



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0108135
(43) 공개일자 2018년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/10 (2006.01) C01B 3/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 69/10 (2013.01)
C01B 3/503 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0037504
(22) 출원일자 2017년03월24일
심사청구일자 2017년03월24일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
최정규
서울특별시 성북구 보문사길 111, 109동 902호 (보문동6가, 보문파크뷰자이)
이관영
서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호 (한강로3가, 한강대우트럼프월드3차)
장은희
서울특별시 성북구 안암로9가길 68, 인하우스 302호 (안암동5가)
(74) 대리인
이처영, 장제환

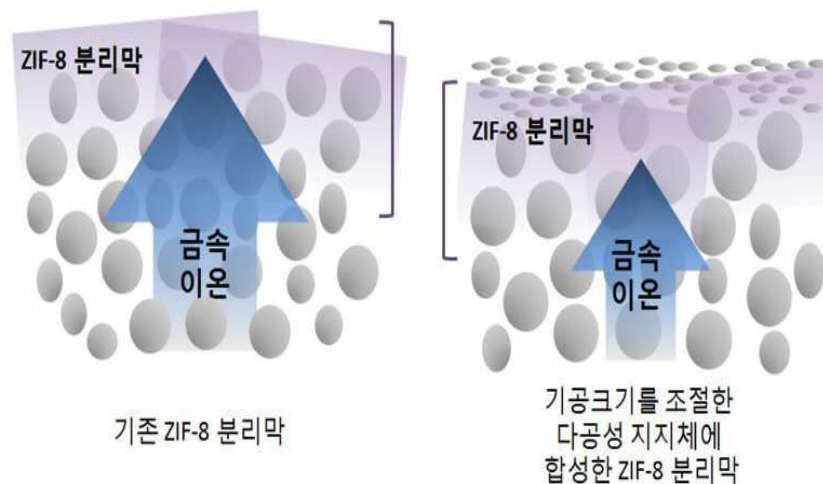
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 위치 선택적 다공성 분리막의 제조방법 및 상기 제조된 다공성 분리막을 이용한 가스분리방법

(57) 요약

본 발명은 위치 선택적 다공성 분리막의 제조방법 및 상기 제조된 다공성 분리막을 이용한 가스분리방법에 관한 것으로서, 계층 구조를 가지는 알루미나 다공성 지지체를 이용한 상호확산법(counter diffusion) 방법을 통해 분리막을 합성할 때, 다공성 지지체의 기공 크기의 조절을 통해 지지체에 담지한 금속이온의 이동속도를 조절하고 분리막을 지지체 내부에 합성하여 분리막의 합성 위치를 조절함으로써 분리막의 물리적 안정성을 높이고, 분리막의 두께를 두껍게 하여 더 높은 H_2/CO_2 분리계수를 확보할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014M1A8A1049309
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 Korea CCS 2020
 연구과제명 [이지바로][2-3차년도]이산화탄소 선택적인 실리카 제오라이트 분리막 제조
 기 여 율 5/10
 주관기관 고려대학교
 연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A1A1A05027663
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 신진연구자지원-신진연구(후속)
 연구과제명 [이지바로] (후속연구) 이중 제오라이트 박막 제조기술 개발
 기 여 율 3/10
 주관기관 고려대학교
 연구기간 2016.09.01 ~ 2017.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1A5A1009592
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 선도연구센터지원사업
 연구과제명 [이지바로] ERC 초저에너지 자동차 초저배출 사업단
 기 여 율 2/10
 주관기관 고려대학교
 연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는 다공성 분리막의 제조방법:

- (a) 다공성 지지체 위에, 상기 다공성 지지체보다 작은 기공을 가진 입자를 코팅하여 계층구조 다공성 지지체를 합성하는 단계; 및
- (b) 상호확산법(counter diffusion)을 수행하여 상기 계층구조 다공성 지지체 내부에 ZIFs(Zeoliteic Imidazolate Frameworks)가 형성된 분리막을 합성하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계는 상기 (a) 단계에서 합성된 계층구조 다공성 지지체를 아연염 용액에 침지시켜 Zn^{2+} 또는 Co^{2+} 를 흡착시킨 다음, 이미다졸 또는 이미다졸 유도체 용액에 침지시켜 Zn^{2+} 또는 Co^{2+} 이미다졸의 결합을 다공성 지지체 내부에 형성시키는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 계층구조 다공성 지지체는 다공성 지지체 한 면에 상기 다공성 지지체보다 작은 기공이 형성된 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 다공성 지지체의 기공 크기는 50~1000 nm이고, 상기 다공성 지지체보다 작은 기공을 가진 입자의 기공 크기는 2~50 nm인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계의 다공성 지지체보다 작은 기공을 가진 입자는 α -알루미나, γ -알루미나, 실리카, 글래스, 멀라이트(mullite), 지르코니아(zirconia), 티타니아(titania), 이트리아(yttria), 세리아(ceria), 바나디아(vanadia), 실리콘, 스테인레스 스틸, 칼슘 산화물, 인 산화물 및 그 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 아연염은 질산아연, 아세트산아연, 염화아연, 황산아연, 브롬화아연 및 요오드화아연으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 7

제2항에 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 8

제2항에 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 9

제1항에 있어서, 상기 다공성 분리막의 두께는 0.1~500 μm 인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된, 50~1000 nm 크기의 기공을 형성하는 세라믹 지지체 한 면에 세라믹 입자가 코팅되어 2~50 nm 크기의 기공이 형성된 계층구조 다공성 지지체의 내부에 ZIFs이 형성되고 0.1~500 μm 의 두께를 가진 것을 특징으로 하는 다공성 분리막

청구항 11

제10항의 다공성 분리막을 이용하여 H_2 와 CO_2 의 혼합가스 또는 합성가스(syngas)로부터 수소를 분리하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 100~500 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 수소를 분리하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 위치 선택적 다공성 분리막의 제조방법 및 상기 제조된 다공성 분리막을 이용한 가스분리방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 다공성 지지체의 기공 구조를 조절하여 다공성 지지체 내부에 미세 다공성 물질을 생성 및 충전시킴으로써 위치 선택적 다공성 분리막을 형성하고 이를 이용하여 수성가스전환 반응에서 생성되는 수소를 분리하는 위치 선택적 다공성 분리막의 제조방법 및 상기 제조된 다공성 분리막을 이용한 가스분리방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 대부분의 수소는 일산화탄소가 물과 반응하여 이산화탄소와 혼합물로 생성되는데 이를 수성 가스 전환 반응(water gas shift reaction)라 한다. 이 반응은 열역학적으로 발열반응이지만, 높은 반응 속도를 확보하기 위해 200~500 $^{\circ}\text{C}$ 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] 제올라이트 이미다졸레이트 프레임웍-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 분리 계수를 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 합성방법을 제시하는 방향으로 기술이 개발되고 있다. 실제 수성 가스화 반응에 적용하기 위해서는 고온에서의 H₂/CO₂ 측정을 통해 분리막의 열적 안정성을 확인 및 확보 방안을 모색하여야 하는 실정이다.
- [0008] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 계층 구조를 지니는 다공성 지지체를 이용하여 상호확산법(counter diffusion)을 통해 분리막을 다공성 지지체 내부에 생성시킴으로써 분리막이 외부 충격 등에 의한 물리적 변화에 대한 안정성이 높아지고 기존의 분리막이 고온의 H₂, CO₂ 가스를 직접적으로 접촉하여 낮은 열적 안정성을 보이는 것과 달리 고온의 가스에 바로 노출되지 않아 기존의 분리막에 비해 높은 열적 안정성을 확보할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 분리막이 다공성 지지체 내부에 위치함으로써 외부 충격 등에 의한 물리적 변화에 대한 안정성 및 열적 안정성이 높은 다공성 분리막 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 상기 분리막을 H₂와 CO₂의 혼합가스 또는 합성가스(syngas)로부터 수소를 분리하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 다공성 지지체 위에, 상기 다공성 지지체보다 작은 기공을 가진 입자를 코팅하여 계층구조 다공성 지지체를 합성하는 단계; 및 (b) 상호확산법(counter diffusion)을 수행하여 상기 계층구조 다공성 지지체 내부에 ZIFs(Zeoliteic Imidazolate Frameworks)가 형성된 분리막을 합성하는 단계를 포함하는 다공성 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명은 또한, 상기 방법에 의해 제조된, 50~1000 nm 크기의 기공을 형성하는 세라믹 지지체 한 면에 세라믹 입자가 코팅되어 2~50 nm 크기의 기공이 형성된 계층구조 다공성 지지체의 내부에 ZIFs이 형성되고 0.1~500 μm의 두께를 가진 것을 특징으로 하는 다공성 분리막을 제공한다.
- [0015] 본 발명은 또한, 상기 다공성 분리막을 이용하여 H₂와 CO₂의 혼합가스 또는 합성가스(syngas)로부터 수소를 분리하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 의한 분리막은 다공성 지지체 내부에 위치함으로써 분리막이 외부 충격 등에 의한 물리적 변화에 대

한 안정성이 높고, 또한, 기존의 분리막이 고온의 H_2 , CO_2 가스를 직접적으로 접촉하여 낮은 열적 안정성을 보이는 것과 달리 고온의 가스에 바로 노출되지 않아 기존의 분리막에 비해 높은 열적 안정성을 확보할 수 있다.

[0018]

부가적으로, Zn^{2+} 금속 이온의 이동속도가 감소하여 다공성 지지체 내부에 보다 더 많은 Zn^{2+} 금속 이온이 2-메틸 이미다졸과 반응하여 연속적인 분리막을 합성할 수 있으며 일반적으로 지지체 윗부분에 합성하는 분리막에 비해 다공성 지지체 공극을 채워가면서 분리막이 형성된다. 공극을 채우는 정도에 따라 분리막의 두께를 조절할 수 있다는 특징을 지닌다. 그리고 공극을 채우면서 분리막을 형성함으로써 열적 활성화 단계에서 부수적으로 생길 수 있는 분리막 결함이 줄어들게 되어 기존의 분리막에 비해 비교적 높은 수소분리능력(예, H_2/CO_2 or syngas 분리)을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 기존 다공성 지지체를 이용하여 합성한 ZIF-8 분리막(왼쪽)과 계층 구조를 지니는 다공성 지지체를 이용하여 합성한 ZIF-8 분리막의 개략도(오른쪽)이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a1)-(a2) α - Al_2O_3 디스크와 (b1)-(b2) γ -/ α - Al_2O_3 디스크의 SEM 이미지이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 α - Al_2O_3 디스크(하단) 및 γ -/ α - Al_2O_3 디스크(상단)의 XRD 패턴을 도시한 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 멤브레인의 단면 SEM 이미지로서, (a1)-(a2) ZIF-8_ α 및 (b1)-(b2) ZIF-8_ γ α 의 SEM 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a1)-(a4)에 대한 저배율(제1열)의 4개의 지지체 위치(제1열의 저배율 SEM 이미지에 표시) (제2 내지 제5열) 단면 SEM 이미지로서 (a1)-(a4) ZIF-8_ α 및 (b1)-(b4) ZIF-8_ γ α 의 SEM 이미지이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 ZIF-8(아래)과 ZnO (위)의 시뮬레이션된 XRD 패턴을 참조로 한 멤브레인 ZIF-8_ α 및 ZIF-8_ γ α 의 XRD 패턴을 도시한 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 의한 BJH 분석을 통한 지지체(α - Al_2O_3 및 γ -/ α - Al_2O_3 디스크)와 지지된 막(ZIF-8_ α 및 ZIF-8_ γ α)의 기공 크기 분포 및 77 K에서의 N_2 흡착 등온선; (b) 및 (e) BJH 흡착 브랜치(adsorption branch) 및 (c) 및 (f) BJH 탈착 브랜치(desorption branch)를 도시한 도면이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 의한 (a1)-(b1) 온전한 멤브레인 및 (a2)-(b2) 의도적으로 손상된 멤브레인 ZIF-8_ α 와 ZIF-8_ γ α 의 200 °C까지의 온도에서의 H_2/CO_2 분리성능의 함수 및 (a3)-(b3) 손상되지 않은 멤브레인 ZIF-8_ α 및 ZIF-8_ γ α 최대 300 °C에서의 분리성능을 도시한 도면이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 멤브레인 ZIF-8_ α (위) 및 ZIF-8_ γ α (아래)에서 물방울의 접촉각을 도시한 도면이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 멤브레인 (a1)-(a2) ZIF-8_ α 및 (b1)-(b2) ZIF-8_ γ α 의 200 및 250 °C에서 최대 72시간의 H_2/CO_2 분리성능을 확인하여 열안정성을 조사한 도면이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 200 및 250 °C에서의 장기 안정성 시험 전후의 멤브레인 (a1)-(a2) ZIF-8_ α 및 (b1)-(b2) ZIF-8_ γ α 의 XRD 패턴을 도시한 도면이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 열안정성 시험 전후의 (c)-(d) XRD 패턴과 함께 300 °C에서 72시간까지 측정된 멤브레인 (a) ZIF-8_ α 와 (b) ZIF-8_ γ α 의 H_2/CO_2 분리성능을 확인한 도면이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 70 °C에서 24시간 건조한 ZIF-8 입자의 XRD 패턴과 CO_2 환경 및 300 °C에서 7일간 열처리한 ZIF-8 입자의 XRD 패턴을 도시한 도면이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 다른 유형의 ZIF 막과 ZIF-8_ α (α 로 표시) 및 ZIF-8_ γ α (γ 로 표시)의

