구 결과인 Z₂ α는 주로 디스크 지지체의 외부에만 ZIF-8 분리막이 존재하므로, 디스크 지지체의 외부 및 내부까지 ZIF-8 분리막이 존재하는 Z₂Zn α의 표면적이 훨씬 더 큰 것을 확인할 수 있다.

표 3

[0108]

샘플	미세기공 표면적을 기준으로 한 추정 중량 (mg) ^{주2)}	실제 중량 (mg)
Z ₂ Zn α	16.4	19.4 ± 2.1
Z ₂ α ^{주1)}	8.0	11.0 ± 0.1

[0109] 주1) 이전에 보고된 방법(E. Jang, E. Kim, H. Kim, T. Lee, H.J. Yeom, Y.W. Kim, J. Choi, J. Membr. Sci. 540 (2017) 430-439)으로 합성된 Z_a.

[0110] 주2) 도 3c에 표시된 N₂ 흡착 등온선에 t-plot 방법을 적용하여 얻어짐.

[0112] 6. ZIF-8 멤브레인 성능에 대한 Zn 전구체 위치의 영향

[0114] 도 3b는 H₂ 투과선택성(permselective) ZIF-8 막의 구성에서 Zn_a의 우수성을 입증한다. Zn_a는 ZA 사전 증착의 두 영역을 포함하는 것으로 보인다. 벌크 ZA 입자는 외부 표면에 부착된 반면, Zn 소스는 지지체의 기공을 채웠다(도 2a-c). 막 형성 및 특성에 대한 Zn 전구체 위치의 영향을 이해하기 위해, 용매열 반응 전에 Zn_a를 처리하기 위한 두 가지 제어 가능한 수단을 설계했다. 한 가지 방법으로, 일정 기간 동안 Zn_a를 메탄올에 침지하여 α-Al₂O₃ 디스크 내부에 포함된 Zn 소스를 제거하는 것을 목표로 했다. 편의상, 처리된 Zn_a 샘플을 I_x-Zn_a로 지칭하고, 여기서 I는 메탄올에의 침지(immersion in methanol)를 나타내고, x는 침지 시간(min)을 나타낸다. 다른 방법에서, Zn_a의 상부 표면을 샌드페이퍼로 기계적으로 연마하여 부착된 벌크 ZA 입자를 제거하였다. 유사하게, 연마된 Zn_a 샘플은 G_x-Zn_a로 지칭되며, 문자 G 및 x는 각각 연마(grinding) 공정 및 표면 연마(surface polishing) 단계 수를 나타낸다.

[0115] 도 2d 및 도 2e는 각각 10분 동안 메탄올에 침지된 Zn_a 샘플(즉, I10-Zn_a)과 80회 기계적으로 연마된 Zn_a 샘플(즉, G80-Zn_a)의 평면 SEM 이미지를 나타낸다. 메탄올에 10분간 침지한 후, α-Al₂O₃ 입자 중 기공 내 사전 증착된 ZA는 부분적으로 용해된 반면, 벌크 ZA 입자는 여전히 I10-Zn_a의 상면에 존재하였다(도 2d). 침지 후 ZA 로딩량은 약 54% 감소하였다. 반면, Zn_a의 표면 연마(80회)는 표면의 벌크 ZA 입자를 효과적으로 제거하여 기존의 Zn_a 시료에 비해 표면이 매끄럽지만 스크래치 표면을 초래하였다(도 2e). 그럼에도 불구하고 α-Al₂O₃ 지지체 내부의 기공은 여전히 ZA 침전물(deposits)에 의해 채워진 것으로 보이며, 그 양은 ZA 로딩량의 44%로 추정된다.

[0116] 더 나은 이해를 위해, 각 침지 및 표면 연마 공정의 개략도를 도 4에 도시한다. 공교롭게도, I10-Zn_a 및 G80-Zn_a 샘플은 나머지 ZA의 양이 거의 동일했으며, 가장 중요한 차이점은 ZA 침전물의 다른 위치였다. 용매열 반응 후, 해당 멤브레인(즉, Z_{I10}-Zn_a 및 Z_{G80}-Zn_a)을 사용하여 200 °C에서 H₂/CO₂ 분리 성능을 테스트했다(도 2f). Z_{I10}-Zn_a 멤브레인은 Z_{Zn_a} 표준에 필적하는 H₂/CO₂ 분리 성능을 나타내었으며, 이는 온전한 Zn_a (Z_{Zn_a}의 경우 8.5의 H₂/CO₂ SF 대 Z_{I10}-Zn_a의 경우 7.9) 및 H₂ 투과도(Z_{Zn_a}의 경우 $1.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 대 Z_{I10}-Zn_a의 경우 $1.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$)로부터 합성되었다. 이에 비해 Z_{G80}-Zn_a 막은 분리 성능이 훨씬 떨어졌으며, H₂/CO₂ SF가 약 3.1로 크게 감소했다. I10-Zn_a 및 G80-Zn_a 막 모두에서 감소하는 ZA 로딩량에 관계없이, 초기 추측과 달리, 부착된 벌크 ZA 입자는 고성능 막의 형성에 중요한 역할을 했다.

[0118] 매립된 ZA 침전물을 용해하고 제거하기 위해 메탄올에 Zn_a를 10분 내지 30분 또는 60분까지 침지 시간을 더 연장했다. 결과적으로 생성된 I30-Zn_a 및 I60-Zn_a 샘플은 약화된 XRD 피크 강도를 나타내어, ZA의 양이 상당히 감소했음을 의미한다(도 15a). 실제로, 장기간의 메탄올 침지는 외부 표면으로부터 큰 벌크 ZA 입자를 제거하는 결과를 가져왔다(도 16a 및 도 16b). 구체적으로, I30-Zn_a와 I60-Zn_a의 ZA 함량은 각각 약 91%, 98% 감소하였다. I10-Zn_a에서 ZA의 양이 상당히 감소하였음에도 불구하고, 입자들 사이에서 잘 교배된 것으로 보이는 Z_{I10}-Zn_a의 막 형태(도 17a)는 성능이 우수한 Z_{Zn_a} 샘플(도 1b)과 유사하였다. 그러나, Z_{I30}-Zn_a 막은 뚜렷한 형태를 보였다. 잘 정의되지 않은 다결정 특성을 갖는 느슨한 층이 관찰되었다(도 17b). 또한, I60-Zn_a의 Zn 소스가 불충분하여 결과적으로 생성된 Z_{I60}-Zn_a 샘플에서 인식 가능한 막 구조를 형성하지 못한 것으로 보인다(도 17c). 특히, Z_{I30}-Zn_a와 Z_{I60}-Zn_a 모두 200 °C에서 각각 5.9 및 4.0의 H₂/CO₂ SF를 나타내며, 여전히 적당한 H₂/CO₂ 분리 능력을 보였다(도 17d). 또한 표면 연마 단계의 수는 G_x-Zn_a의 잔류 ZA 양을 결정했다. 또한 멤브레인 형성 및 분리 특성에 대한 Zn 소스 위치(도 16c)의 영향을 확인하기 위해 더 적은 수의 표면 연

마 단계(40회)를 사용했다. Gx-Zn a (x = 40 및 80)의 잔류 ZA 양은 Zn a의 잔류 ZA 양보다 낮을 가능성이 높다(도 15b). 또한, 생성된 ZIF-8 멤브레인은 메탄올에 침지된 대응물(도 17a-c)로 만든 것보다 SEM 해상도에서 더 나은 내부 성장 미세구조를 나타내는 것으로 보인다(도 18a 및 도 18b). 메탄올 침지에 의해 얻은 Zn 소스의 강력하고 유사한 용해에도 불구하고, 기계적 연마는 G40-Zn a (76%) 및 G80-Zn a (44%)에서 훨씬 더 많은 양의 잔류 ZA에 의해 반영된 바와 같이 매립된 Zn 소스의 손실을 수반하지 않았다(도 18c). 그럼에도 불구하고, G40-Zn a 및 G80-Zn a에서 겔보기에 잘 구성된 분리층은 원하는 H₂/CO₂ 분리 능력을 제공하지 못하여, 약 3.1-3.8의 H₂/CO₂ SF를 생성한다(도 18c). 따라서, 로딩 대신에, Zn 소스 위치가 ZIF-8 멤브레인 형성 및 H₂/CO₂ 분리 성능을 결정하는 데 중요한 역할을 했음이 분명하다. 또한, 지지체 상단의 ZA 입자가 장벽 역할을 하는 지지체 상단의 연속적인 ZIF-8 층의 1차 형성을 유도하여, 지지체 내부에서 벌크 용액으로 Zn 전구체의 확산을 억제한다고 추측된다. 이는 인터록킹(interlocking) 멤브레인 구성을 위한 지지체 내부의 조밀한 ZIF-8 층의 성장을 촉진할 것이다.

