



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월19일

(11) 등록번호 10-2091002

(24) 등록일자 2020년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 67/00 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 67/0062 (2013.01)

B01D 53/228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0019304

(22) 출원일자 2019년02월19일

심사청구일자 2019년02월19일

(56) 선행기술조사문헌

J. AM. CHEM. SOC. 2013, 135, 1926-1933

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

유태경

서울특별시 마포구 독막로42길 2, 107동1202호

김진수

경기도 성남시 분당구 수내로 206, 305동 1302호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김홍석

전체 청구항 수 : 총 19 항

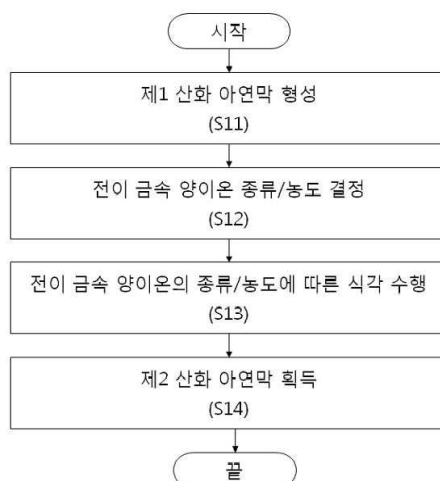
심사관 : 김경미

(54) 발명의 명칭 산화 아연의 식각 방법, 산화 아연 막의 제조 방법, 가스 분리 막의 제조 방법, 이를 기반으로 획득되는 산화 아연 막 및 금속 유기 복합체 가스 분리 막

(57) 요약

산화 아연의 식각 방법, 산화 아연 막의 제조 방법, 가스 분리 막의 제조 방법, 이를 기반으로 획득되는 산화 아연 막 및 금속 유기 복합체 가스 분리 막에 관한 것으로, 산화 아연의 식각 방법은, 두꺼운 산화 아연 막을 생성하는 단계 및 전이 금속 양이온을 이용하여 상기 두꺼운 산화 아연 막을 식각하되, 상기 전이 금속 양이온의 종류 및 농도 중 적어도 하나에 따라서 식각 속도 및 식각 방향 중 적어도 하나가 결정되는 단계를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

B01D 71/024 (2013.01)

(72) 발명자

정지용

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 경희대학교국제캠퍼스 공과대학 120호

이재영

충청남도 천안시 동남구 고재22길 36, A동 202호

이정희

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 경희대학교국제캠퍼스 공학관 104호

(56) 선행기술조사문헌

KR100442026 B1

JOURNAL OF THE KOREAN CRYSTAL GROWTH AND CRYSTAL TECHNOLOGY VOL. 21, NO. 4 (2011) 164-168

KR1020170067206 A

SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS VOLUME 117, OCTOBER 2013, PAGES 34-40

KR1020180057957 A

KR1020130037425 A

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711065955

부처명 한국연구재단

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학분야(S/ERC)

연구과제명 결정 기능화 공정기술 센터

기 여 율 1/2

주관기관 경희대학교 국제캠퍼스

연구기간 2014.05.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711064804

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리사업

연구과제명 프랙탈 구조 알케미 촉매를 이용한 과산화수소 및 암모니아 합성 반응시스템 개발 및 반응

메커니즘 해석

기 여 율 1/2

주관기관 고려대학교

연구기간 2016.05.01 ~ 2022.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

두꺼운 산화 아연 막을 생성하는 단계;

전이 금속 양이온을 이용하여 상기 두꺼운 산화 아연 막을 식각하되, 상기 전이 금속 양이온의 종류 및 농도 중 적어도 하나에 따라서 식각 속도 및 식각 방향 중 적어도 하나가 결정되는 단계;를 포함하는 산화 아연의 식각 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전이 금속 양이온은, 티타늄(IV) 부톡사이드, 염화 마그네슘, 염화철(II), 염화니켈, 염화 망간 및 염화 코발트 중 적어도 하나를 포함하는 산화 아연의 식각 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 식각에 의하여, 얇은 산화 아연 막이 획득되는 단계;를 더 포함하는 산화 아연의 식각 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 두꺼운 산화 아연 막은,

질산 아연 6수화물 및 옥틸아민을 탈이온수에 용해시킨 후 소정의 온도로 가열하여 획득된 산화 아연 나노볼트를 포함하는 산화 아연의 식각 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 전이 금속 양이온을 이용하여 상기 두꺼운 산화 아연 막을 식각하는 단계는,

전이 금속 양이온을 산화 아연 나노볼트의 수성 현탁액에 부가한 후 상기 전이 금속 양이온이 부가된 수성 현탁액을 소정의 온도에서 가열하여 수행되는 단계;를 포함하는 산화 아연의 식각 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 두꺼운 산화 아연 막을 식각하면, 상기 산화 아연 나노볼트가 산화 아연 나노너트로 변환되는 산화 아연의 식각 방법.