H₂/CO₂ SFs vs 막투과성(H₂)을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0023] 본 발명에서는 기존의 알루미나 다공성 지지체와는 다른 기공 크기를 가지는 알루미나를 기존의 다공성 지지체 위에 코팅함으로써 계층 구조를 지니는 다공성 지지체를 합성하고, 이 계층 구조를 지니는 알루미나 다공성 지지체를 이용하여 상호확산법(counter diffusion) 방법을 통해 ZIF-8 분리막을 합성한다. 즉, 미리 Zn²⁺ 이온 용액에 담가워서 Zn²⁺ 이온이 흡착되어 있던 다공성 지지체를 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole) 용액에 담그면, 지지체 쪽에서 Zn²⁺ 이온이 외부로 확산되고 벌크 용액 쪽에서 지지체 쪽으로 2-메틸이미다졸이 확산되어 두 분자가 서로 만나 결정이 형성되는데, 이 때 Zn²⁺ 이온과 2-메틸이미다졸의 반응성이 좋아 서로 만나게 되면 거의 동시에 결정이 형성된다고 볼 수 있다. 기존의 큰 기공만을 가진 지지체를 사용하여 합성한 ZIF-8 분리막은 Zn²⁺ 이온이 큰 기공 구조를 통해 금방 외부로 확산되어 2-메틸이미다졸을 만나 분리막의 대부분이 지지체 윗부분에 형성된다. 본 발명에서는 다공성 지지체의 기공 크기를 조절함으로써 Zn²⁺ 이온의 확산 속도를 느리기 하여 다공성 지지체 내부에 분리막을 형성하게 한다.
- [0024] 부가적으로, Zn²⁺ 금속 이온의 이동속도가 감소하여 다공성 지지체 내부에서 보다 더 많은 Zn²⁺ 금속 이온이 2-메틸이미다졸과 반응하여 연속적인 분리막을 합성할 수 있다. 일반적인 분리막은 대부분 지지체 윗부분에 합성된 것에 비해 다공성 지지체 내부를 채워가면서 연속적인 분리막이 형성되고, 공극을 채우는 정도에 따라 분리막의 두께를 조절할 수 있다.
- [0025] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 다공성 지지체 위에, 상기 다공성 지지체보다 작은 기공을 가진 입자를 코팅하여 계층구조 다공성 지지체를 합성하는 단계; 및 (b) 상호확산법(counter diffusion)을 수행하여 상기 계층구조 다공성 지지체 내부에 ZIFs(Zeoliteic Imidazolate Frameworks)가 형성된 분리막을 합성하는 단계를 포함하는 다공성 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0026] 상기 (a) 단계에서 합성된 계층구조 다공성 지지체를 아연염 용액에 침지시켜 Zn²⁺ 또는 Co²⁺를 흡착시킨 다음, 이미다졸 또는 이미다졸 유도체 용액에 침지시켜 Zn²⁺ 또는 Co²⁺ 이미다졸의 결정을 다공성 지지체 내부에 형성시킬 수 있다.
- [0027] 상기 계층구조 다공성 지지체는 50 nm~1000 nm, 바람직하게는 100~500 nm의 크기를 형성하는 기공 벽 한 쪽 면에 2 nm~50 nm, 바람직하게는 3~10 nm의 기공이 형성될 수 있다.
- [0028] 상기 (a) 단계의 다공성 지지체보다 작은 기공을 가진 입자는 2~50 nm, 바람직하게는 3~10 nm 크기의 기공을 가지며, 상기 입자의 실례로는 α-알루미나, γ-알루미나, 실리카, 글래스, 멀라이트(mullite), 지르코니아(zirconia), 티타니아(titania), 이트리아(yttria), 세리아(ceria), 바나디아(vanadia), 실리콘, 스테인레스 스틸, 칼슘 산화물, 인 산화물 및 그 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 α-알루미나 또는 γ-알루미나를 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 상기 아연염은 질산아연, 아세트산아연, 염화아연, 황산아연, 브롬화아연 및 요오드화아연으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0030] 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 있으며, 바람직하게는 2-메틸이미다졸을 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 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 용해시킬 수 있다.

[0032] 상기 다공성 분리막의 두께는 0.1~500 μm 정도로, 바람직하게는 5~100 μm , 더욱 바람직하게는 5~80 μm 일 수 있다.

[0033] ZIF-8에 존재하는 기공 크기는 약 0.34 nm로 수소(0.289 nm)보다 크며 이산화탄소(0.33 nm)보다는 아주 약간 큰 편이다. 분자의 확산 속도가 미세 기공 크기에 매우 민감하게 변한다는 점을 고려하면, ZIF-8 분리막을 통해 확산 속도 차이에 근거한 H_2/CO_2 분리를 진행할 수 있다. H_2/CO_2 분리는 수성 가스 전환 반응(water gas shift reaction)의 문제점인 낮은 전환율을 극복하는 데 적합하기 때문에 분리막의 고온 안정성 확보가 필수적이며, 이를 분리막을 다공성 지지체 내부에 합성함으로써 확보하고자 한다. 또한, 수성 가스 전환 반응에 분리막 반응기로 적용하지 못하더라도 수성 가스 전환 반응기에서 나오는 높은 온도의 H_2/CO_2 혼합물을 분리하는 분리막으로 사용할 수 있다.

[0034] 다공성 지지체의 기공 크기를 조절을 통해 ZIF-8 분리막을 지지체 내부에 합성할 수 있다는 개략도는 도 1에 나타내었다.

[0035] 다공성 지지체의 기공 크기를 조절하여 지지체에 담지한 금속 이온의 이동 속도를 조절하고, 이를 통해 분리막의 합성 위치를 조절할 수 있는 기술력. 이때 다공성 지지체의 기공 크기는 코팅하는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 의해 결정되므로 적절한 코팅 조건을 선택하여 지지체의 기공 크기를 조절할 수 있다. 이를 통해 분리막의 합성 위치를 조절함으로써 높은 온도에서의 H_2/CO_2 분리 계수를 확보할 수 있다. 분리막 합성 위치를 조절함으로써 분리막의 물리적 안정성 역시 높일 수 있으며, 금속 이온의 이동 속도를 조절하여 지지체 내부에서 반응하는 금속 이온의 양을 늘림으로써 분리막의 두께를 두껍게 할 수 있고, 이를 통해 더 높은 H_2/CO_2 분리 계수를 확보할 수 있다.

[0037] ZIF-8 막은 H_2 수송을 유리하게 하는 효율적인 분자체 특성과 높은 열 안정성 및 가공성으로 인해 수성 가스 전환 반응에 사용되는 막 반응기에서 H_2 선택 벽으로 매우 적합하다. 본 발명에서 ZIF-8 막을 제조하기 위해 인-시츄 상호확산법(*in-situ* counter diffusion)을 사용한다. 다공성 지지체 내부에 미리 위치한 Zn 공급원은 벌크상(bulk phase)의 2-메틸이미다졸(mim) 리간드로 확산되어 반응한다. Zn 공급원과 mim 리간드 사이의 반응 속도가 매우 빠르기 때문에 확산속도는 막의 최종 특성을 결정하는 데 중요한 역할을 한다. 확산속도를 제어하기 위해, 손상되지 않은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크 이외에, 계층적으로 구조화된 지지체, 즉 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 층-코팅된 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크($\gamma/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크)가 사용된다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크(멤브레인 ZIF-8 $_{\alpha}$)의 ZIF-8 멤브레인은 종래의 지지-멤브레인과 유사하게 상부에 주로 형성되는 반면, $\gamma/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크(멤브레인 ZIF-8 $_{\gamma/\alpha}$)의 멤브레인은 임베디드 멤브레인(embedded membrane) ZIF-8 $_{\gamma/\alpha}$ 는 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 최대 H_2/CO_2 분리계수(SF)가 $\sim 9.8 \pm 0.9$ 인 현저한 H_2 분리 성능을 보인다(vs. 멤브레인 ZIF-8 $_{\alpha}$ 의 최대 H_2/CO_2 SF, $\sim 8.0 \pm 1.1$). 두 유형의 멤브레인은 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 고온에서 200 $^{\circ}\text{C}$ 와 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 72시간까지 지속되었지만 멤브레인 성능은 멤브레인 ZIF-8 $_{\alpha}$ 와 ZIF-8 $_{\gamma/\alpha}$ 각각 ~ 2 시간 및 10시간 후부터 열악해진다. 이는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 층이 임베디드 ZIF-8 멤브레인의 성능을 보존하기 위한 보호층의 역할을 했다는 것을 의미한다. ZIF-8이 ZnO 상으로 최종 변환됨으로써 성능이 완전히 저하된다.

[0039] 또한, 본 발명의 실시예를 통하여 기존 다공성 지지체에 합성한 ZIF-8 분리막(편의상, 분리막 A)과 계층 구조 지지체에 합성한 ZIF-8 분리막(편의상, 분리막 B)의 수소 분리능력(H_2/CO_2 분리)을 200 $^{\circ}\text{C}$, 250 $^{\circ}\text{C}$ 및 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3일 동안 측정하였으며, 200 $^{\circ}\text{C}$ 와 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분리막 A와 분리막 B 모두 수소분리능력을 3일 동안 유지하는 것을 확인하였다. 한편, 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 분리막 A의 경우, 2시간동안 수소분리능력을 유지하고, 분리막 B의 경우에는 10시간 동안 수소 분리 능력을 유지하는 것을 확인하였다. 분리막 A와 분리막 B의 지지체 표면을 사포로 갈고 수소분리능력을 확인하였는데, 분리막 A의 경우 사포로 갈고 측정한 경우 수소분리능력을 거의 잃어버리는 것을 확인함. 분리막 B의 경우 사포로 갈고 측정할 경우에도 수소 분리 능력을 유지하는 것을 확인하였다.

[0040] 따라서, 본 발명의 다른 관점에서 상기 방법에 의해 제조된, 50~1000 nm 크기의 기공을 형성하는 세라믹 지지체

한 면에 세라믹 입자가 코팅되어 2-50 nm 크기의 기공이 형성된 계층구조 다공성 지지체의 내부에 ZIFs이 형성되고 0.1~500 μm 의 두께를 가진 것을 특징으로 하는 다공성 분리막에 관한 것이다.

[0041] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 다공성 분리막은 50-1000 nm 크기의 기공을 형성하는 세라믹 지지체 한 면에 세라믹 입자가 코팅되어 2-50 nm 크기의 기공이 형성된 계층구조 다공성 지지체의 내부에 ZIFs이 형성되고 5~80 μm 의 두께를 가질 수 있다.

[0042] 본 발명은 또 다른 관점에서 상기 다공성 분리막을 이용하여 H_2 와 CO_2 의 혼합가스 또는 합성가스(syngas)로부터 수소를 분리하는 방법에 관한 것이다.

[0043] 상기 다공성 분리막을 이용하여 H_2 와 CO_2 의 혼합가스 또는 합성가스(syngas)로부터 수소를 분리하는 방법은 고온, 100~500 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도, 바람직하게는 200~300 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행할 수 있다.

[0045] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0047] [실시예]

[0048] 실시예 1: 계층 구조를 가지는 다공성 지지체를 이용한 ZIF-8 분리막의 합성

[0049] 기존의 다공성 지지체(기공 크기: 150 nm) 위에 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 코팅하여 계층 구조를 가지는 지지체를 합성하고, SEM 측정을 통해 계층 구조를 가지는 것을 확인하였다. XRD 측정을 통해 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상(phase)을 나타내는 것을 확인하고 77 K에서 질소 흡착을 통해 약 5 nm 크기의 기공을 가지는 것을 확인하였다. 계층 구조를 가지는 다공성 지지체를 이용하여 ZIF-8 분리막을 합성하고 이를 SEM, XRD를 통해 확인하였다. 다공성 지지체의 기공 크기를 조절함으로써 Zn^{2+} 이온의 확산 속도를 조절하여 ZIF-8 분리막을 지지체 내부에 합성하고, 이를 SEM, XRD, EDX를 통해 확인하였다. 또한 77 K에서 질소 흡착을 통해 계층 구조 지지체의 메조 기공이 ZIF-8 입자에 의해 얼마나 찔는지 확인하였고, 이를 통해 대부분의 ZIF-8 분리막이 지지체 내부에 합성된 것을 정량적으로 확인하였다.