[0120] 7. ZIF-8 멤브레인의 H₂/CO₂ 분리 성능 및 열적/기계적 안정성

[0122] 다음으로, 넓은 온도 범위(30-200 °C, 도 5a)에서 등물 H₂/CO₂ 혼합물에 대한 ZIF-8 멤브레인의 온도 의존적 H₂/CO₂ 분리 성능을 조사했다. 신뢰성을 위해, 3개의 독립적인 Z₂Zn a 멤브레인이 사용되었다(도 5a). 해당 성능은 평균값과 오차 막대(표준 편차 값)로 설명된다. 특히, Z₂Zn a 멤브레인은 온도가 증가함에 따라 H₂ 및 CO₂ 투과도 모두 단조롭게 감소하는 것으로 나타났다. 분자적 관점에서 볼 때, CO₂ 분자는 H₂ 분자보다 분극성이 높으므로 상대적으로 낮은 온도에서 바람직한 흡착 용량과 더 높은 수송성을 갖는 것으로 보인다. 그러나, 상승된 온도는 CO₂의 흡착 능력을 상당히 억제하여 우선적인 수송을 억제했다. 결과적으로 CO₂의 투과율은 온도가 증가함에 따라 H₂보다 훨씬 빠르게 감소했다. 따라서, 이것은 온도가 증가함에 따라 H₂/CO₂ SF의 점진적인 증가에 기여했다. 잘 수행되는 Z₂Zn a 멤브레인 외에도 Z₂Zn_{0.75} a 샘플은 고온에서 향상된 H₂/CO₂ 분리 성능을 보였지만, 다른 Z₂Zn_{0.38} a 및 Z₂Zn_{0.19} a 샘플은 SEM 해상도에서 연속성이 낮았고(도 14b1 및 도 14c1), 원하는 H₂/CO₂ 분리 능력을 나타내지 않았다(도 19). 중요한 것은 고온에서 Z₂Zn a의 향상된 분리 성능이 산업 관련 응용 분야에 유리하다는 것이다. 일반적으로, WGS 반응은 200-360 °C의 높은 작동 온도 범위에서 수행되므로, 200 °C 이상의 온도에서 우수한 분리 성능을 유지할 수 있는 통합 멤브레인 모듈이 필요하다. 그러나, 기존의 다결정성 ZIF-8 멤브레인의 열 민감도가 이전 연구들에서 보고되었다. 구체적으로, 3μm 두께의 상부층을 갖는 잘 상호성장된(intergrown) 다결정성 ZIF-8 멤브레인은 150 °C에서 심각한 ZIF-8 구조적 열화(결정화도 감소)를 겪었고 작동 온도가 300 °C일 때 균열이 발생하는 것으로 나타났다. 특히, ZIF-8과 세라믹 지지체의 열 팽창 계수의 차이와 고온에서 ZIF-8 프레임워크의 부분 탄화와 관련된 불안정한 Zn-N 결합은 결합 생성 및 ZIF-8의 결정화도 저하의 원인이 될 가능성이 있다. 따라서, 강력한 H₂/CO₂ 분리 성능이 요구되는 멤브레인 반응기로서 Z₂Zn a의 잠재력을 평가하기 위해 분리 측정 온도를 대표적인 WGS 반응 온도라고 할 수 있는 300 °C로 확장하였다. 저온 영역과 달리 Z₂Zn a 멤브레인의 H₂ 투과도(명확성을 위해 이 샘플은 도 5a에 사용되지 않음)는 온도와 무관한 반면, CO₂ 투과도는 온도가 200에서 300 °C로 증가함에 따라 약간 감소했다(도 5b). 구체적으로, Z₂Zn a 막은 300 °C에서 $1.3 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 의 H₂ 투과도와 8.7의 H₂/CO₂ SF로 우수한 H₂/CO₂ 분리 성능을 보였다.

[0123] 다공성 지지체 상단에 기존의 잘 상호성장된 분리층 또는 멤브레인을 형성하는 대신에 지지체 내부에 ZIF-8 입자를 매립(embedding), 더 정확하게는 플러그링(plugging)하는 것은 원래 ZIF-8의 무결성을 유지하면서 전술한 열적 유도된 ZIF-8 구조적 손상을 최소화하는 데 전략적으로 효과적이었다. 또한 상면에 형성된 연속 분리층을 기계적으로 연마 또는 폴리싱하여 Z₂Zn a의 기계적 안정성을 탐색하였다. 이를 통해 고온에서의 H₂/CO₂ 분리에서 표면 인터록킹 및 조밀한 ZIF-8 입자의 역할을 결정할 수 있었다. 편의상, 폴리싱된 Z₂Zn a 멤브레인을 Z₂Zn a-Gx라고 하며, 여기서 x는 기계적 연마 단계의 수를 나타낸다. 특히, ZIF-8 멤브레인의 기계적 연마는 H₂/CO₂ 분리 성능을 손상시키지 않았으며 멤브레인은 온도가 증가함에 따라 꾸준히 개선되는 H₂/CO₂ 분리 능력을

유지했다. 더 놀라운 것은 온전한 $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ 및 $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ -G100 멤브레인 모두 비슷한 H_2/CO_2 SF(예: 200 °C에서 $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ -G100의 경우 7.5 대 $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ 의 경우 7.7) 및 H_2 투과도(예: 200 °C에서 $1.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 대 $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ -G100의 경우 $1.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$). 따라서, $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ -G100의 잘 보존된 가스 분리 능력은 고온 H_2/CO_2 분리 능력의 견고성에 대한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크 내부의 $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ 의 매립되거나 플러그된 인터록킹 멤브레인 입자의 결정적이고 긍정적인 기여에 대한 추가 증거를 제공했다.

[0124]

이전 연구(D.J. Babu, G.W. He, J. Hao, M.T. Vandat, P.A. Schouwink, M. Mensi, K.V. Agrawal, Adv. Mater. 31 (2019) 1900855)에서, 더 작은 기공 크기(약 5nm)를 가진 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 층은 기존의 CD 방식에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크 내부에 ZIF-8 입자의 성장을 제한하는 확산 장벽 역할을 했다. 도 1c-f의 SEM 및 EDX 결과에 의해 밝혀진 복합 멤브레인 구조와 비교할 때, 이전 연구의 ZIF-8 멤브레인은 주로 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 층의 상단에 연속적인 층 없이 많은 수의 매립된 ZIF-8 입자로 구성되었다. 매립된 분리층이 기계적 안정성을 제공했지만, ZIF-8 결정성 멤브레인(본 발명에서의 샘플 라벨링과 일치시키기 위해 이 ZIF-8 멤브레인을 $Z_{\gamma}\alpha$ 라고 함)은 300 °C에서 약 10 시간 연속 분리 후에도 여전히 열적 유도된 분리를 겪었다. 이러한 구조적 불일치를 고려하여, H_2/CO_2 분리 성능과 관련하여 본 발명에서의 $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ 멤브레인의 장기 열적 안정성(long-term thermal stability)을 추가로 평가했다. 특히, 장기 안정성은 통합 WGS 멤브레인 반응기를 구현하기 위한 전제 조건이다. 도 5d는 300 °C에서 $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ 멤브레인의 시간에 따른 H_2/CO_2 분리 성능을 보여준다. 30 내지 300 °C의 가열 동안, CO_2 의 투과율은 H_2 보다 훨씬 빠르게 감소하여 H_2/CO_2 SF가 단조롭게 증가하고 300 °C에서 최종 SF가 8.7이 된다. 특히, 300 °C에서 72 시간 동안 측정된 결과, $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ 멤브레인은 뚜렷한 분리 손실 없이 안정적인 투과 거동을 보였다. 더 나은 비교를 위해, 기존의 CD 전략을 사용하여 제조된 Z_{α} 멤브레인의 H_2/CO_2 SF는 참조 역할을 하기 위해 도 5d에 표시된다. 분명히, 기존의 Z_{α} 멤브레인의 H_2/CO_2 분리 성능은 2 시간의 열처리 후 현저하게 저하되었는데, 이는 뚜렷한 구조적 열화 때문인 것 같다. 300 °C에서 열적 안정성을 엄격하게 평가하기 위해, 동일한 합성 절차를 사용하여 제작된 4개의 추가 $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ 멤브레인을 도 5d(도 20)에 묘사된 온도 프로토콜에 따라 테스트했다. 준비된 모든 $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ 멤브레인은 시간에 대해 안정적이고 유사한 H_2/CO_2 분리 성능을 나타냈으며(도 5d 및 도 20), 이는 ZIF-8 멤브레인 준비를 위한 본 발명의 방법론이 적절함을 시사한다. 이 높은 장기 안정성은 본 발명에서 준비된 매립된 또는 플러그된 ZIF-8 멤브레인 구성의 탁월한 열적 내구성을 성공적으로 입증했다.