청구항 7

지지체의 적어도 하나의 일 면에 두꺼운 산화 아연 막이 형성되는 단계;

전이 금속 양이온을 이용하여 상기 두꺼운 산화 아연 막이 식각되어 상기 지지체의 적어도 하나의 일 면에 얇은 산화 아연 막이 형성되되, 상기 전이 금속 양이온의 종류 및 농도 중 적어도 하나에 따라서 식각 속도 및 식각 방향 중 적어도 하나가 결정되는 단계;를 포함하는 산화 아연 막의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 두꺼운 산화 아연 막은 산화 아연 나노볼트를 포함하고,

상기 얇은 산화 아연 막은 상기 산화 아연 나노볼트가 식각되어 형성된 산화 아연 나노너트를 포함하는 산화 아연 막의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 지지체는 α -알루미나 지지체를 포함하는 산화 아연 막의 제조 방법.

청구항 10

지지체의 적어도 하나의 일 면에 두꺼운 산화 아연 막이 형성되는 단계;

전이 금속 양이온을 이용하여 상기 두꺼운 산화 아연 막이 식각되어 상기 지지체의 적어도 하나의 일 면에 얇은 산화 아연 막이 형성되는 단계;를 통하여 제조되되, 상기 전이 금속 양이온의 종류 및 농도 중 적어도 하나에 따라서 식각 속도 및 식각 방향 중 적어도 하나가 결정되는 산화 아연 막.

청구항 11

지지체의 적어도 하나의 일 면에 두꺼운 산화 아연 막이 형성되는 단계;

전이 금속 양이온을 이용하여 상기 두꺼운 산화 아연 막이 식각되어 상기 지지체의 적어도 하나의 일 면에 얇은 산화 아연 막이 형성되되, 상기 전이 금속 양이온의 종류 및 농도 중 적어도 하나에 따라서 식각 속도 및 식각 방향 중 적어도 하나가 결정되는 단계;

상기 얇은 산화 아연 막을 변환시켜 중간 생성물을 생성하는 단계; 및

상기 중간 생성물을 2차 성장시켜 상기 지지체의 적어도 하나의 일 면에 가스 분리 막을 생성하는 단계;를 포함하는 가스 분리 막의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 중간 생성물은 상기 얇은 산화 아연 막을 2-메틸이미다졸 용액 내에서 변환시켜 생성한 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 층을 포함하는 가스 분리 막의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 가스 분리 막은 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막을 포함하는 가스 분리 막의 제조 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 지지체의 적어도 하나의 일 면에 두꺼운 산화 아연 막이 형성되는 단계는,

산화 아연 입자를 상기 지지체의 적어도 하나의 일 면에 소정의 회수로 딥-코팅하여 산화 아연 막이 형성되는 단계;를 포함하는 가스 분리 막의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 두꺼운 산화 아연 막의 두께는 상기 딥-코팅의 회수에 의해 조절되는 가스 분리 막의 제조 방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 산화 아연 입자는 고온에서 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 입자를 소성시킴으로써 획득된 것인

가스 분리 막의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 입자는, 질산 아연 6수화물 및 2- 메틸이미다졸을 탈이온수 내에 혼합하여 합성된 것인 가스 분리 막의 제조 방법.

청구항 18

지지체의 적어도 하나의 일 면에 두꺼운 산화 아연 막이 형성되는 단계;

전이 금속 양이온을 이용하여 상기 두꺼운 산화 아연 막이 식각되어 상기 지지체의 적어도 하나의 일 면에 얇은 산화 아연 막이 형성되되, 상기 전이 금속 양이온의 종류 및 농도 중 적어도 하나에 따라서 식각 속도 및 식각 방향 중 적어도 하나가 결정되는 단계;

상기 얇은 산화 아연 막을 변환시켜 중간 생성물을 생성하는 단계; 및

상기 중간 생성물을 2차 성장시켜 상기 지지체의 적어도 하나의 일 면에 금속 유기 복합체 가스 분리막을 생성하여 획득하는 단계;를 통하여 제조되는 금속 유기 복합체 가스 분리 막.