[0051] 제조예 1: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크 및 $\gamma\text{-}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크의 제조

[0052] $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크(직경 21 mm, 두께 2 mm)를 J. Choi et al., *Adsorption*, 2006, 12, 339-360에 기재된 방법에 따라 제조하고, $\gamma\text{-}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크를 A. Nijmeijer et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, 84, 136-140에 기재된 방법에 따라 제조된 보에마이트 졸(boehmite sol)을 베어(bare) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크 상에 코팅하여 제조하였다. 처음에는 알루미늄-tri-sec-부톡사이드(ATSB, 97%, Sigma-Aldrich)를 90 $^{\circ}\text{C}$ 로 예열된 탈이온수와 혼합한 다음, 혼합물을 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 환류하에 교반하였다. 그 후, HCl(물 중 35중량%, DAEJUNG)을 혼합물에 첨가하고, 환류하에 1일 동안 더 교반하여 균질화시켰다. 제조된 졸의 최종 조성은 1 ATSB: 0.07 HCl: 100 H_2O 였다. 준비된 보에마이트 졸을 냉장고에 보관하고(-5°C) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크 위에 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 층을 지속적으로 사용하여 코팅하였다. 보에마이트 졸을 10초 동안 표면에 접촉시켜 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크의 연마된 표면에 γ -층을 코팅하고, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크상의 여분의 졸을 종이 타월로 닦아냈다. $\gamma\text{-}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크를 실온에서 밤새 건조시키고 200 mL/분의 에어 흐름 하에서 0.5 $^{\circ}\text{C}$ /분의 가열 램프 속도로 3시간 동안 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성시켰다(Pluskolab, 모델: CRF-M20-UP).

[0054] 제조예 2: 상호확산법에 의한 ZIF-8 분리막의 제조

[0055] H.T. Kwon, H.K. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 10763-10768에 기재된 방법에서 디스크의 수평 위치에 약간의 차이를 두고 ZIF-8 막을 제조하였다. 간단히 말하자면, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크 또는 $\gamma\text{-}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크를

0.18 M의 Zn 용액(ZnCl_2 , (99%, Sigma-Aldrich))에 밤새 침적시켰다. 그런 다음 아연 공급원에 의해 이미 포화된 지지체를 포름산나트륨(99%, Sigma-Aldrich)을 포함하는 mim 용액(1.58 M mim(98%, Sigma-Aldrich) in methanol)가 미리 함유되어 있는 테플론으로 라이닝된 고압 증기 멸균기의 바닥에 수평으로 놓았다. 포름산 나트륨과 mim의 몰비는 0.1이었다. 밀봉된 오토 클레이브를 120 °C의 예비 가열된 오븐에 넣고 4시간 동안 반응을 진행시켰다. 반응 후, ZIF-8 막을 메탄올로 세척하고 주위 조건에서 건조시켰다. 편의상, 생성된 ZIF-8 막은 각각 막 ZIF-8_α 및 ZIF-8_γ α로 지칭하고, 여기서 α 및 γ α는 순수한 α- Al_2O_3 디스크 또는 복합 γ-/α- Al_2O_3 디스크 지지체를 각각 나타낸다. 합성된 ZIF-8 막은 대기 중 160 °C에서 예열된 오븐을 사용하여 밤새 활성화시켰다.

[0057] 특성 분석

[0058] 전계 방출주사 전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4800)을 사용하여 주사 전자 현미경(SEM) 영상과 에너지 분산 X선 분광법(EDX) 데이터를 얻었다. Cu K α 선(40 kV, 100 mA, $\lambda=0.154$ nm)을 가진 Rigaku Model D/Max-2500V/PC 회절계(일본)를 사용하여 샘플의 X선 회절(XRD) 패턴을 얻었다. 참고로, ZIF-8 구조물(deposit no. 602542)의 결정정보파일(Crystallographic information file, CIF)은 Cambridge Crystallographic Data Center(CCDC, www.ccdc.cdm.ac.uk)에서 얻었으며 해당 XRD 패턴은 Mercury 소프트웨어(CCDC, www.ccdc.cdm.ac.uk)로 얻었다. 광학현미경(General Phoenix 300, Surface Electro Optics)을 사용하여 실온에서 물방울 접촉각을 측정하였다. α- Al_2O_3 디스크와 γ-/α- Al_2O_3 디스크의 2가지 종류의 지지체의 기공 크기 분포와 다공성은 자동 수는 기공 측정기(AutoPore IV 9520, Micromeritics)를 사용하여 얻었다. 지지체의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(BET)법으로 추정하였고, 공극 크기 분포는 BJH 방법을 사용하여 계산하였다. ZIF-8 막의 세공 영역은 t-plot 방법을 통해 추정되었다. 비표면적, 기공 크기 분포 및 미세 기공 면적은 77 K에서의 N_2 흡착 등온선(ASAP 2020, Micromeritics)으로부터 결정되었다. 샘플은 α- Al_2O_3 및 γ-/α- Al_2O_3 디스크의 경우 350 °C, 멤브레인 ZIF-8_α 및 ZIF-8_γ α의 경우 200 °C에서 가스가 제거되었다. ZIF-8 막을 통과하는 H_2 및 CO_2 투과 속도는 Wicke-Kallenbach 모드에서 측정되었으며 총 공급 및 투과 측 압력은 1기압이다. 최대 200 °C에서의 H_2/CO_2 투과 측정의 경우 투과 셀을 밀봉하기 위해 바이톤 O-링(Viton O-ring)이 사용된 반면, 300 °C까지 측정하고 200 °C, 250 °C 및 300 °C에서 장기 열안정성 테스트를 수행하는 경우, 칼레즈 O-링(Kalrez O-ring)을 사용하여 투과속도를 적절하게 측정하였다. 50 kPa H_2 /50 kPa CO_2 에서 약 100 mL/min의 총 유속을 ZIF-8 막에 공급하고, 투과면을 약 100mL/min He 플로우로 스위치하였다. 투과면의 H_2 및 CO_2 투과물은 He 스위프 가스(He sweep gas)에 의해 온-라인 가스 크로마토그래피(GC, YL Instrument, 6500GC System)로 운반되었고, GC 전에 5 mL/분의 CH_4 가 투과물 스트림을 내부 표준으로 사용하였다.

[0059] 검출을 위해 일반적으로 퍼머넌트 가스를 특성화하기 위해 사용되는 열전도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 유사한 열전도율로 인하여 He/H_2 와 Ar/CO_2 를 구별할 수 없으므로 펄스 방전 이온화 검출기(PDD)를 사용하여 투과물 스트림에서 H_2 와 CO_2 의 조성을 정량화했다.

[0061] 도 2는 α- Al_2O_3 와 γ-/α- Al_2O_3 디스크의 SEM 이미지를 나타낸 평면도와 단면도이다. α- Al_2O_3 디스크를 구성하는 입자(~250-700 nm)는 불규칙한 모양을 가지며(도 2(a1)), γ- Al_2O_3 디스크의 부드러운 γ- Al_2O_3 층의 입자에 의해 생성된 약 1 nm크기로 추정되는 미세 기공은 SEM 분해능 하에서 인식하기에는 너무 작았다 (도 2(b1)). 도 2(b2)의 γ-/α- Al_2O_3 디스크의 단면 SEM 이미지는 비대칭 구조를 구성하는 α- Al_2O_3 디스크(도 2(a2)) 위에 8 μm 두께의 γ- Al_2O_3 층이 형성됨을 나타내었다. 또한, 도 3에서 γ- Al_2O_3 층의 형성을 확인하였다. 2,000 μm 두께의 α- Al_2O_3 디스크가 측정에서 8 μm 두께의 γ- Al_2O_3 층을 크게 초과했기 때문에 표 1의 수는 다공성 측정(mercury porosimetry)은 두 가지 유형의 지지체 간에 현저한 불일치를 구별하지 못했다. 그럼에도 불구하고 도 2에서 α- Al_2O_3 디스크와 γ-/α- Al_2O_3 디스크 사이의 명확한 차이를 확인하였다.

표 1

[0062]

지지체	Pore size (nm)	Porosity (%)
α -Al ₂ O ₃ disc	151.1	40.3
γ -/ α -Al ₂ O ₃ disc	154.7	40.7

[0064]

도 4는 막 ZIF-8_α 및 ZIF-8_γ α의 형태를 도시하였다. 막 ZIF-8_α는 크기가 약 200-300 nm인 잘 성장한 ZIF-8 입자로 구성되어 있는 반면, 도면에서 빨간색 화살표로 표시된 일부 큰 ZIF-8 입자로 구성되어 있는 것으로 보인다. 도 4(a1)는 표면 전체에 널리 퍼져 있는 것으로 나타나 있다. 입자 응집도는 문헌(H.T. Kwon, H.K. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 10763-10768)에서 CD 방법에 의해 제조된 ZIF-8 막에서 관찰된 것과 유사하였다. 멤브레인 ZIF-8_α의 총 두께는 ~2 μm 두께의 ZIF-8 상 형성을 포함하여 5 μm로 추측되었다(도 4(a2)). 이는 2개의 반응물이 만나서 더 반응하는 반응구역(reaction zone)이 α-Al₂O₃ 디스크 표면 아래에서 발생하기 쉽다는 것을 의미한다(H.T. Kwon, H.K. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 10763-10768). 또한, Zn 원자의 분포를 지정하는 데 효과적인 EDX 결과(도 4(a3))는 ZIF-8 막이 주로 α-Al₂O₃ 디스크 상단에 제조된 반면 일부 ZIF-8 입자는 α-Al₂O₃ 디스크 안에 존재한다. 마지막으로, ~71°의 상응하는 접촉각이 자체적으로 지지된(self-supported) ZIF-8 펠트의 보고된 값(~60°)과 비슷하기 때문에 멤브레인 ZIF-8_α 상의 물방울의 접촉각 측정은 α-Al₂O₃ 디스크에서 소수성 ZIF-8 상이 형성된다는 것을 뒷받침해 준다(X. Liu et al., *Chem. Commun.*, 2013, 49, 9140-9142). 언뜻 보아 멤브레인 ZIF-8_α와는 대조적으로, 도 4(b1) ~ 도 4(b2)는 멤브레인 ZIF-8_γ α가 CD 방법을 적용한 후에 성장하지 못했음을 시사한다. 그러나, 도 2(b1) 및 도 4(b1)는 γ-/α-Al₂O₃ 디스크와 멤브레인 ZIF-8_γ α의 표면 모폴로지에서의 명확한 차이가 있음을 보여준다. CD 방법을 수행한 후 표면 전체에 노이즈 특성(noisy features)이 반영된 작은 입자가 생성되었다. 멤브레인 ZIF-8_γ α(도 4(b3))에 대한 EDX 분석은 ZIF-8상은 표면상 거의 존재하지 않고, 대신에 ZIF-8 상은 γ-/α-Al₂O₃ 디스크의 필름 두께를 따라서 넓게 분포되었다. 또한 멤브레인 ZIF-8_γ α상의 물방울 접촉각은 약 15°로 훨씬 작았으며 이는 ZIF-8 그레이인이 γ-/α-Al₂O₃ 디스크의 표면 위에 우세하게 형성되지 않았다는 것을 의미한다.

[0065]

엄격한 방법으로 두 멤브레인에서 ZIF-8 입자의 위치를 조사하기 위해 막 두께(표면 위 및 아래(상단), 중간 및 하단)의 4가지 위치에서 EDX 결과와 단면 SEM 이미지를 얻었다(도 5 및 표 2). 멤브레인 ZIF-8_α에서 기공을 채운 일부 ZIF-8 입자가 도 5(a2)의 흰색 화살표에 나타난 바와 같이 산발적으로 존재한다고 하더라도 대부분의 입자는 α-Al₂O₃ 디스크(도 5(a1)~도 5(a4))의 상부 표면 바로 위 또는 아래에 형성되었다. 이와 반대로, 멤브레인 ZIF-8_γ α에서 대부분의 ZIF-8 입자는 성장하여 α-Al₂O₃ 디스크 내부의 기공을 채우지만 γ-Al₂O₃ 층과 α-Al₂O₃ 디스크 사이의 경계면 근처에서 성장하여 연속 막을 형성한다(도 5(b1)~도 5(b4)). 이들 입자는 주로 계면 바로 아래에 위치하지만, γ-Al₂O₃ 층의 존재는 SEM 분해능 한계로 인해 완전히 배제하지는 못했다. 실제로, 계면 부근과 γ-Al₂O₃ 층에서의 Al에 대한 Zn의 유사한 비율(~8.5%)은 γ-Al₂O₃ 층의 기공에 ZIF-8 입자가 위치한다는 것을 나타낸다(표 2). 마지막으로, 2가지 유형의 지지체의 중앙부와 바닥부에 ZIF-8 입자가 형성되는 것은 무시되었다.