[0125]

초기에, ZIF-8 결정은 불활성 가스 흐름 하에서 비정상적인 열적 안정성을 갖는 것으로 보고되었다. 그러나 ZIF-8 프레임워크는 산화성 또는 환원성 대기에서 가속 탄화 또는 국소 열분해에 취약하다. 결과적으로, 온도와 환경에 대한 높은 민감도는 산업적으로 관련된 조건에서 ZIF-8 막의 적용을 감소시켰다. 다만, 열처리로 인해 붕괴된 종래의 ZIF-8 프레임워크와 달리, 도 6에 도시된 바와 같이, 300 °C에서 72 시간 동안 처리 후 $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ 막에 대하여 ZIF-8의 구조가 유지되었다. 80 μm (도 1f) 만큼의 두께로 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크의 기공을 효과적으로 차단한, $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ 막에 매립된 ZIF-8 입자가 열분해에 저항했다고 추측된다. 즉, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크 내부의 ZIF-8 입자의 상부 및 하부 영역이 고온 노출 후 손상되더라도, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크의 기공을 관통하여 차단하는 ZIF-8 입자의 독특한 인터록킹 미세구조는 약 80 μm 의 상당한 두께까지 $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ 멤브레인의 열적 안정성을 향상시켰다. 종래기술과의 주요 차별화 인자는 $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ 멤브레인이 두꺼운 침투 깊이(약 80 μm)에서 ZIF-8 입자의 조밀한 기공 차단 구조를 형성했다는 것이다.

[0126]

전형적인 WGS 반응에서, 증기는 다량이며 H_2/CO_2 생성물 스트림과 공존한다. ZIF-8 프레임워크는 양성자 공여체 역할을 할 수 있는 물 분자가 Zn-N 결합을 분리하기 때문에 수열 조건에 취약한 것으로 보고되었다. 따라서, $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ 막의 습식 H_2/CO_2 분리 성능을 온도 함수로서 추가로 평가하였다. 신뢰성을 위해, 또 다른 $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ 막 샘플(도 5a에는 사용되지 않음)을 건식 및 습식 H_2/CO_2 분리(도 7)에 대해 모두 테스트하였다. 도 5a에서와 같이, $Z_{\alpha}Zn_{\alpha}$ 막은 CO_2 분자의 감소 정도가 더 높은 건조 H_2/CO_2 혼합물에 대해 고온에서 H_2 및 CO_2 투과율이 감소한 것으로 나타났으며, H_2/CO_2 SF가 꾸준히 개선되었다(도 7a). 그러나, 멤브레인 샘플에 3 mol%의 수증기를 도입하면 원래의 H_2 선택투과성 능력(건조 조건하에서 30 °C에서 5.5 대 습윤 조건하에서 0.5)이 손실되고 H_2 및 CO_2 투과도가 크게 감소했다(도 7b).

- [0127] ZIF-8은 소수성으로 알려져 있지만, 적당한 수증기 흡착 능력을 보였다. 그러나, 100 °C 이상의 작동 온도에서는, 수증기 흡착 효과가 완화되었기 때문에, ZIF-8 막을 통한 H₂ 및 CO₂의 확산이 용이하였다(도 7b). 따라서 Z_Zn a 막은 유사한 H₂/CO₂ SF(건조 조건하에서 200 °C에서 10.7 대 습식 조건하에서 7.2)와 H₂ 투과도(건조 조건하에서 200 °C에서 $8.6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 대 습식 조건에서 $2.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)을 보였다. 또한 300 °C의 대표적인 WGS 반응 온도에서 3 mol%의 수증기에서 Z_Zn a 막의 수열적 안정성을 측정하였다. 도 21에 도시된 바와 같이, 또 다른 Z_Zn a 막은 초기 열 상승 동안 향상된 H₂/CO₂ SF를 보였다. Z_Zn a 막은 온도가 목표값인 300 °C에 도달하자마자 최적의 H₂/CO₂ 분리 성능(약 9.8의 H₂/CO₂ SF 및 $1.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 의 H₂ 투과도)을 달성하였다. 유감스럽게도, Z_Zn a 막은 3 시간이 지나자 원하는 H₂/CO₂ 분리 능력을 유지하지 못하였고, 후속 XRD 분석은 열화된 H₂/CO₂ 분리 성능이 고온 증기 존재 하에서 Z_Zn a 막의 구조적 분해와 관련이 있음을 보여주었다(도 22). 수열 조건은 약산성 α -Al₂O₃ 지지체를 통해 ZIF 프레임워크에서 산 촉매 가수분해 반응을 활성화하여 산화아연으로 구조적 분해를 초래할 수 있음이 보고되었다. 따라서, SiO₂와 같은 중성 지지체를 사용하면 이러한 산 촉매 효과를 잠재적으로 제거할 수 있다. 소수성이 높은 작용기를 ZIF-8 프레임워크에 접목하는 것은 수열 안정성을 향상시키는 대체 전략이다.
- [0128] 도 8에서, Z_Zn a 막의 H₂/CO₂ 분리 성능을 문헌에 보고된 다른 ZIF-8 막의 분리 성능과 비교하였다(Y. Li et al., J. Membr. Sci., 2010, 354, 48-54; Y.-S. Li et al., Adv. Mater., 2010, 22, 3322-3326; Y.-S. Li et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49, 548-551; V.M. Aceituno Melgar et al., J. Membr. Sci., 2014, 459, 190-196; S.-J. Noh et al., J. Nanosci. Nanotechnol., 2015, 15, 575-578; K. Huang et al., Chem. Commun., 2013, 49, 10326-10328; Q. Liu et al., J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 17679-17682; G. Xu et al., J. Membr. Sci., 2011, 385-386, 187-193; Y. Zhu et al., Sep. Purif. Technol., 2015, 146, 68-74; A. Huang et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49, 4958-4961; X. Dong et al., J. Mater. Chem., 2012, 22, 19222-19227; A. Huang et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 4979-4982; A. Huang et al., J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 15562-15564; A. Huang, N. Wang, C. Kong, J. Caro, Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 10551-10555; A. Huang et al., Chem. Commun., 2012, 48, 10981-10983; H. Bux et al., Chem. Mater., 2011, 23, 2262-2269; L. Fan et al., J. Mater. Chem., 2012, 22, 25272-25276). H₂/CO₂ 분리에는 더 높은 작동 온도가 바람직하지만, 문헌에 있는 대부분의 ZIF-8 멤브레인은 150 °C 이하의 비교적 적당한 온도 범위에서 테스트되었다. 앞서 언급한 기존 다결정성 ZIF-8 멤브레인의 낮은 열적 안정성은 산업적으로 관련된 조건에서 실제 사용을 방해한다. 실제로 가공성이 높고 제조 비용이 낮은 고분자막은 저온 영역에서 H₂/CO₂ 분리를 위한 경쟁력 있는 후보이다. 다른 ZIF-8 멤브레인과의 비교할 때, 본 발명에서의 Z_Zn a는 300 °C의 고온에서 현저한 H₂/CO₂ SF를 나타냈다. 더 중요한 것은 Z_Zn a 멤브레인이 300 °C의 WGS 반응 온도에서 약 8.0의 H₂/CO₂ SF로 최대 72 시간 연속 측정에 대해 현저한 H₂/CO₂ 분리 성능을 나타내고 유지했다는 것이다. 본 발명에서의 Z_Zn a는 지금까지 보고된 ZIF 막들 중에서 H₂/CO₂ 분리에 대해 최고의 수열 안정성을 보였다(도 8 및 도 9).
- [0130] 마지막으로, 도 9에서, 다공성 지지체(α -Al₂O₃ 디스크)의 표면 및 내부에는 ZIFs(Zeolitic Imidazolate Frameworks)부가 형성되는데(도 9의 하단의 확대도 참조), 상기 다공성 지지체(α -Al₂O₃ 디스크)의 표면에는 제1 ZIFs부(1st ZIFs)가 형성되고, 상기 다공성 지지체(α -Al₂O₃ 디스크)의 내부에는 제2 ZIFs부(2nd ZIFs)가 매립되어 형성된다. 이때, 상기 제2 ZIFs부(2nd ZIFs)는 상기 제1 ZIFs부(1st ZIFs)와 상기 제2 ZIFs부(2nd ZIFs)의 계면으로부터 일정 깊이 침투된 상태로 형성될 수 있다.
- [0131] 바람직하게, 상기 제1 ZIFs부(1st ZIFs)는 0.1 μm 내지 10 μm , 1 μm 내지 5 μm , 바람직하게는 2 μm 내지 4 μm , 더욱 바람직하게는 3 μm 를 가질 수 있다. 이때, 상기 다공성 지지체(α -Al₂O₃ 디스크)의 상부에 형성되는 제1 ZIFs부(1st ZIFs)의 표면을 연마하더라도 다공성 지지체 내부의 제2 ZIFs부(2nd ZIFs) 덕분에 충분한 분리 성능이 유지될 수 있다.
- [0132] 또한, 상기 제2 ZIFs부(2nd ZIFs)는 상기 제1 ZIFs부(1st ZIFs)와 상기 제2 ZIFs부(2nd ZIFs)의 계면으로부터 10 μm 내지 500 μm , 50 μm 내지 200 μm , 바람직하게는 70 μm 내지 150 μm , 더욱 바람직하게는 80 μm 의 깊이까지