청구항 19

산화 아연 나노볼트를 획득하는 단계; 및

전이 금속 양이온을 이용하여 상기 산화 아연 나노볼트를 식각하여 산화 아연 나노네트를 획득하되, 상기 전이 금속 양이온의 종류 및 농도 중 적어도 하나에 따라서 상기 산화 아연 나노볼트에 대한 식각 속도 및 식각 방향 중 적어도 하나가 결정되는 단계;를 포함하는 산화 아연의 식각 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 산화 아연의 식각 방법, 산화 아연 막의 제조 방법, 가스 분리 막의 제조 방법, 이를 기반으로 획득되는 산화 아연 막 및 금속 유기 복합체 가스 분리 막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노 구조(nano structure)의 형태학적 제어 과정(morphology control)은, 많은 사람들의 관심을 끄는 기술적 이슈이면서 또한 다양한 분야에 응용될 수 있는 잠재력을 가지고 있기 때문에 수십 년 동안 연구되어 왔다. 이와 같은 나노 구조의 형태를 제어하기 위해 다양한 공정이 연구 및 이용되고 있다. 식각(etching 에칭으로 표현될 수도 있다) 공정은 이와 같은 다양한 공정 중에서 일반적으로 사용되는 공정 중 하나이다.

[0003] 식각 공정에서는 갈바닉 교체(galvanic replacement), 커켄달 효과(Kirkendal effect) 또는 유기적/비유기적 산(organic / inorganic acid)을 이용한 용해 등과 같은 다양한 화학 반응이 이용된다. 이때, 산화물 나노 구조체를 식각하기 위해서는 커켄달 효과를 이용한 식각 방법 및 산(acid)을 이용한 식각 방법 등이 주로 사용되었다. 그러나, 커켄달 효과의 경우에는 200℃ 이상의 높은 반응 온도를 요구하는 문제점이 있었고, 또한 산을 이용한 식각의 경우에는 식각 속도를 조절하기가 어려운 문제점이 있었다.

[0004] 산화 아연(ZnO, Zinc Oxide)은, 반도체, 압전소자, 광센서, 가스센서, 태양전지, 디스플레이, 촉매 지지체 제조 등 다양한 분야에서 다양한 목적으로 이용되는 금속산화물이다 이와 같은 광범위한 사용 및 다양한 응용 방법에 기인하여 산화 아연을 처리하는 공정은 많은 관심을 받고 있으며 여러 분야에서 연구되고 있다.

[0005] 특히 산화 아연을 식각하여 마이크로미터 이하의 얇은 두께를 가지는 산화 아연 막(ZnO membrane)을 제조하는 공정은, 아연 기반 금속 유기 프레임워크(metal organic framework) 분리 막 분야 등에 응용될 가능성이 매우 높으므로, 활발하고 연구가 진행되고 있다.

[0006] 종래에는 이와 같은 산화 아연을 식각을 위해서, 산성도(pH) 조절 방법이나 전기 화학적 방법 등이 이용되고 있

었다. 그러나, 종래 알려진 산화 아연 식각 방법들은 통상 공정 시간이 길고 복잡한 과정을 거치는데다, 산화 아연의 반응 속도의 조절에 많은 어려움이 존재하였다. 이와 같은 이유로 종래의 산화 아연의 식각 방법들은, 정밀하고 얇은 산화 아연 막의 제조에는 적합하지 않다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 반응 속도 및 방향 조절이 가능한 산화 아연의 식각 방법과, 이를 기반으로 하는 산화 아연 막의 제조 방법, 제조된 산화 아연 막을 이용한 가스 분리 막의 제조 방법, 이들 방법을 기반으로 획득되는 산화 아연 막 및 금속 유기 복합체 가스 분리 막을 제공하는 것을 해결하고자 하는 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상술한 과제를 해결하기 위하여 산화 아연의 식각 방법, 산화 아연 막의 제조 방법, 금속 유기 복합체 가스 분리 막의 제조 방법, 산화 아연 막 및 금속 유기 복합체 가스 분리 막이 제공된다.