표 2

[0066]

α-Al ₂ O ₃ 디스크의 위치	멤브레인 ZIF-8_α	멤브레인 ZIF-8_γ α
	중량비 (Zn (wt%)/Al (wt%))	중량비 (Zn (wt%)/Al (wt%))
상단(top)	7.7 ± 4.5	8.5 ± 1.3 (γ-Al ₂ O ₃ 층)
		8.5 ± 1.1
중간(middle)	0	0
하단(bottom)	0	0

[0068] 도 6에 도시된 XRD 패턴은, 멤브레인 ZIF-8_α 및 ZIF-8_γ α 모두에서 ZIF-8 상(phase)의 존재를 확인하였다. 또한, 이들 패턴은 양 멤브레인이 모두 무작위로 배향되었음을 나타내었다. 언뜻 보아, XRD 강도는 멤브레인 ZIF-8_γ α에서의 ZIF-8 상의 양이 멤브레인 ZIF-8_α에서의 그것보다 훨씬 적다는 것을 시사한다. 그러나 막 합성 후에 두 경우 모두 유사하게 중량이 증가하였다; 멤브레인 ZIF-8_α에 대해 ~11 mg 및 멤브레인 ZIF-8_γ α에 대해 ~12 mg(표 3). X선 소스가 샘플 안으로 일정한 깊이까지 침투할 수 있다고 가정하면 γ-Al₂O₃ 층이 억제되어 α-Al₂O₃ 디스크에 해당하는 XRD 피크의 강도가 감소한 것으로 보인다. 또한 SEM 단면 이미지(도 5)에 나타난 바와 같이, ZIF-8_γ α 막의 ZIF-8 입자가 주로 α-Al₂O₃ 디스크 지지체 내부에 더 깊게 존재할 가능성을 배제할 수 없다. 멤브레인 ZIF-8_α와 ZIF-8_γ α의 작은 ZnO 상(phase)(도 6의 빨간색 화살표로 표시)에 대하여 상세하게 추가로 분석하였다.

표 3

[0069] 멤브레인 합성 전후에 측정된 샘플중량과 미세기공 면적(*t*-plot 방법으로 측정)을 비교하여 얻은 ZIF-8_α 및 ZIF-8_γ α 막의 ZIF-8 상(phase) 예상 중량

샘플	멤브레인 합성 전후에 측정된 샘플 중량으로부터 얻은 ZIF-8 상의 예상 중량(mg)	미세기공 표면적을 비교하여 얻은 ZIF-8 상의 예상 중량(mg)
ZIF-8_α	11 ± 0.1	8.0
ZIF-8_γ α	12 ± 0.1	8.4

[0071] XRD, SEM 및 EDX 분석을 통한 엄격한 특성 분석에도 불구하고 γ-Al₂O₃ 층에 ZIF-8 입자가 존재하는지 확인할 수 없었다. ZIF-8 입자를 γ-Al₂O₃ 층에 위치시키는 전례 없는 접근 방식으로, 처음으로 77 K에서 지지체 및 지지된 막의 N₂ 흡착 등온선을 측정하였다; 베어 디스크(α-Al₂O₃ 및 γ-/α-Al₂O₃ 디스크) 및 지지된 ZIF-8 막(ZIF-8_α 및 ZIF-8_γ)을 지지한다(도 7(a) 및 도 7(d)). 2개의 ZIF-8 막에서 ZIF-8 입자를 확인하고 정량화하기 위해 각각의 미세기공 표면적(표 4) 및 기공 크기 분포(도 7(b)~도 7(c) 및 도 7(e)~도 7(f))를 추가로 측정하였다. 참고로, 동일한 메탄올 배지에서 합성된 ZIF-8 분말의 특정 미세기공 표면적이 적용되었다(T. Lee et al., J. Choi, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 8226-8237). 특히, 디스크 지지체의 미세기공 표면적과 그 지지된 막을 비교하여 보면, 멤브레인 ZIF-8_α와 ZIF-8_γ α의 ZIF-8 입자의 중량을 예상할 수 있다. 멤브레인 합성 전후의 중량측정으로부터 얻은 ZIF-8_α에 대한 8.0 mg 및 ZIF-8_γ α에 대한 8.4 mg의 예상치는 ZIF-8_α에 대한 11 mg 및 ZIF-8_γ α에 대한 12 mg의 측정값과 일치하였다(표 3).

표 4

[0072]

	BET 표면적(m ² /g)	외부 표면적(m ² /g)	미세기공 면적(m ² /g)
α-Al ₂ O ₃ 디스크	3.88 ± 0.008	3.84	0.036
γ-/α-Al ₂ O ₃ 디스크	4.30 ± 0.008	2.92	0.96
ZIF-8_α	10.06 ± 0.04	2.13	7.92
ZIF-8_γ α	10.56 ± 0.04	2.39	8.17
ZIF-8 분말 ¹⁾	1643.3 ± 9.8	65.6	1577.7

[0073] 주 1) T. Lee et al., J. Choi, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 8226-8237

[0075] 도 7(b) 및 도 7(c)는 α-Al₂O₃ 디스크와 비교하여 주로 메조포러스(mesoporous) γ-Al₂O₃ 층에 기인한 γ-/α-Al₂O₃ 디스크에서 ~3-10 nm 범위의 메조포아 존재를 보여주었다. 특히, 탈착점(desorption points)으로부터의 BJH 분석은 약 5 nm의 메조포아의 존재를 명확히 나타내며, 이는 γ-Al₂O₃ 층에서 규칙적인 병목(bottleneck) 형성을 나타낸다. 또한, 도 7(e) 및 도 7(f)는 ZIF-8_γ α의 메조포아가 감소된 것을 나타내며, ZIF-8 입자로

채워진 메조포아가 확연히 증가한 것에 기인한 것으로 보이는 반면, α - Al_2O_3 디스크와 멤브레인 ZIF-8_ α 사이의 메조포러스 체계에는 변화가 관찰되지 않았다. γ - Al_2O_3 디스크의 γ - Al_2O_3 층에 대한 막 ZIF-8_ γ α 의 축적된 메조 포러스 체적은 γ - Al_2O_3 층에서 메조포아를 채우는 ZIF-8 입자의 정도가 ~70%까지 높다(도 7). γ - Al_2O_3 층의 특정 메조포아 체적($\sim 5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 로 예상됨)과 밀도($\sim 4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)를 고려하면(P. Bowen et al., *Powder Technol.*, 2005, 157, 100-107), γ - Al_2O_3 층에 존재하는 ZIF-8상의 중량은 ~0.005 mg일 수 있다. ZIF-8 입자의 총 중량(~8.4-12 mg, 표 3)을 고려하면, 멤브레인 ZIF-8_ γ α 의 거의 모든 ZIF-8 입자가 α - Al_2O_3 디스크 부분에서 주로 계면 바로 아래에 형성된다는 결론을 내릴 수 있다(도 5 및 도 7 참조).

[0076] 두 멤브레인의 합성에 대해 동일한 반응 속도가 주어지면 CD 방법의 막 특성은 반응물의 확산 속도에 의해 결정된다. Zn 전구체와 mim 리간드 사이의 반응이 ZIF-8 상(phases)으로 빠르게 진행됨에 따라(J. Cravillon et al., *Chem. Mater.*, 2009, 21, 1410-1412; J. Cravillon et al., *CrystEngComm*, 2012, 14, 492-498), 두 반응물이 만나는 방식을 효과적으로 제어하는 방법이 최종 막 물성을 결정하는 핵심 요소이다. 합성 전구체 용액에서의 Zn^{2+} 와 mim의 공칭 몰 비는 1/8이라고 하더라도 멤브레인 합성 동안의 실제 비율은 ~1/640으로 추정된다. 그러므로, mim 리간드를 향한 Zn^{2+} 이온의 확산 거동은 ZIF-8 입자 및 ZIF-8 필름 또는 멤브레인의 생성에 결정적이었다. α - Al_2O_3 디스크에서 Zn^{2+} 이온이 빠르게 확산되어 mim 리간드를 만나서 α - Al_2O_3 디스크(~2 μm 미만)의 표면 아래에서도 ZIF-8 입자를 생성하고 상부 표면상 및 그 위에 연속 ZIF-8를 계속 성장시킬 수 있다. Zn^{2+} 이온과 mim 리간드 사이의 추가 발생은 이미 합성된 ZIF-8 입자에 의해 α - Al_2O_3 디스크의 상부 표면 근처에서 차단되어 도 4(a2)에 나타난 바와 같이 멤브레인 ZIF-8_ α 의 박막 두께를 초래하게 된다. 이와 반대로, γ - Al_2O_3 층(~5 nm 기공 크기)의 도입은 벌크 상(phase)에서 mim 리간드를 향한 Zn^{2+} 이온의 효과적인 확산 속도를 완화시킨다. 구체적으로, γ - Al_2O_3 층의 메조포아는 Zn^{2+} 이온이 빠르게 확산되어 더 오래 머물러 있게 하여 주로 α - Al_2O_3 디스크 내부의 리간드와 반응한다. γ - Al_2O_3 층의 작은 포아 구멍은 Zn^{2+} 이온에 대한 물질 전달 저항(mass transfer resistance)을 증가시켜 γ -/ α - Al_2O_3 디스크 두께에 따라 ZIF-8 그레이의 넓은 분포를 얻었으며(도 4(b2) 및 도 5(b2)) γ - Al_2O_3 층에서는 부분적으로 점유하였다(~70%)(도 7(c) 및 도 7(f)).

[0077] 이어서, ZIF-8_ α 및 ZIF-8_ γ α 막의 H_2 및 CO_2 분리 성능을 온도의 함수로서 시험하였다(도 8). 멤브레인 ZIF-8_ α 는 200 °C에서 $(3.9 \pm 1.2) \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 의 H_2 투과도와 6.7 ± 0.3 의 최대(max) H_2/CO_2 SF를 나타냈다. 막 ZIF-8_ γ α 는 200 °C에서 $(9.0 \pm 1.9) \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 의 약간 감소된 H_2 투과도와 8.2 ± 0.5 의 최대 H_2/CO_2 SF를 나타냈다. 온도가 증가하여 WGS 반응 온도로 간주 될 수 있는 300 °C에서는 SF가 여전히 충분히 높았지만(~8.9), 2개의 ZIF-8 막 모두에서 250 °C에서 최대 H_2/CO_2 SF가 관찰되었다(도 8(a3)~도 8(b3)). 또한 ZIF-8 입자의 위치를 확인하고 두 멤브레인의 기계적 안정성을 동시에 비교하기 위해 멤브레인을 샌드페이퍼(sand paper)로 표면 상부를 연마하여 의도적으로 손상시키고 H_2/CO_2 침투 여부를 검사하였다(도 8(a2)~도 8(b2)). 손상된 멤브레인 ZIF-8_ α 의 H_2/CO_2 SF는 200 °C에서 ~ 6.7에서 ~ 4.3으로 현저히 낮아졌지만, 손상된 멤브레인 ZIF-8_ γ α 는 200 °C에서 약 8.5로 잘 보존되었고, 멤브레인 ZIF-8_ γ α 가 주로 γ -/ α - Al_2O_3 디스크의 내부에서 더욱 깊게 합성되었고, 바람직하게 더 높은 기계적 안정성을 보인다는 것을 확인시켜 주었다.

[0078] 일반적으로, 막을 통과하는 투과성 종의 투과도는 막 두께에 반비례한다. 도 8(a1) 및 도 8(b1)의 멤브레인 ZIF-8_ α 와 ZIF-8_ γ α 를 통한 H_2 투과도는 멤브레인 ZIF-8_ γ α 가 멤브레인 ZIF-8_ α 보다 훨씬 두껍다는 것을 나타내며, 이는 또한 γ -/ α - Al_2O_3 디스크에서 ZIF-8 입자의 넓은 분포를 의미한다(도 4(b3)). 막 합성 후의 중량 증가(ZIF-8_ α 에 대해 ~11 mg 및 ZIF-8_ γ α 에 대해 ~12 mg, 표 1)와 유사한 다공성(표 1, ~41%)에 근거하여 ZIF-8 입자의 효과적인 두께를 측정하기 위하여 실험을 실시하였다. α - Al_2O_3 디스크의 연속상을 가정하면, 표면 아래의 ZIF-8 입자의 두께는 막 ZIF-8_ α (표면 상부 위에 ~3 μm 두께의 ZIF-8 상을 제외)에서 60 μm 로, 막 ZIF-8_ γ α 에서 80 μm 으로 예상되었다. 그러나, 도 5(b2)에 나타난 바와 같이, 멤브레인 ZIF-8_ α 내의 ZIF-8

입자는 내부에 연속적으로 형성되기 어려웠다. 따라서 2개의 막을 시각화할 수 있다; 5 μm 두께(표면 상부 3 μm 및 표면 아래 2 μm)의 멤브레인 ZIF-8_a vs. 80 μm 두께(계면 아래)의 멤브레인 ZIF-8_y a (도 4(b3)에 도시된 EDX 결과와 유사).