침투하여 형성될 수 있다.

[0133] 이와 같이, 제2 ZIFs부(2nd ZIFs)가 다공성 지지체 내부의 일정 깊이까지 침투하여 형성되므로, 분리막의 높은 열적 안정성을 확보할 수 있게 된다.

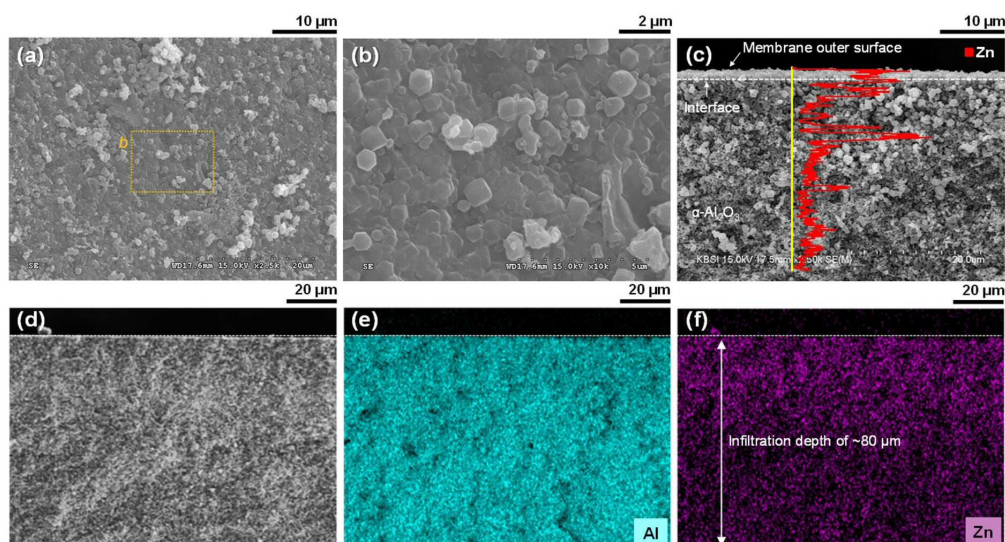
[0135] 8. 결론

[0137] 본 발명에서 ZIF-8 형성을 위한 금속 소스로 사용되는 아연 아세테이트는 CD 방법 동안 벌크 용액으로의 확산을 완화하기 위해 다공성 α -Al₂O₃ 디스크에 의도적으로 미리 증착되고 고정되었다. 특히, 미리 증착된 Zn 소스는 α -Al₂O₃ 디스크의 기공을 차단하는 ZIF-8 입자를 성장시키는 데 중요했다. 이 제조 개념은 매립된 막 입자(embedded membrane grains)를 초래하여 연속적인 막 구성을 구성한다. 생성된 ZIF-8 멤브레인은 300 °C의 WGS 반응 온도에서 약 8.7의 최대 H₂/CO₂ SF를 나타냈다. 흥미롭게도 H₂/CO₂ SF는 매립된 ZIF-8 입자의 양에 거의 비례했다. 이러한 결과는 Zn 소스의 사전 증착이 멤브레인 구조를 제어하여 분리 성능을 제어하는 이점을 보여준다. 또한 매립된 ZIF-8 층은 멤브레인의 기계적 및 열적 저항을 개선했다. 더 중요한 것은 α -Al₂O₃ 디스크 내부 깊숙이 매립된 ZIF-8 멤브레인 입자가 약 80 μ m 두께의 멤브레인 구조를 형성했으며, 놀랍게도 가혹한 고온 H₂/CO₂ 스트림에 저항했다. 구체적으로, 잘 구성된 ZIF-8 멤브레인은 WGS 반응 온도 300 °C에서 최대 72 시간 동안 안정적인 H₂/CO₂ 분리 성능을 달성한 반면, 기존의 CD 방법을 사용하여 제조한 ZIF-8 멤브레인은 실패했다. 그럼에도 불구하고, 수증기의 유입은 3 시간 후 300 °C에서 ZIF-8 멤브레인 입자를 상당히 손상시켰으며, 이는 내수성 ZIF-8 입자 형성을 위한 추가 전략이 필요함을 나타낸다. 본 발명은 멤브레인 열적 내구성을 향상시키기 위한 손쉬운 전략을 입증하고 고온 스트림을 위한 분리기 또는 멤브레인 반응기 벽으로서 ZIF-8 멤브레인의 잠재력을 강조한다.

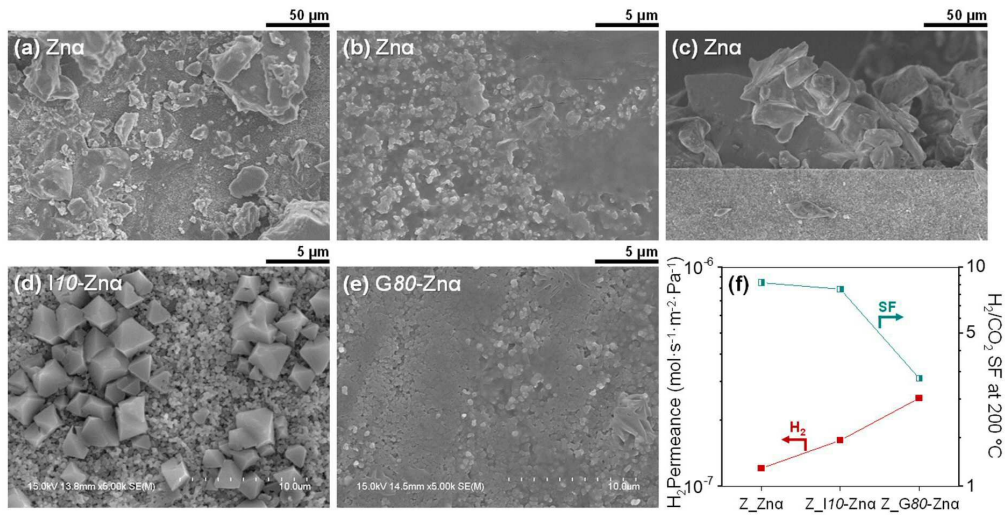
[0139] 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