[0009] 산화 아연의 식각 방법은, 두꺼운 산화 아연 막을 생성하는 단계 및 전이 금속 양이온을 이용하여 상기 두꺼운 산화 아연 막을 식각하되, 상기 전이 금속 양이온의 종류 및 농도 중 적어도 하나에 따라서 식각 속도 및 식각 방향 중 적어도 하나가 결정되는 단계를 포함할 수 있다.

[0010] 상기 전이 금속 양이온은, 티타늄(IV) 부톡사이드, 염화 마그네슘, 염화철(II), 염화니켈, 염화 망간 및 염화 코발트 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0011] 산화 아연의 식각 방법은, 상기 식각에 의하여, 얇은 산화 아연 막이 획득되는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0012] 상기 두꺼운 산화 아연 막은, 질산 아연 6수화물 및 옥틸아민을 탈이온수에 용해시킨 후 소정의 온도로 가열하여 획득된 산화 아연 나노볼트를 포함할 수 있다.

[0013] 상기 전이 금속 양이온을 이용하여 상기 두꺼운 산화 아연 막을 식각하는 단계는, 전이 금속 양이온을 산화 아연 나노볼트의 수성 현탁액에 부가한 후 상기 전이 금속 양이온이 부가된 수성 현탁액을 소정의 온도에서 가열하여 수행되는 단계를 포함할 수 있다.

[0014] 상기 두꺼운 산화 아연 막을 식각하는 경우, 상기 산화 아연 나노볼트는 산화 아연 나노너트로 변환될 수 있다.

[0015] 산화 아연 막의 제조 방법은, 지지체의 적어도 하나의 일 면에 두꺼운 산화 아연 막이 형성되는 단계 및 전이 금속 양이온을 이용하여 상기 두꺼운 산화 아연 막이 식각되어 상기 지지체의 적어도 하나의 일 면에 얇은 산화 아연 막이 형성되되, 상기 전이 금속 양이온의 종류 및 농도 중 적어도 하나에 따라서 식각 속도 및 식각 방향 중 적어도 하나가 결정되는 단계를 포함할 수 있다.

[0016] 상기 두꺼운 산화 아연 막은 산화 아연 나노볼트를 포함하고, 상기 얇은 산화 아연 막은 상기 산화 아연 나노볼트가 식각되어 형성된 산화 아연 나노너트를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 지지체는 α -알루미나 지지체를 포함할 수 있다.

[0018] 산화 아연 막은, 지지체의 적어도 하나의 일 면에 두꺼운 산화 아연 막이 형성되는 단계 및 전이 금속 양이온을 이용하여 상기 두꺼운 산화 아연 막이 식각되어 상기 지지체의 적어도 하나의 일 면에 얇은 산화 아연 막이 형성되는 단계를 통하여 제조되되, 상기 전이 금속 양이온의 종류 및 농도 중 적어도 하나에 따라서 식각 속도 및 식각 방향 중 적어도 하나가 결정될 수 있다.

[0019] 가스 분리 막의 제조 방법은, 지지체의 적어도 하나의 일 면에 두꺼운 산화 아연 막이 형성되는 단계, 전이 금속 양이온을 이용하여 상기 두꺼운 산화 아연 막이 식각되어 상기 지지체의 적어도 하나의 일 면에 얇은 산화 아연 막이 형성되되, 상기 전이 금속 양이온의 종류 및 농도 중 적어도 하나에 따라서 식각 속도 및 식각 방향 중 적어도 하나가 결정되는 단계, 상기 얇은 산화 아연 막을 변환시켜 중간 생성물을 생성하는 단계 및 상기 중간 생성물을 2차 성장시켜 상기 지지체의 적어도 하나의 일 면에 가스 분리 막을 생성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0020] 상기 중간 생성물은 상기 얇은 산화 아연 막을 2-메틸이미다졸 용액 내에서 변환시켜 생성한 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 층을 포함할 수 있다.