[0079] 입자 경계 결합은 열활성화 과정에서 막과 지지체 사이의 열팽창 거동의 차이로 인해 쉽게 형성된다(X. Dong et al., *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 19222-19227). ZIF-8 입자의 양이 멤브레인 ZIF-8_a 및 ZIF-8_y a에서 비교될 때, 멤브레인 ZIF-8_a에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크 상에 형성된 ZIF-8 입자가 더 결합이 있음을 알 수 있다(도 8). 이와 대조적으로, 용매 제거를 통한 열활성화 동안, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 디스크 내의 ZIF-8 입자가 제 위치에서 유지될 것이고, 그에 따라 결합이 적은 멤브레인 ZIF-8_y a가 제조될 수 있다. 물방울의 접촉각의 일시적 측정의 급격한 감소(5분까지)는 또한 SEM 분해능으로 보았을 때(도 4(a1) 및 도 4(a2)), 겔으로는 연속적이었지만 멤브레인 ZIF-8_a가 더 결합이 있음을 알 수 있다(도 9). 구속효과(confinement effect)로 알려진 다공성 지지체 내부의 연속 막 형성의 이점은 멤브레인 ZIF-8_y a를 통해 보다 높은 H_2/CO_2 SFs를 얻는 데 기여했다(N. Hara et al., *J. Membr. Sci.*, 2014, 450, 215-223; H.T. Kwon et al., *Chem. Commun.*, 2013, 49, 3854-3856; H.T. Kwon et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 10763-10768; Y. Pan et al., *J. Membr. Sci.*, 2012, 390-391, 93-98; M.N. Shah et al., *Langmuir*, 2013, 29, 7896-7902).

[0080] 미세 다공성 막을 통과하는 투과속도는 게스트 분자의 흡착 및 확산의 결합된 기능이지만, 흡착 선택성과 확산 선택성의 단순한 산물에 의해 평가된 이상적인 투과선택도는 분리 성능을 평가하는 데 효과적인 지표 역할을 한다(R. Krishna et al., *J. Membr. Sci.*, 2010, 360, 323-333; A. Battisti et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, 143, 46-53; R. De Lange et al., *J. Porous Mater.*, 1995, 2, 141-149; R. Krishna et al., *PCCP*, 2011, 13, 10593-10616). 본 발명에서는 CO_2 의 흡착은 ZIF-8(또는 ZIF)의 H_2 의 흡착보다 더 강한 반면에 더 작은 H_2 분자는 더 큰 CO_2 분자보다 ZIF-8에서 더 빠르게 확산한다. 따라서 확산계수와 헨리상수의 곱은 ZIF-8 멤브레인을 통한 H_2/CO_2 분리의 어려운 과제를 해결할 수 있음을 시사한다. 심지어 MD 시뮬레이션은 큰 CO_2 분자의 확산계수와 기공크기 사이의 선형 상관관계를 보여 주었고(A. Battisti et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, 143, 46-53; D. Liu et al., *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 5004-5009), 기공 크기의 감소를 통해 H_2/CO_2 혼합물을 분리하는 것이 어려웠다. 이와 같은 상황에서, 멤브레인 ZIF-8_y a의 최대 H_2/CO_2 SF가 멤브레인 ZIF-8_a보다 ~20% 더 높다는 사실은 멤브레인 ZIF-8_y a의 주목할만한 품질을 나타낸다. 단순화된 투과도는 확산계수와 흡착상수의 곱으로 표현될 수 있으므로(R. Krishna et al., *Chem. Eng. J.*, 2007, 133, 121-131), 겔보기 활성화 에너지는 멤브레인 ZIF-8_a의 경우, H_2 에 대해서 -2.6 kJ/mol, CO_2 에 대해서 -6.7 kJ/mol이고, 멤브레인 ZIF-8_y a의 경우, H_2 에 대해서 -3.1 kJ/mol, CO_2 에 대해서 -7.5 kJ/mol을 나타내었다. H_2 와 CO_2 의 흡착거동이 양 멤브레인에서 동일하다고 가정하면, 멤브레인 ZIF-8_a와 ZIF-8_y a 사이의 H_2 활성화 에너지의 차이는 0.5 kJ/mol이었지만, CO_2 확산의 차이는 0.8 kJ/mol이었다. 따라서 멤브레인 ZIF-8_y a에서 H_2 와 CO_2 의 활성화 에너지 차이는 멤브레인 ZIF-8_a보다 0.3 kJ/mol 더 높았으며, 이는 내부 지지체에 구속된 ZIF-8 입자가 덜 유연하다는 것을 의미할 수 있다.

[0081] 멤브레인 ZIF-8_a 및 멤브레인 ZIF-8_y a의 침투결과의 불일치를 인식하여 WGS 멤브레인 리액터의 궁극적인 사용에 대한 유효성을 보장하기 위해 장기 열 안정성을 테스트했다(도 10 내지 도 12). 2일의 측정기간 동안 ZIF-8 입자는 주변 조건 하에서 최대 200 $^{\circ}\text{C}$ 까지 구조를 유지한다고 보고되었지만, 시드성장 방법을 통해 제조된 ZIF-8 막은 점차적으로 감소하여 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서조차도 H_2/CO_2 분리능력을 상실하는 것으로 최근 보고되었다(Y. Lin et al., *7th International Zeolite Membrane Meeting*, in Dalian, China, 2016). 입자 실험을 기초로 하여 200, 250 및 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 3개의 온도를 선택하여 최대 72시간의 멤브레인 ZIF-8_a 및 ZIF-8_y a의 열적 안정성을 결정하였다. ZIF-8_a와 ZIF-8_y a 막 모두에서 72시간 동안 200 $^{\circ}\text{C}$ 와 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 침투결과와 구조가 잘 보존되었다(도 10 및 도 11). 그러나, 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 고온에서 분리능력은 각각의 막에 대해 시간에 따라 상이한 정도로 점차 저하되었다(도 12). 구체적으로 멤브레인 ZIF-8_a는 목표온도인 300 $^{\circ}\text{C}$ (~2시간)에 도달한 직후 H_2/CO_2 분리능력을 유지하지 못했지만 멤브레인 ZIF-8_y a는 동일한 온도에서 최대 10시간 동안 능력을 유지할 수 있었다.

[0082] 이는 열적 및 기계적 안정성을 향상시키기 위해 다공성 지지체(도 12(a) 및 도 12(b))에 매립된 ZIF-8 입자를 형성하는 것이 바람직하다는 것을 입증한다(도 8(b2)). XRD 분석은 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 시간이 지남에 따라 저하된 분리

능력이 ZIF-8 구조의 붕괴 및 아연 산화물로의 최종 상전이(도 12(c) 및 도 12(d))와 상관관계가 있음을 보여준다. 상전이는 유사한 조건 하에서 ZIF-8 입자로부터 산화 아연의 출현으로 확인되었다(도 13). Zn 원자와 mim 분자 사이의 분리된 배위와 관련 있는 초기 열분해는 불활성 조건에서의 탄화 과정과 유사하다(S. Gadipelli et al., *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 2232-2238).

[0084]

상기에 언급한 바와 같이, 멤브레인 ZIF-8_y α의 열적 안정성 향상은 유효두께가 ~80 μm인 지지체 내부에 ZIF-8 입자의 넓은 분포에 기인한 것일 수 있다(도 4(b3)). 멤브레인 ZIF-8_y α에서의 ZIF-8 상 및 기공을 채우는 응집성 ZIF-8 상의 두께가 커지면 필연적인 상전이의 열적 분해에 저항하는 데 유리하게 작용할 수 있다. 이것은 α-Al₂O₃ 디스크에 깊숙이 박혀있는 ZIF-8 입자가 충분히 많아 α-Al₂O₃ 디스크의 내부로 순차적으로 구조적 열화가 발생하기 때문에 멤브레인 ZIF-8_y α에 더 긴 시간이 필요하다는 것을 의미한다. 결과적으로, 이러한 구조적 차이는 (시드성장에 의해 얻은) ZIF-8 막(Y. Lin et al., *7th International Zeolite Membrane Meeting*, in Dalian, China. 2016) 및 (CD 방법에 의해 얻은) 멤브레인 ZIF-8_α 및 ZIF-8_y α의 열적 안정성의 불일치를 설명할 수 있다.

[0085]

도 14에서 ZIF-8_α와 ZIF-8_y α 막의 H₂/CO₂ 분리 성능을 문헌에 보고된 다른 유형의 ZIF 막의 H₂/CO₂ 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). 특히, H₂ 및 CO₂의 2성분 혼합물로 얻은 침투 결과만으로 도 14에 나타내었다. 상당한 문헌 조사에 기초하여, 많은 연구자들이 저온에서 H₂/CO₂ 분리를 보고했다는 것을 확인하였다. 특히 H₂/CO₂ 분리능력은 고온에서 더 유용하지만 ZIF-8 멤브레인의 성능을 테스트하기 위해 보고된 최대 온도는 ~150 °C였다. 저온에서 H₂/CO₂ 분리를 수행하기 위해서는 높은 가공성 및 저렴한 제조/작동 비용을 갖는 고분자막이 바람직하다. 도 14에 나타낸 바와 같이, 본원발명의 멤브레인 ZIF-8_y α의 H₂/CO₂ 분리 성능은 문헌에 보고된 다른 멤브레인의 H₂/CO₂ 분리 성능보다 약간 낮았다. 그러나 우리는 멤브레인 ZIF-8_y α를 통한 H₂/CO₂ SF가 ZIF-8 멤브레인에 대해 보고된 것 중 가장 높다는 것을 강조하고자 한다. 더 중요한 것은, 250 및 300 °C의 온도에서 멤브레인 ZIF-8_y α를 통한 H₂/CO₂ SF는 각각 10.8 및 10.1이었고, 이는 크누센 확산 체제(Knudsen diffusion regime)에서 결정된 H₂/CO₂ SF(~4.7)의 두 배 이상이었다.

[0086]

많은 ZIF 멤브레인 중에서 ZIF-95 막은 ~ 325 °C에서 ~ 25.7의 H₂/CO₂ SF로 가장 높은 H₂/CO₂ 분리 성능을 보였다(도 14). 이것은 ZIF 유형 멤브레인의 H₂/CO₂ 분리 성능이 가장 높은 최고 온도이다. 흥미롭게도, ZIF-95의 기공 크기(0.37 nm)가 ZIF-8의 기공 크기(0.34 nm)보다 크지만, 생성된 ZIF-95 막은 훨씬 우수한 H₂/CO₂ 성능을 보였다. 역설적으로 이는 막 ZIF-8_y α의 성능이 주로 비 ZIF 결합 구조를 줄임으로써 더 개선될 수 있음을 의미한다. ZIF-95 멤브레인의 높은 성능에도 불구하고 ~200 °C까지만 효과가 있는 실리콘 O-링은 문헌에서 밀봉제로 사용되었기 때문에 밀봉 문제를 해결해야 한다(A. Huang et al., *Chem. Commun.*, 2012, 48, 10981-10983). 또한, ZIF-95 합성을 위한 매우 고가의 리간드(5- 클로로 벤즈이미다졸)는 실용적인 면에서 개선되어야 한다. ZIF-95 외에도 3-아미노 프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane, APTES)으로 처리 한 ZIF-90 막은 225 °C에서 H₂/CO₂ SF 62.5의 높은 H₂/CO₂ 분리능력을 보였으나 실리콘 O-링 성능은 장기간의 투과 측정을 통해 확인되어야 한다. 또한 복잡한 제조 공정을 일으키는 APTES로 변형된 표면이 ZIF-90 막의 합성에 필요하다. 또한 기공 크기가 ~0.29 nm 인 ZIF-7 막은 용매 제거 중 유연한 구조 전이(DMF; 0.55 nm)가 적절하게 이루어져야 H₂/CO₂ 분리에 효과가 있는 것으로 나타났다. 우연히도, ZIF-90 및 -95의 합성은 용매로서 DMF의 사용을 필요

로 한다. ZIF-90(0.35 nm) 및 -95(0.37 nm)의 기공 크기를 고려하여, 폐쇄된 DMF를 제거하는 동안 응력 생성과 직접적인 관련성이 있는 활성화 과정을 주의 깊게 조사해야 한다. 실제로, ZIF-7 및 -78 막은 DMF 제거 중에 발생하는 것으로 보이는 결함을 가지므로, 대체방법이 필요하다. 이러한 측면에서 ZIF-8 막은 DMF보다 작고 휘발성이 큰 용매(예: 물(0.268 nm) 및 메탄올(0.36 nm))를 사용할 수 있기 때문에 매우 바람직하다(Y. Pan et al., *Chem. Commun.*, 2011, 47, 10275-10277; Y. Pan et al., *J. Membr. Sci.*, 2012, 390-391, 93-98; H. Bux et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 16000-16001; H. Bux et al., *Chem. Mater.*, 2011, 23, 2262-2269). 따라서 우리는 확산장벽의 도입을 통해 주로 다공성 지지체 내부에 형성된 막 ZIF-8_γ α가 간단한 합성 프로토콜, 견고한 분리성능 및 높은 화학적 및 기계적 안정성으로 인해 대량 생산에 사용하기에 매우 유망하다고 할 수 있다.