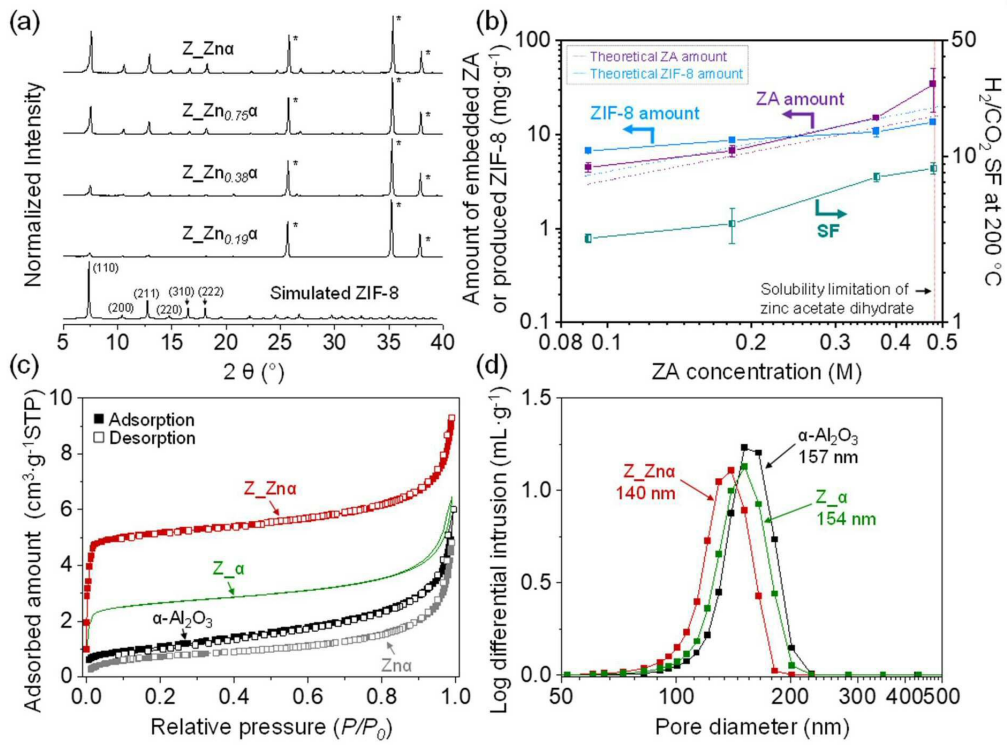
도면1



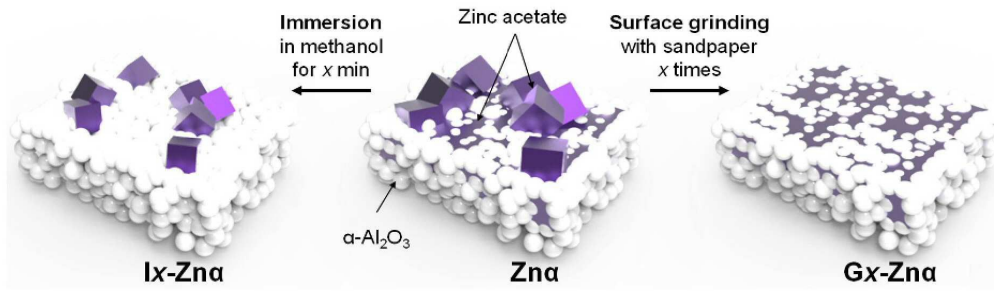
도면2



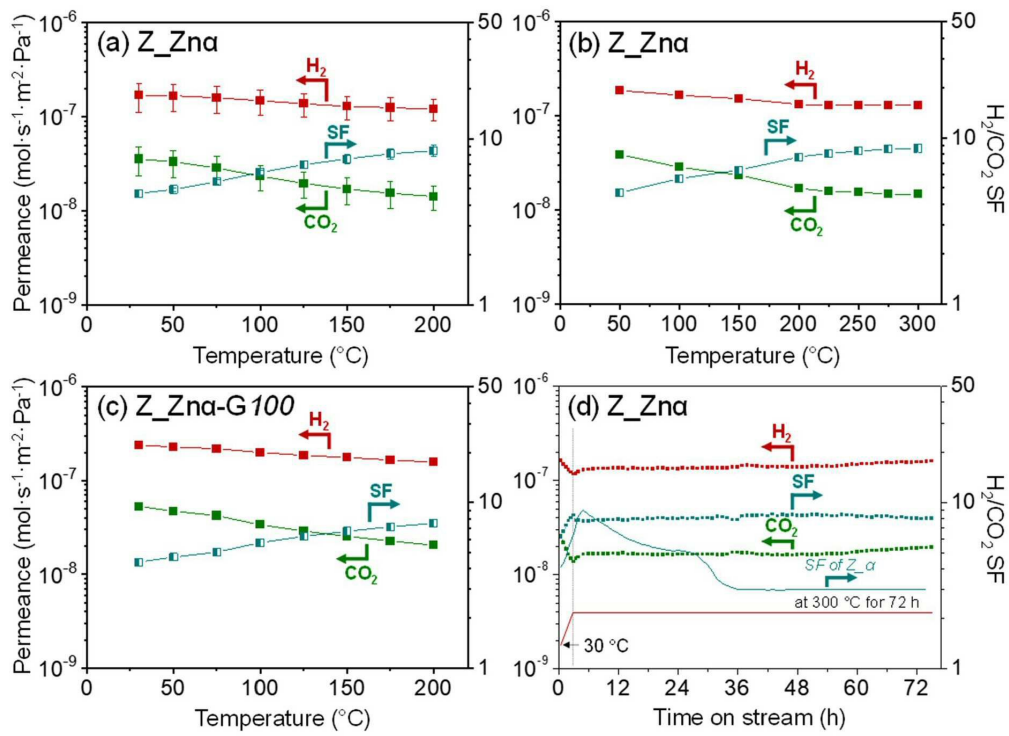
도면3



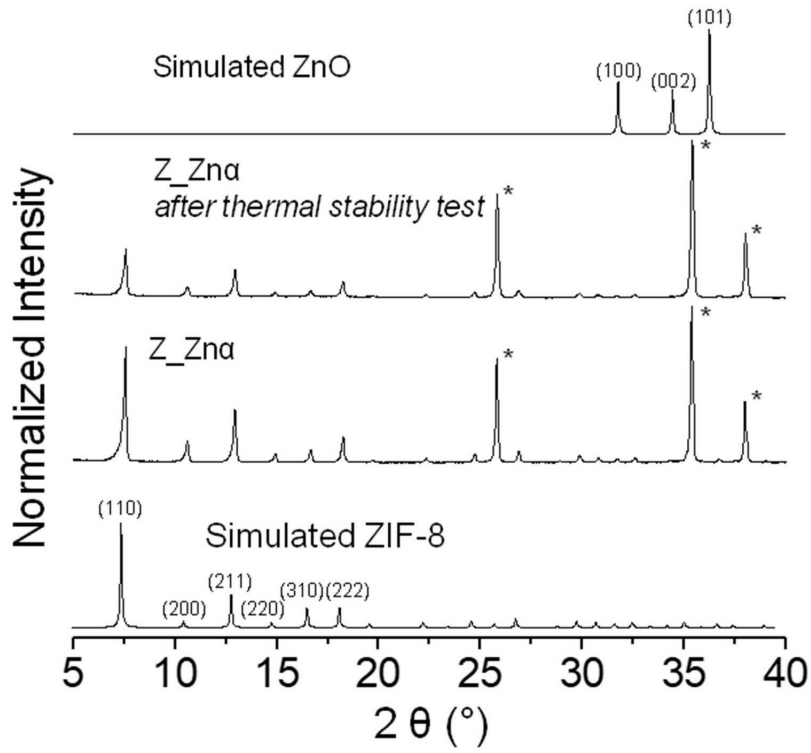
도면4



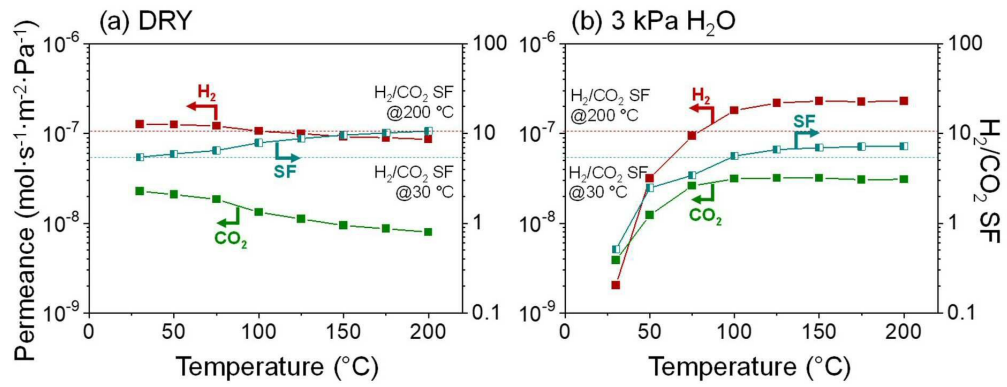