- [0021] 상기 가스 분리 막은 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막을 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 지지체의 적어도 하나의 일 면에 두꺼운 산화 아연 막이 형성되는 단계는, 산화 아연 입자를 상기 지지체의 적어도 하나의 일 면에 소정의 회수로 딥-코팅하여 산화 아연 막이 형성되는 단계를 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 두꺼운 산화 아연 막의 두께는 상기 딥-코팅의 회수에 의해 조절될 수 있다.
- [0024] 상기 산화 아연 입자는 고온에서 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 입자를 소성시킴으로써 획득될 수 있다.
- [0025] 상기 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 입자는, 질산 아연 6수화물 및 2- 메틸이미다졸을 탈이온수 내에서 혼합하여 합성된 것일 수 있다.
- [0026] 금속 유기 복합체 가스 분리 막은, 지지체의 적어도 하나의 일 면에 두꺼운 산화 아연 막이 형성되는 단계, 전이 금속 양이온을 이용하여 상기 두꺼운 산화 아연 막이 식각되어 상기 지지체의 적어도 하나의 일 면에 얇은 산화 아연 막이 형성되되, 상기 전이 금속 양이온의 종류 및 농도 중 적어도 하나에 따라서 식각 속도 및 식각 방향 중 적어도 하나가 결정되는 단계, 상기 얇은 산화 아연 막을 변환시켜 중간 생성물을 생성하는 단계 및 상기 중간 생성물을 2차 성장시켜 상기 지지체의 적어도 하나의 일 면에 금속 유기 복합체 가스 분리막을 생성하여 획득하는 단계를 통하여 제조될 수 있다.
- [0027] 산화 아연의 식각 방법은, 산화 아연 나노볼트를 획득하는 단계 및 전이 금속 양이온을 이용하여 상기 산화 아연 나노볼트를 식각하여 산화 아연 나노너트를 획득하되, 상기 전이 금속 양이온의 종류 및 농도 중 적어도 하나에 따라서 상기 산화 아연 나노볼트에 대한 식각 속도 및 식각 방향 중 적어도 하나가 결정되는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 상술한 산화 아연의 식각 방법에 의하면, 전이 금속 양이온의 종류와 농도를 기반으로 산화 아연의 반응 속도와 식각 방향을 적절히 조절하면서 얇은 두께의 산화 아연을 식각할 수 있게 된다.
- [0029] 상술한 산화 아연의 식각 방법에 의하면, 간단하게 산화 아연을 균일하면서도 정밀하게 식각할 수 있게 되는 효과도 얻을 수 있다.
- [0030] 상술한 산화 아연의 식각 방법에 의하면, 산화 아연 식각 공정의 공정 시간을 단축시킬 수 있는 효과도 얻을 수 있다.
- [0031] 상술한 산화 아연의 식각 방법은, 산화 아연 막의 제조 방법에 적용 가능하며, 이에 따라 기판에 나노미터 두께의 얇고 균일한 산화 아연 막을 형성하는 것이 가능해진다.
- [0032] 상술한 산화 아연의 식각 방법 및 산화 아연 막의 제조 방법에 의하면, 얇고 균일한 두께의 산화 아연 막의 형성 및 제조가 가능해지며, 이들 방법을 가스 분리 막의 제조 방법에 적용하는 경우, 우수한 성능을 갖는 다양한 가스 분리 막을 용이하고 효율적으로 제조할 수 있게 되는 효과도 얻을 수 있다.
- [0033] 상술한 가스 분리 막의 제조 방법 및 가스 분리 막에 의하면, 프로필렌 선택적 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막(propylene-selective Zeolitic imidazolate framework-8 membrane) 등과 같이 높은 가스 투과성 및 가스 선택성을 갖는 가스 분리 막을 제조 및 획득할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1a는 일 실시예에 따른 산화 아연의 식각 방법 및 산화 아연 막의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.
- 도 1b는 산화 아연의 식각 방법 및 산화 아연 막의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 2는 산화 아연의 식각 방법 및 산화 아연 막의 제조 방법의 일 실시예에 대한 흐름도이다.
- 도 3은 질산 아연 6수화물을 포함하는 수성 용액을 1시간 동안 60° C에서 가열하여 합성된 아연 나노볼트에 대한 투과 전자 현미경 영상 및 X선 회절(XRD, X-ray diffraction) 패턴과, 산화 아연 나노볼트 및 티타늄(IV) 부톡사이드($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$)를 포함하는 수성 용액을 1시간 동안 60° C에서 가열하여 합성된 아연 나노너트에 대한 투과 전자 현미경 영상 및 X선 회절 패턴이다.
- 도 4는 합성된 산화 아연 나노볼트에 대한 투과 전자 현미경(TEM, Transmission Electron Microscopy) 이미지

이다.

도 5는 나노볼트가 나노너트로 변환되는 것을 설명하기 위한 도면이다.