[0088]

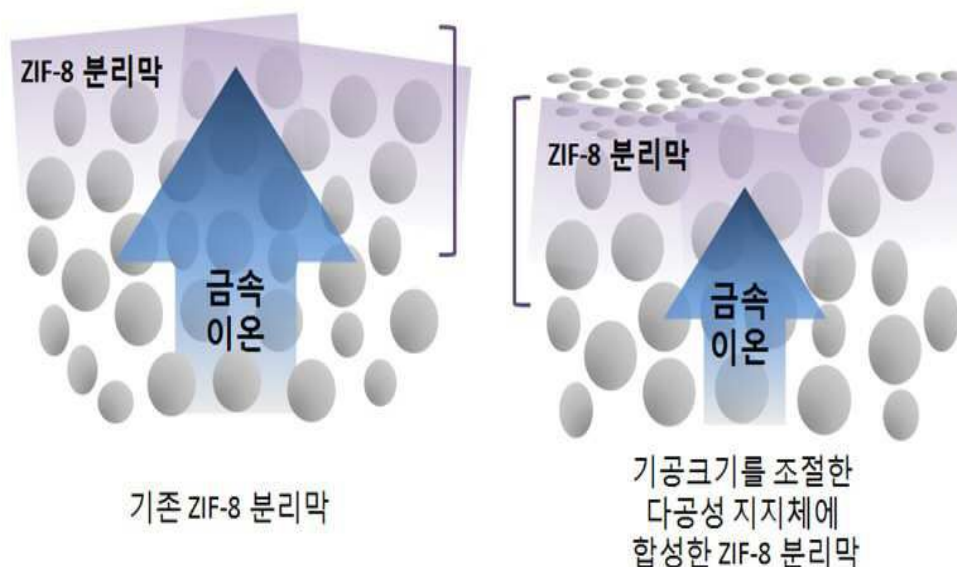
본 발명은 α-Al₂O₃ 디스크(기공 크기: 150 nm) 상단에 γ-Al₂O₃층(기공 크기: 5 nm)이 있는 지지체의 기공 크기 감소를 통해 ZIF-8 전구체의 확산 속도를 조절하는 간단하고 신뢰할 수 있는 방법으로 ZIF-8 입자가 다공성 지지체 내에 매립되어 연속 ZIF-8 막을 제조할 수 있다. N₂ 물리적 흡착의 직접 측정에 기초하여, 멤브레인 ZIF-8_γ α 내의 ZIF-8 입자는 γ-Al₂O₃층의 중간 공극의 ~70%를 채우면서 α-Al₂O₃ 디스크 내부에서 우선적으로 형성된다는 것을 확인하였다. 생성된 멤브레인 ZIF-8_γ α는 멤브레인 ZIF-8_α에 대해 8.0±1.1과 비교하여 250 °C에서 9.8±0.9의 최대 H₂/CO₂ SF를 나타낸다. 더욱 중요한 점은 멤브레인 ZIF-8_γ α는 의도적인 표면 연삭 후 보존 성능이 입증되었고 300 °C에서 더 긴 시간 동안 H₂/CO₂ 분리 성능을 유지함으로써 매우 향상된 기계적 및 열적 안정성을 보인다는 것이다. 높은 안정성과 신뢰할 수 있는 H₂/CO₂ 분리 성능으로 멤브레인 ZIF-8_γ α는 고온에서의 H₂/CO₂ 분리에 매우 적합하다. 현재 최적의 멤브레인 반응기를 구성하기 위해 WGS 반응을 수행하는 데에 사용하기 위한 γ-Al₂O₃ 층으로 코팅된 α-Al₂O₃ 튜브 상에 ZIF-8 멤브레인을 제조할 수 있다.

[0090]

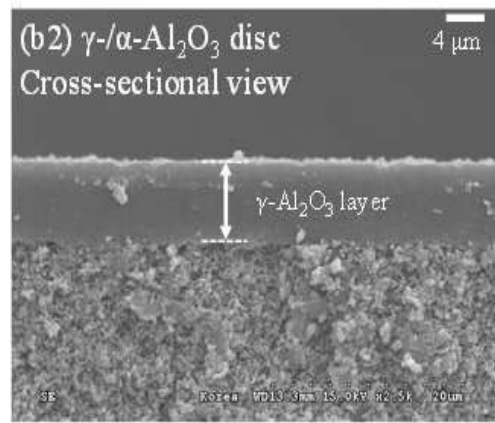
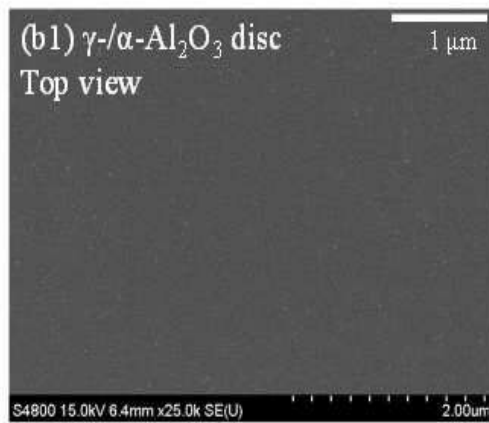
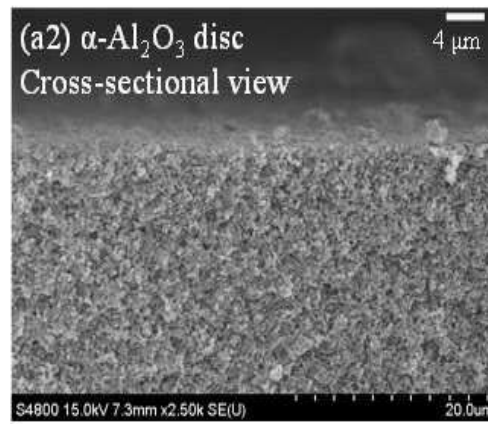
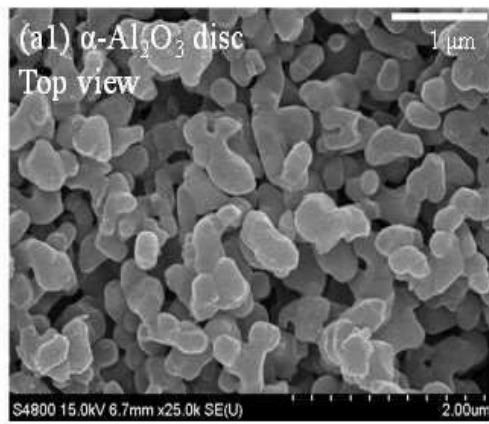
이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