도면5



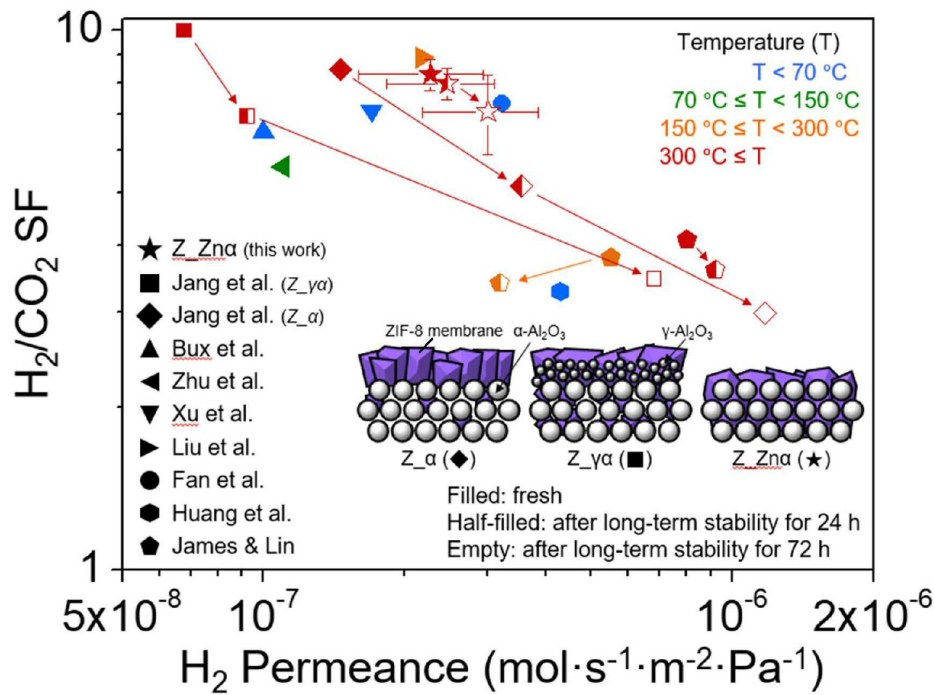
도면6



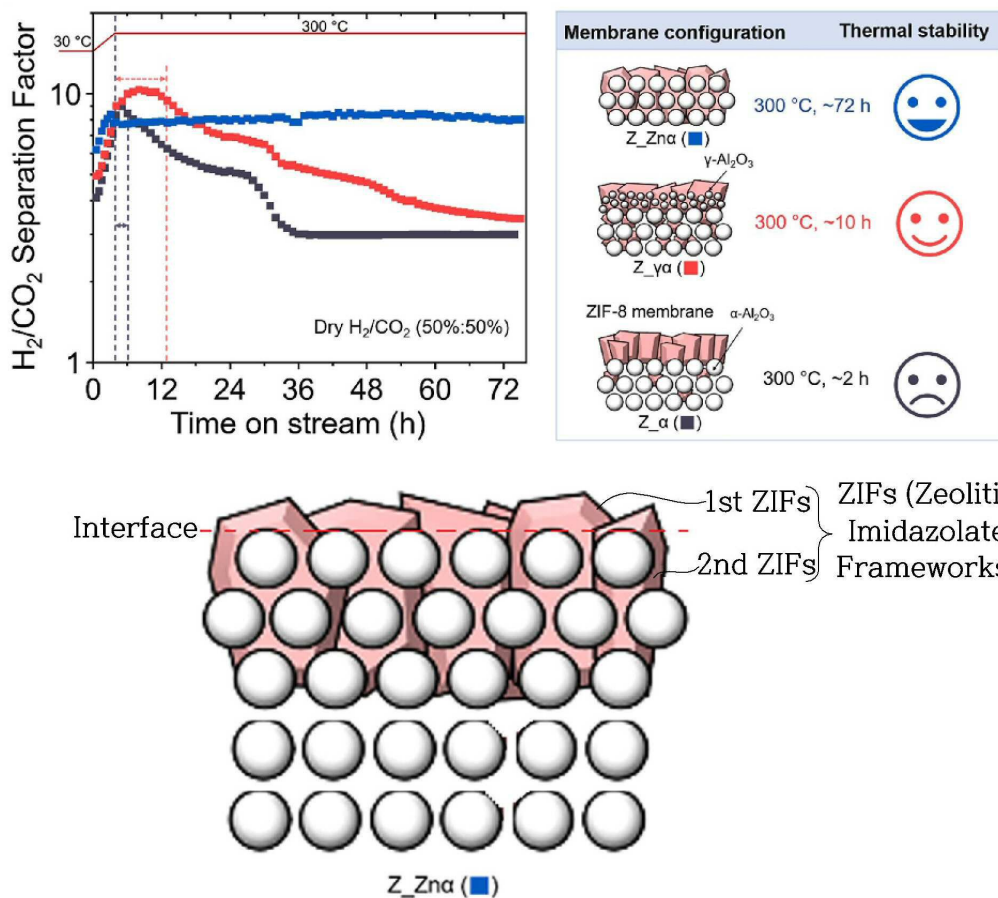
도면7



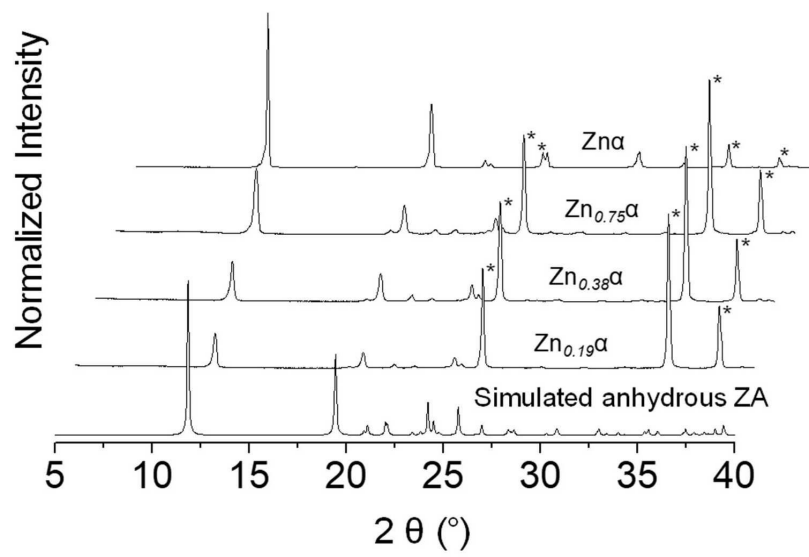
도면8



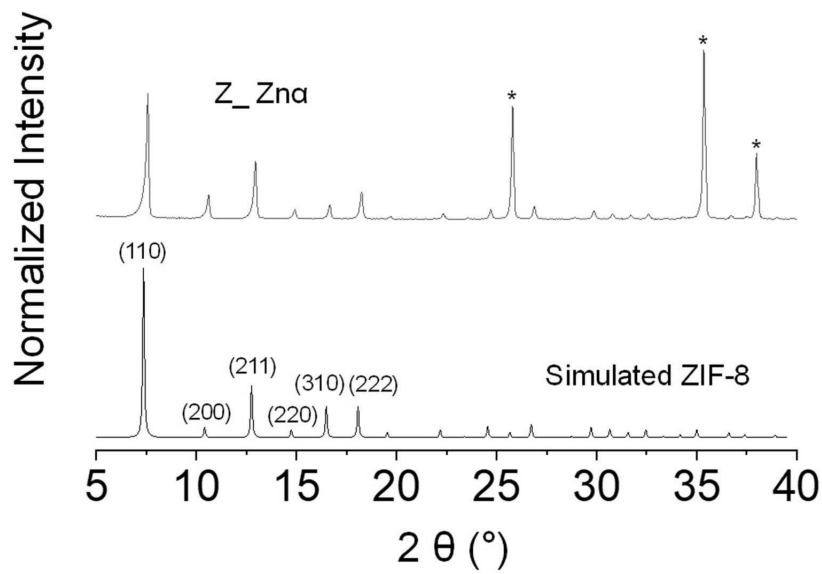
도면9



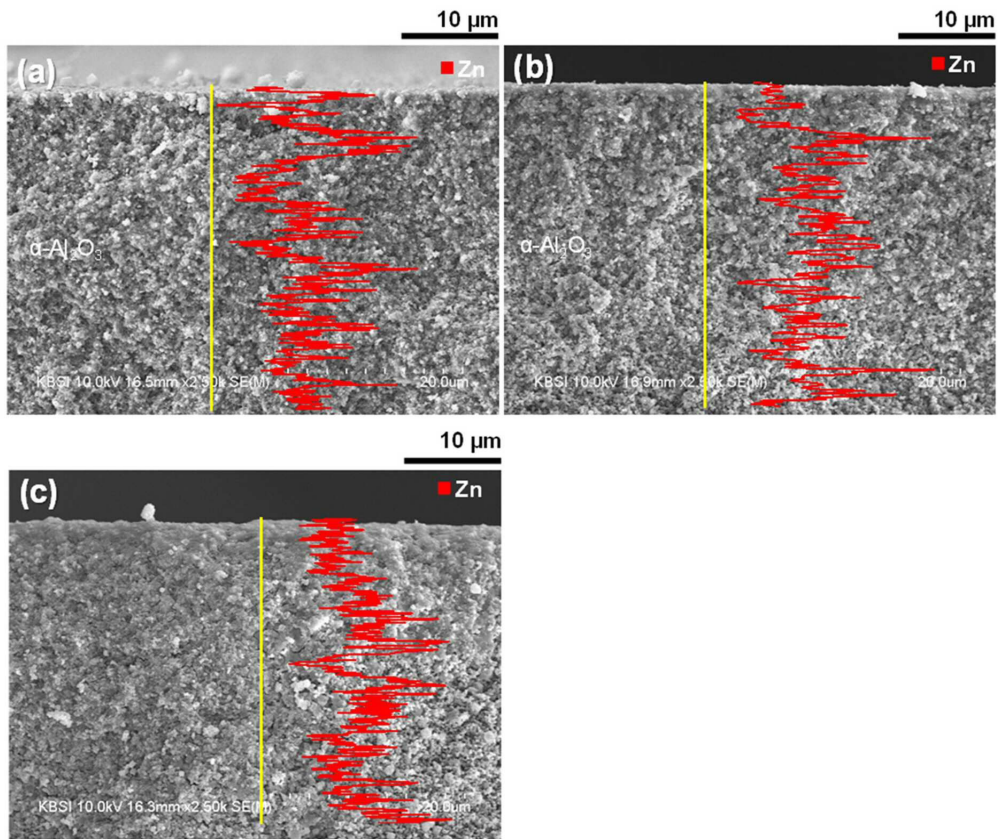