도 6은 다양한 반응 시간에서 반응 용액 내의 나노볼트 및 나노너트에 대한 투과 전자 현미경 이미지이다.

도 7은 구 형상의 산화 아연 나노 입자를 반응시킨 일레에 대한 이미지이다.

도 8은 비정상적인 입자에 대한 원소 매핑(mapping)의 일례를 도시한 것이다.

도 9는 24시간 반응 이전 및 이후의 샘플에 대한 엑스선 회절 패턴의 일례를 도시한 것이다.

도 10은 결과물 내에서의 아연 및 티타늄 사이의 비율을 표로 도시한 것이다.

도 11은 24시간 반응 이후의 샘플에 대한 XPS스펙트럼 그래프를 도시한 것이다.

도 12는 비정질 이산화티타늄을 사용했을 때 생성되는 산화 아연 나노너트를 설명하기 위한 도면이다.

도 13은 전이 금속의 종류에 따른 효과를 설명하기 위한 도면이다.

도 14는 (0001) 및 ($10\bar{1}0$)의 두 주요면 사이의 첨가된 양이온(티탄, 망간 및 철)의 흡수 에너지의 비교를 위한 그래프이다.

도 15는 염화 철의 양에 따른 형태적 변화를 나타내는 이미지이다.

도 16은 표면 커버리지 함수로써 산화 아연 ZnO(0001) 및 ($10\bar{1}0$)에 대한 철 양이온의 흡수 에너지(eV)를 그래프로 표현한 일례이다.

도 17는 가스 분리 막의 제조 방법의 일 실시예에 대한 흐름도이다.

도 18는 가스 분리 막의 일례로 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8을 제조하는 과정을 설명하기 위한 도면이다.

도 19는 산화 아연 막 및 성장된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막의 일례를 나타내는 이미지이다.

도 20는 서로 상이한 방법으로 생성된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막에 대한 X선 회절 분석 방법의 일례를 도시한 그래프이다.

도 21는 상이한 방법으로 제작된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막 각각에 대한 투과도 및 선택도의 일례를 도시한 그래프이다.

도 22는 상이한 방법으로 제작된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막 각각에 대한 투과도 및 선택도의 일례에 대한 도표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하 명세서 전체에서 동일 참조 부호는 특별한 사정이 없는 한 동일 구성요소를 지칭한다. 이하에서 사용되는 '부'가 부가된 용어는, 소프트웨어 또는 하드웨어로 구현될 수 있으며, 실시예에 따라 '부'가 하나의 부품으로 구현되거나, 하나의 '부'가 복수의 부품들로 구현되는 것도 가능하다.

[0036] 명세서 전체에서 어떤 부분이 다른 부분과 연결되어 있다고 할 때, 이는 어떤 부분과 다른 부분에 따라서 물리적 연결을 의미할 수도 있고, 또는 전기적으로 연결된 것을 의미할 수도 있다. 또한, 어떤 부분이 다른 부분을 포함한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 부분 이외의 또 다른 부분을 제외하는 것이 아니며, 설계자의 선택에 따라서 또 다른 부분을 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0037] 제 1 이나 제 2 등의 용어는 하나의 부분을 다른 부분으로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 특별한 기재가 없는 이상 이들이 순차적인 표현을 의미하는 것은 아니다. 또한, 단수의 표현은 문맥상 명백하게 예외가 있지 않는 한, 복수의 표현을 포함할 수 있다.

[0038] 이하 도 1a 내지 도 22를 참조하여 산화 아연의 식각 방법, 산화 아연 막의 제조 방법, 가스 분리 막의 제조 방법, 이를 기반으로 획득되는 산화 아연 막 및 금속 유기 복합체 가스 분리 막에 대해서 설명하도록 한다.

[0039] 먼저 도 1a 내지 도 16을 참조하여 산화 아연의 식각 방법, 산화 아연 막의 제조 방법 및 이들 방법에 의해 획

특된 산화 아연 막에 대해 설명한다.