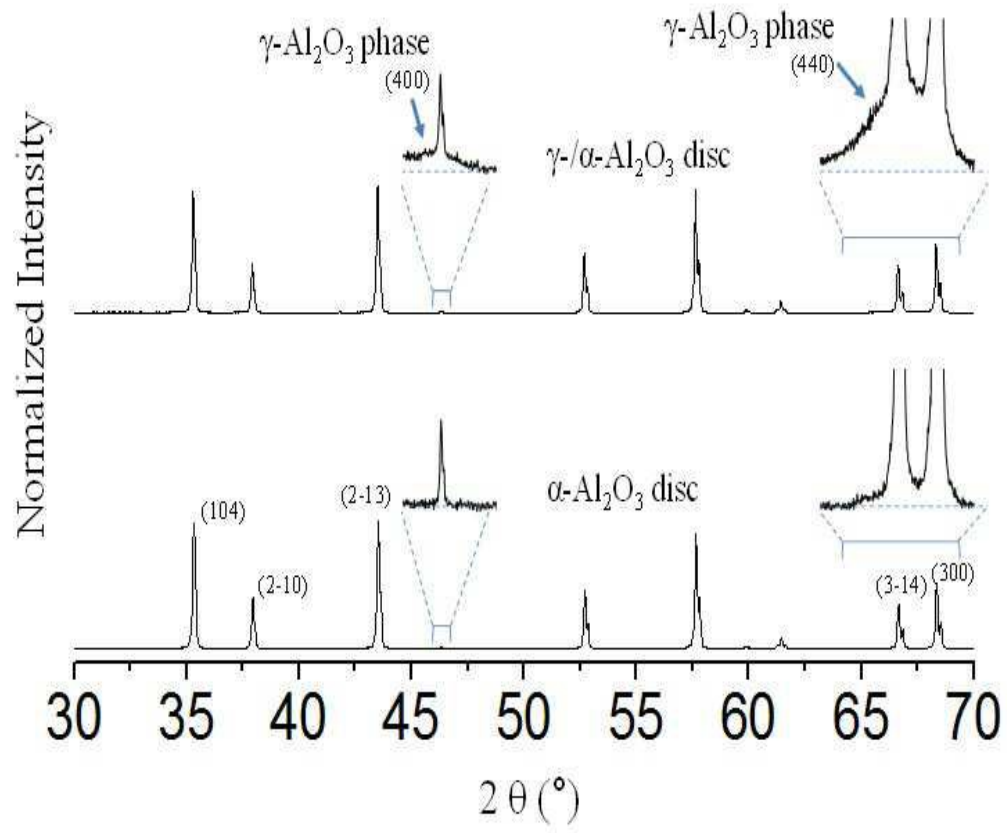
도면1



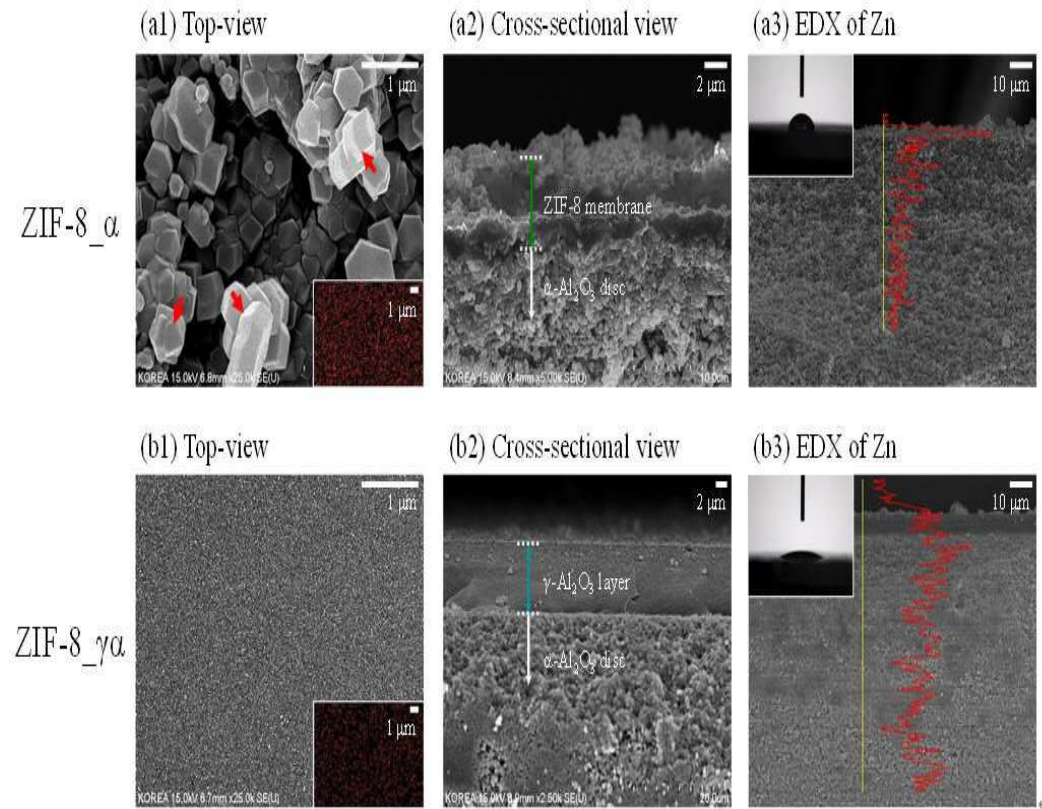
도면2



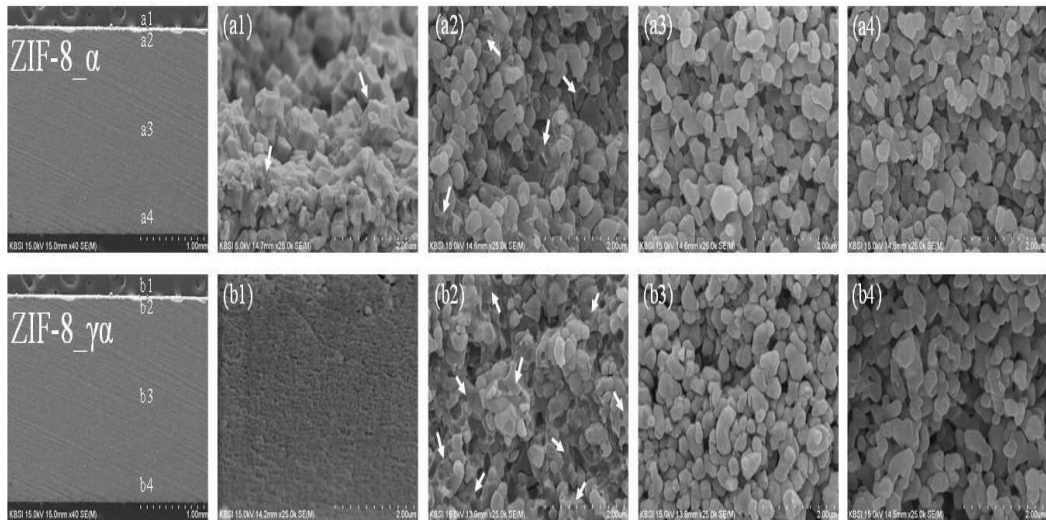
도면3



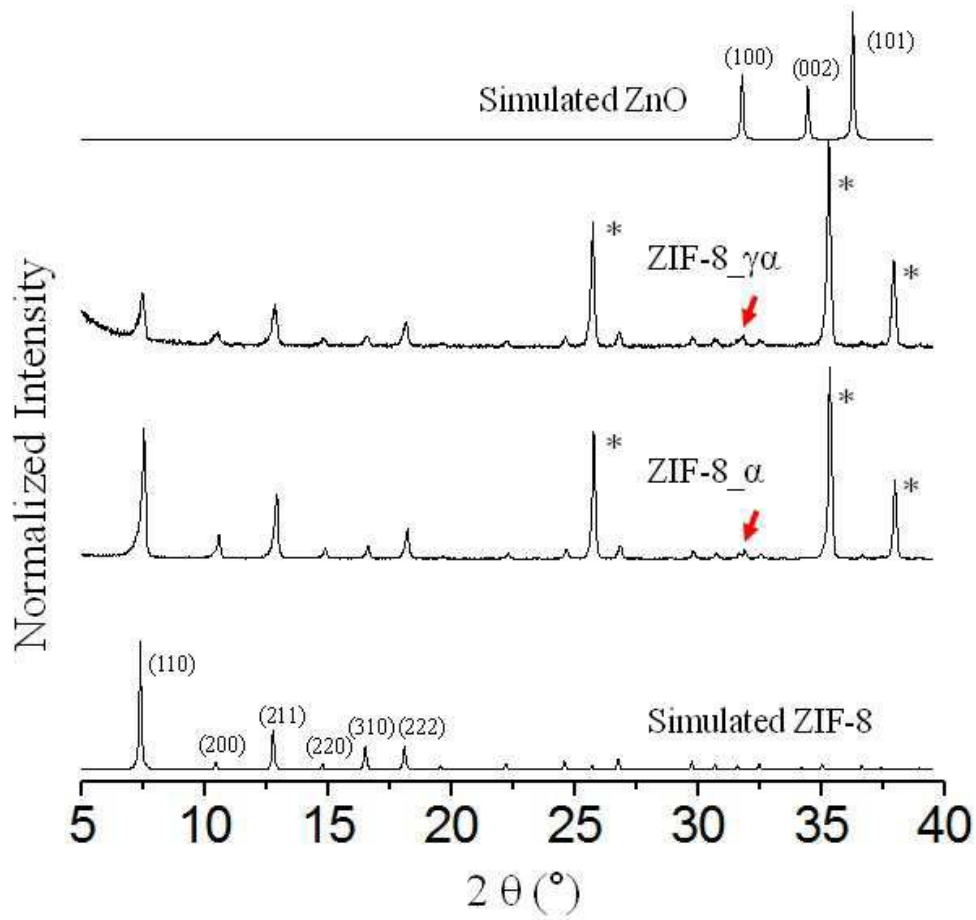
도면4



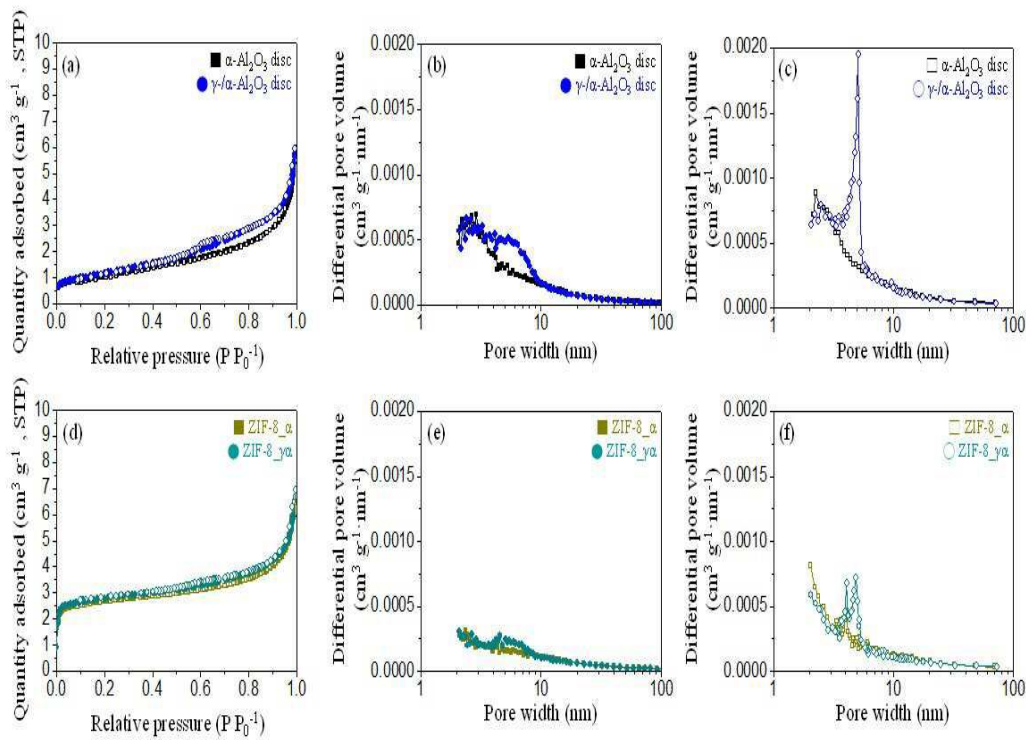
도면5



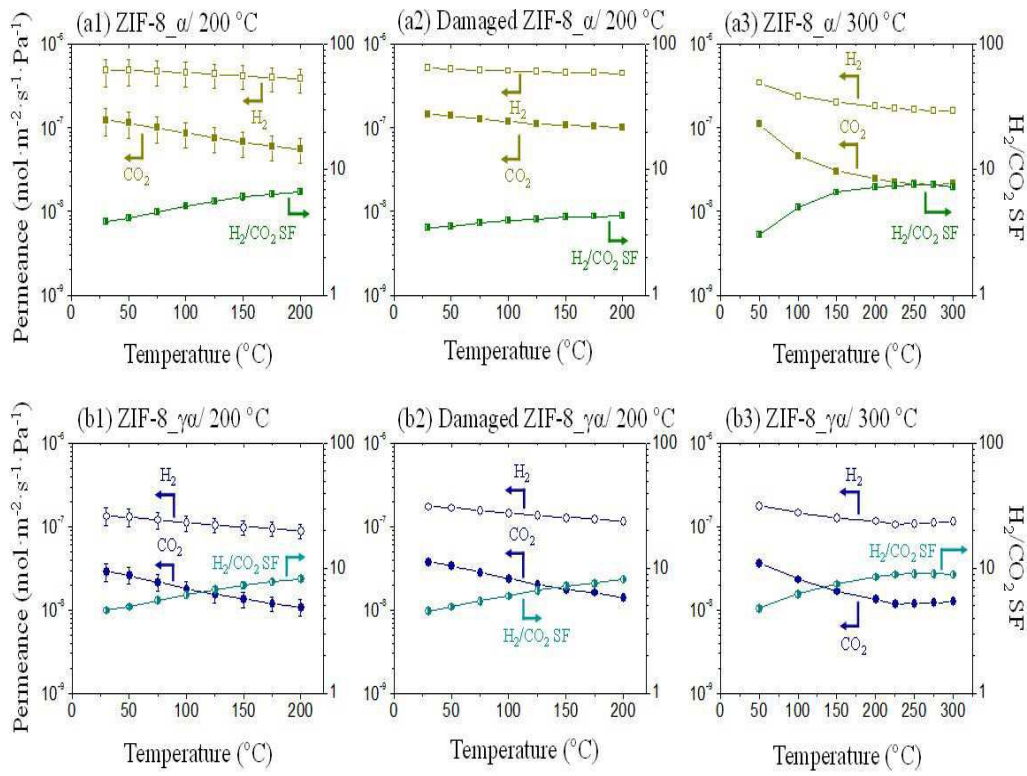