도면10



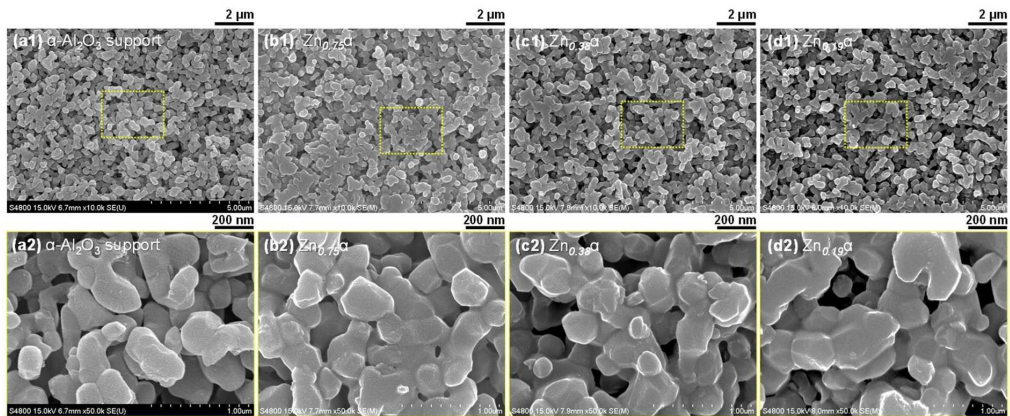
도면11



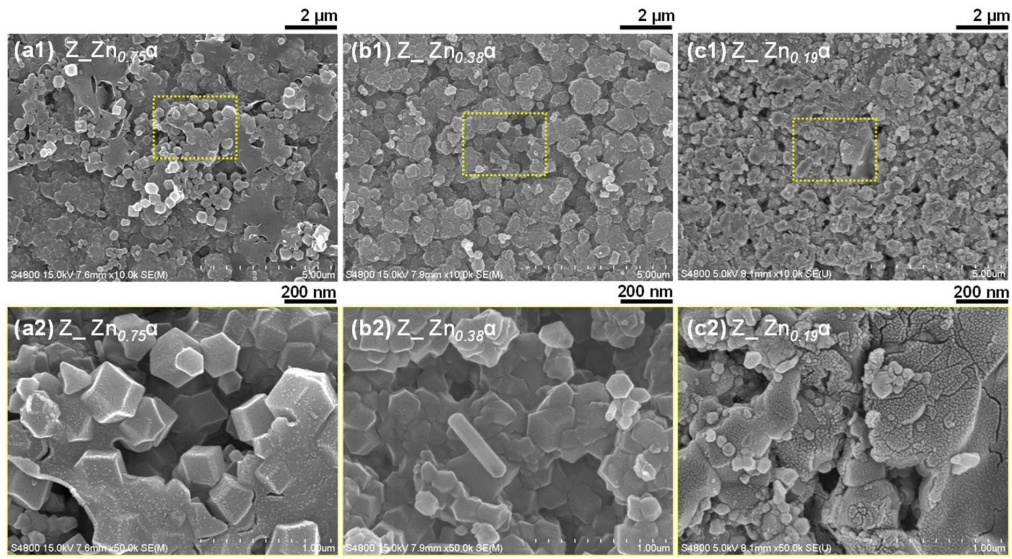
도면12



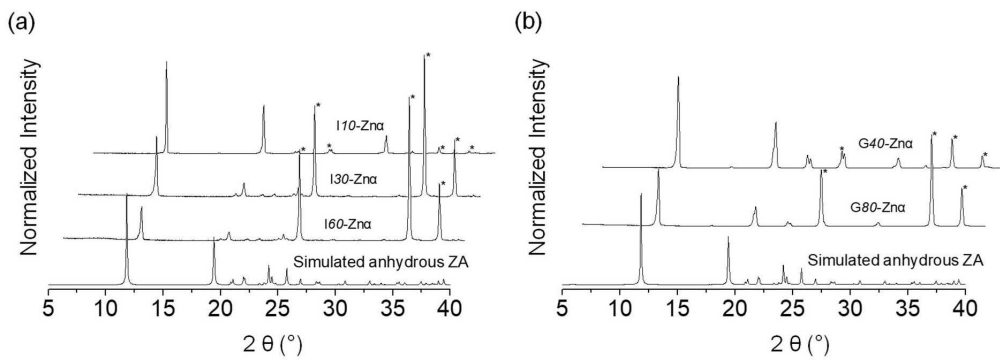
도면13



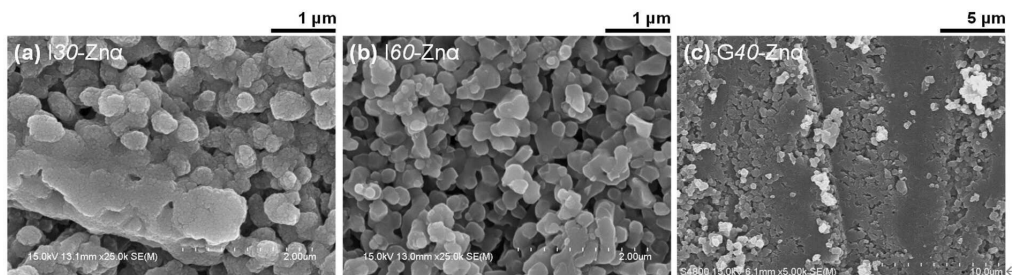
도면14



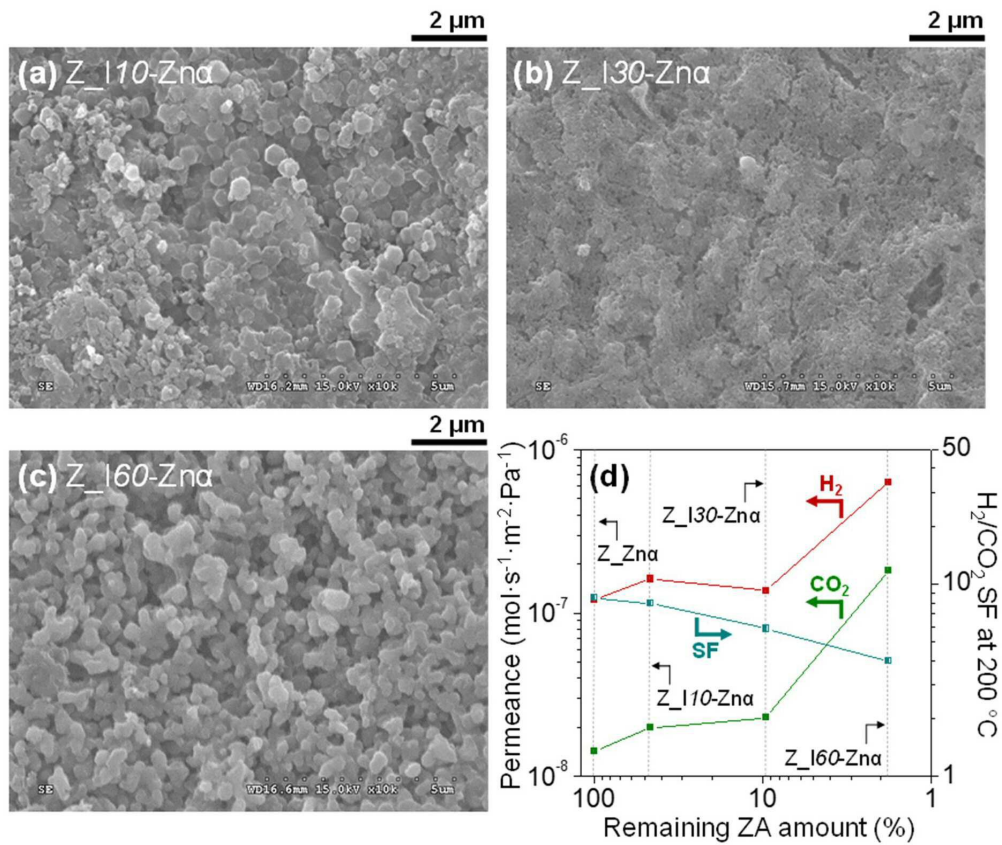
도면15



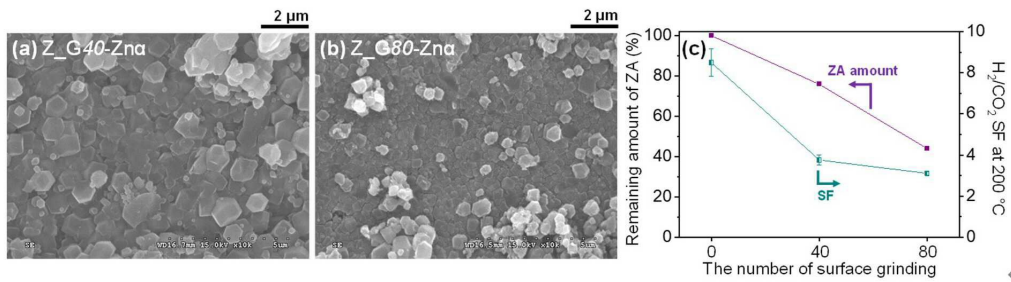
도면16



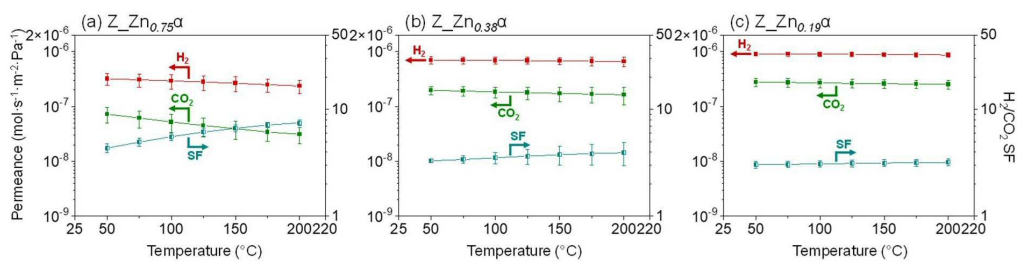
도면17



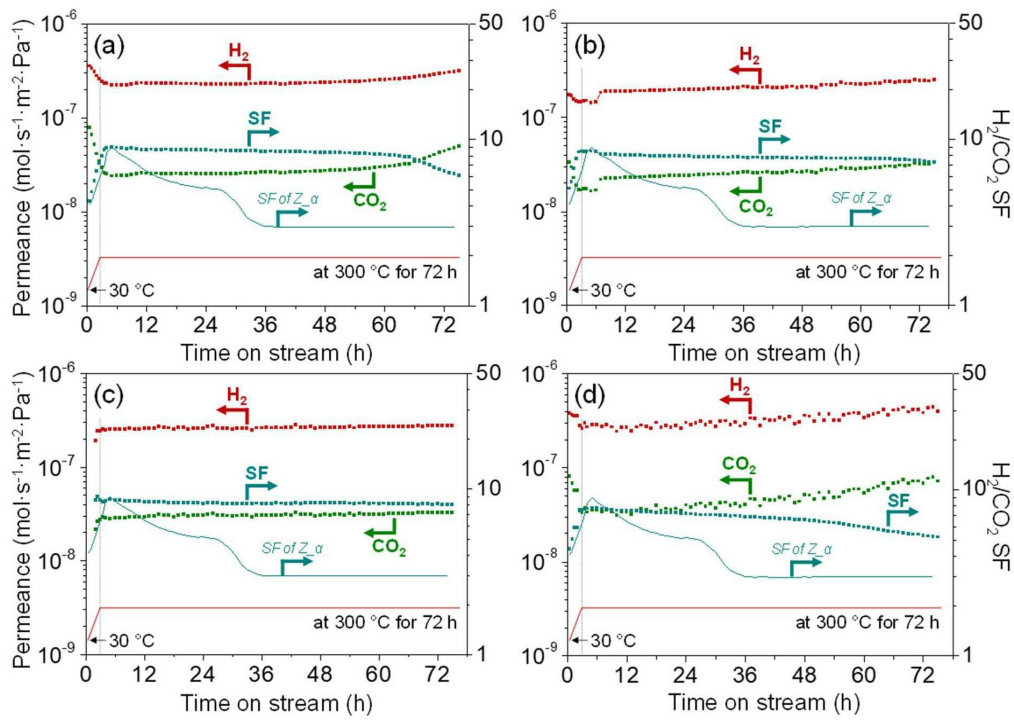
도면18



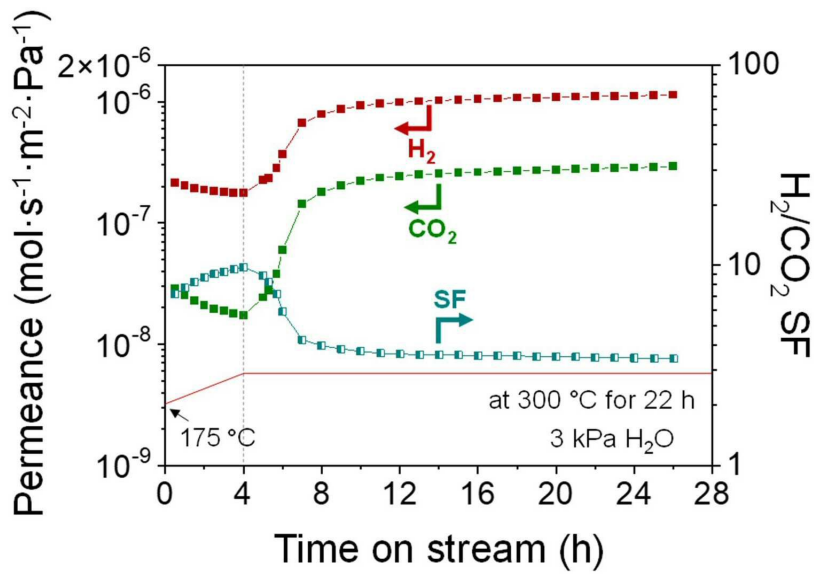
도면19



도면20



도면21



도면22