도면6



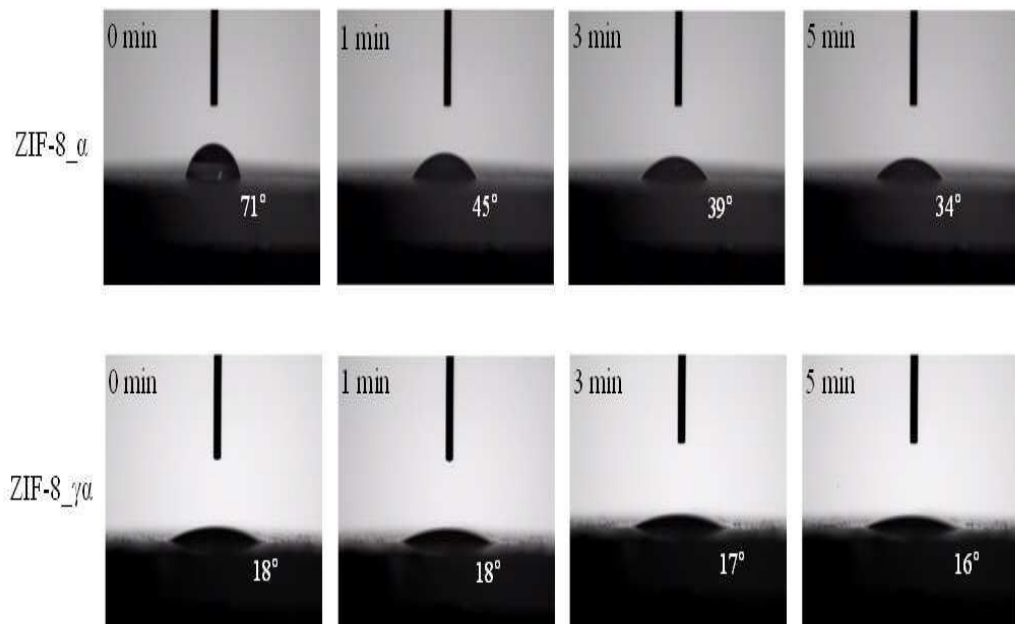
도면7



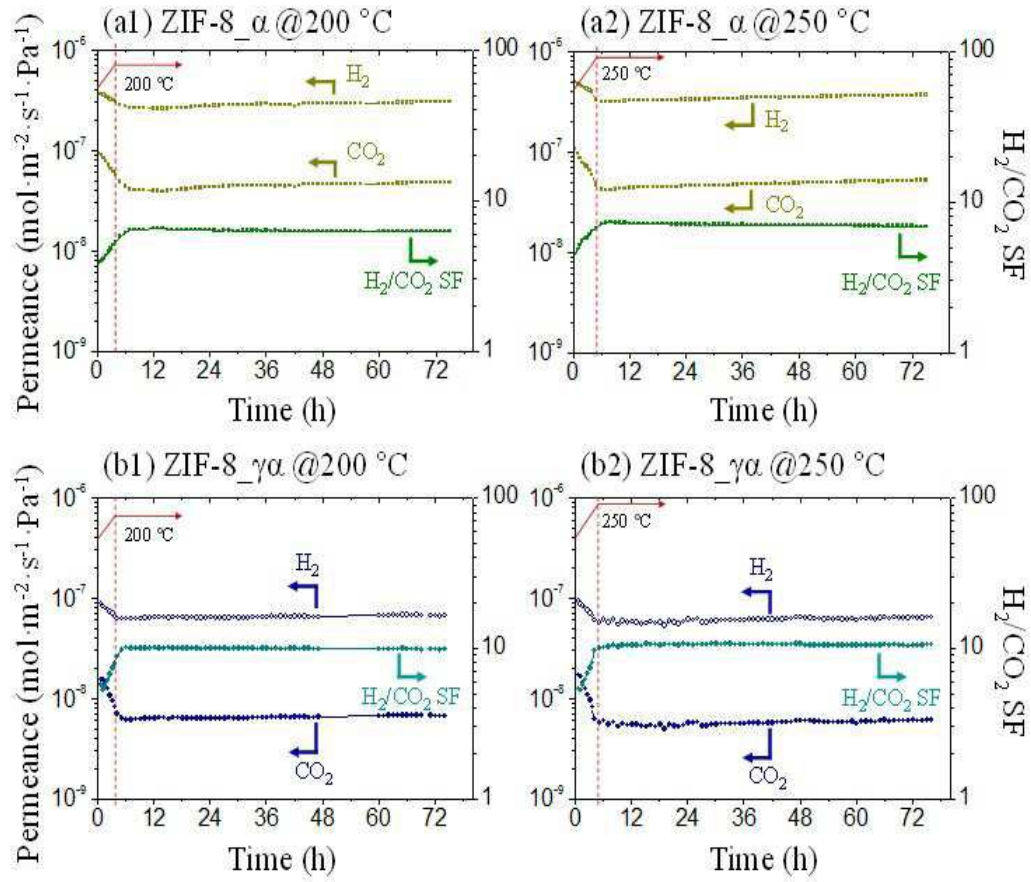
도면8



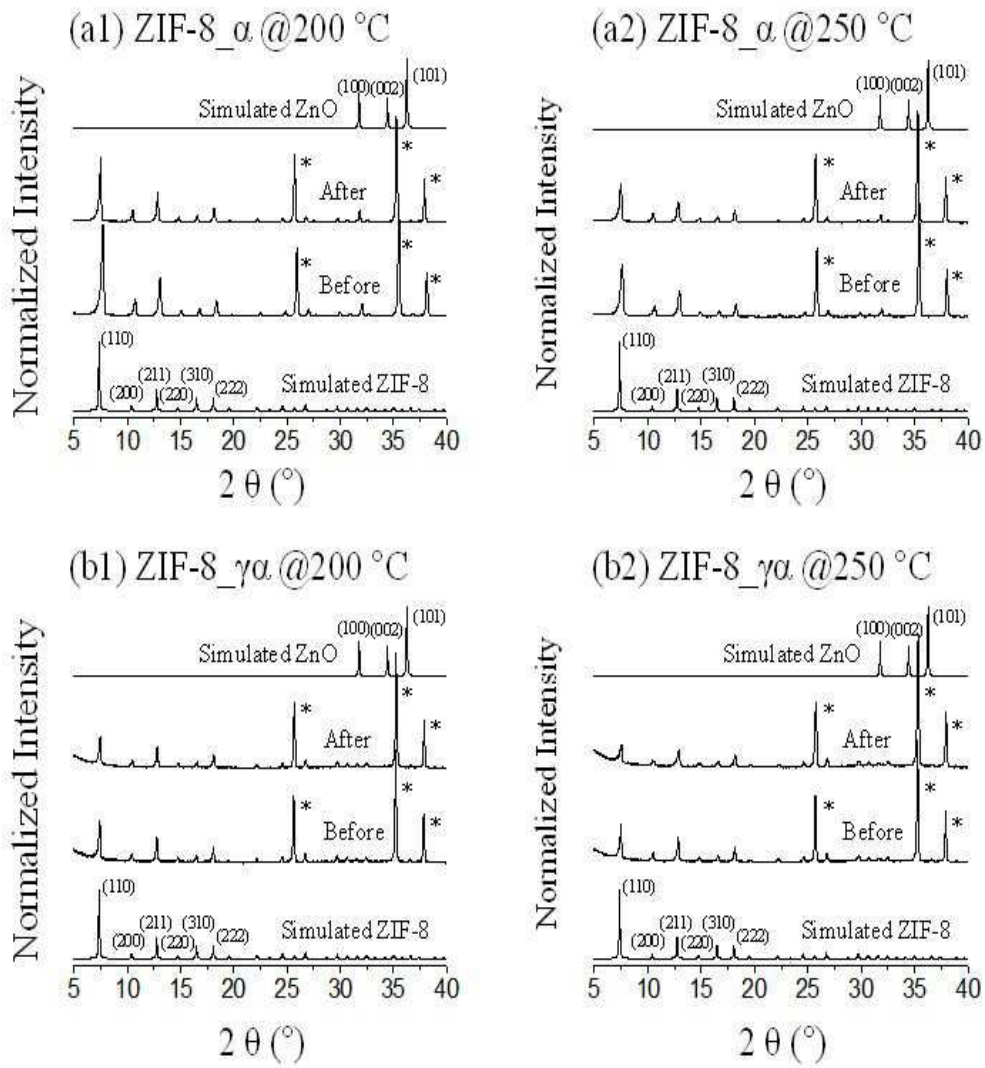
도면9



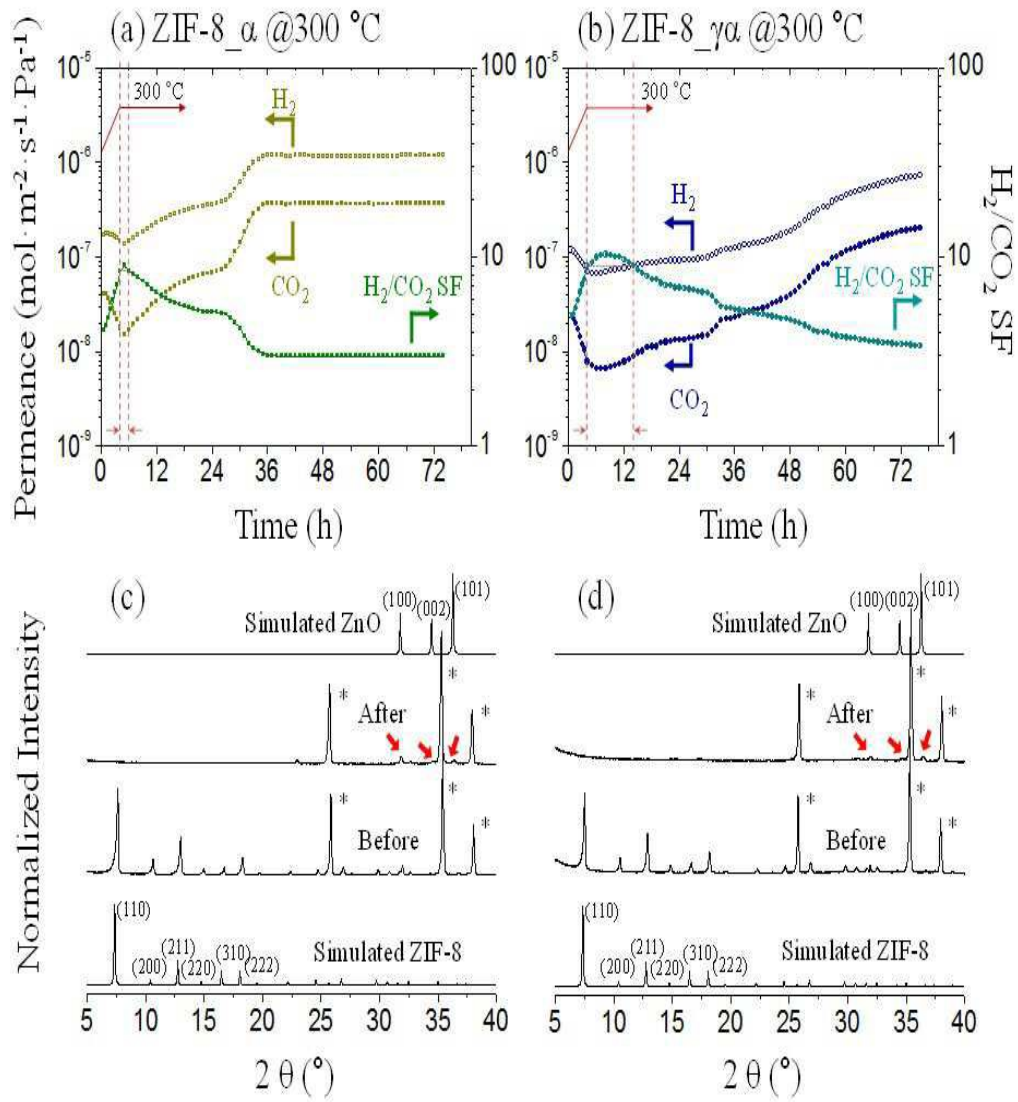
도면10



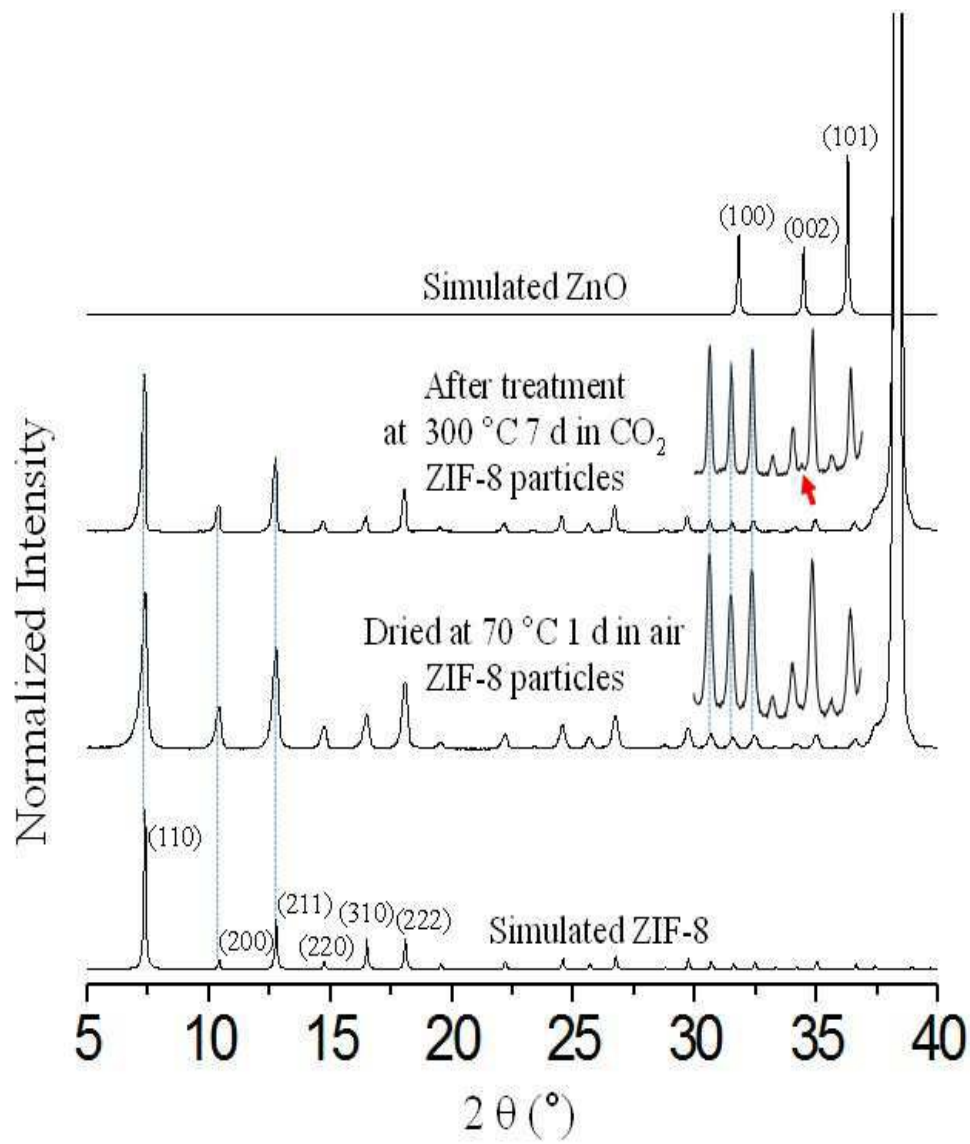
도면11



도면12



도면13



도면14