- [0040] 도 1a는 일 실시예에 따른 산화 아연의 식각 방법 및 산화 아연 막의 제조 방법을 도시한 흐름도이고, 도 1b는 산화 아연의 식각 방법 및 산화 아연 막의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- [0041] 도 1a 및 도 1b에 도시된 바에 의하면, 산화 아연 식각 공정(etching process)을 통해 식각된 산화 아연 막(111, 이하 제2 산화 아연막으로 지칭한다)을 제조하기 위해서 두꺼운 산화 아연 막(110, 이하 제1 산화 아연막으로 지칭한다)이 마련된다(S21). 식각을 위해서 두꺼운 굽기의 제1 산화 아연 막(110)은, 지지체(120)의 적어도 하나의 일 면에 형성되어 마련될 수 있다. 여기서, 지지체(120)는 유리 기판이나 금속 기판 등을 포함할 수 있다. 이 경우, 제1 산화 아연 막(110)은, 예를 들어, 지지체(120)의 적어도 하나의 일 면에 산화 아연 슬러리(Slurry)를 다층 코팅하고 소성(calcination)함으로써 획득된 것일 수 있다. 이에 따라 식각된 산화 아연의 획득을 위한 대상체(100)가 준비될 수 있게 된다.
- [0042] 또한, 식각에 이용될 전이 금속 양이온(transition metal cation)이 결정될 수 있다(S12). 구체적으로는 전이 금속 양이온의 종류 및/또는 농도 등이 결정될 수 있다. 결정된 전이 금속 양이온의 종류 및/또는 농도 등에 따라서 산화 아연(또는 그 입자)의 식각 속도와 식각 방향이 결정된다. 구체적으로 액체 상(aqueous-phase)에서 온도가 60℃인 경우에 산화 아연은 전이 금속 양이온과 반응하게 된다. 이와 같은 산화 아연과 전이 금속 양이온 사이의 반응을 이용하면, 식각 공정(일례로, 나노 스케일 식각 공정)에 있어서 식각 속도와 식각될 산화 아연 입자(일례로, 산화 아연 나노 입자)의 결정면을 선택할 수 있게 된다. 구체적으로 예를 들어, 후술하는 바와 같이, 티타늄(IV) 부톡사이드를 산화 아연 나노볼트(ZnO nanobolt)와 반응시키면 산화 아연 나노 덩어리가 합성되는 반면에, 반면에 티타늄(IV) 부톡사이드 대신에 염화철(FeCl₃)을 산화 아연 나노볼트와 반응시키면 중공의 나노 구조가 생성된다. 도 1a에는 전이 금속 양이온의 결정 과정(S12)이 제1 산화 아연막의 형성 과정(S11)에 후행하여 수행되는 것으로 도시되어 있으나, 이는 예시적인 것이며, 설계자 등의 선택에 따라서 전이 금속 양이온의 결정 과정(S12)은, 상술한 제1 산화 아연막의 형성 과정(S11)에 선행하여 수행될 수도 있고, 또는 제1 산화 아연막의 형성 과정(S11)과 동시에 수행될 수도 있다.
- [0043] 대상체(100)가 마련되고 전이 금속 양이온이 결정되면, 전이 금속 양이온을 이용한 식각이 수행될 수 있다(S13) 즉, 도 1b에 도시된 바와 같이, 지지체(120) 위에 형성된 제1 산화 아연 막(110) 내의 입자가 식각된다.
- [0044] 식각 결과, 얇고 균일한 제2 산화 아연 막(111)이 획득될 수 있다. 이 경우, 제2 산화 아연 막(111)은 지지체(120) 위에 형성되어 획득될 수 있다. 이에 따라 제2 산화 아연 막(111) 및 지지체(120)를 포함하는 최종 결과물(101)을 획득할 수 있게 된다(S14).
- [0045] 전이 금속 양이온의 결정 과정과, 전이 금속 양이온에 의한 식각 과정과, 제2 산화 아연막(111)을 포함하는 최종 생성물(100)이 획득되는 과정 등에 대한 보다 구체적인 내용은 후술하도록 한다.
- [0046] 도 2는 산화 아연의 식각 방법 및 산화 아연 막의 제조 방법의 일 실시예에 대한 흐름도이다.
- [0047] 산화 아연의 식각 방법의 일 실시예에 의하면, 식각 대상으로 산화 아연 나노볼트(ZnO nanobolt)가 이용될 수도 있다. 구체적으로 도 2에 도시된 바를 참조하면, 먼저 산화 아연 나노볼트가 획득된다(S21). 이 경우, 산화 아연 나노볼트는 제1 산화 아연막(110) 내에 존재할 수도 있다. 도 1b의 제1 산화 아연막(110)은 산화 아연 나노볼트를 포함할 수도 있다.
- [0048] 일 실시예에 의하면, 산화 아연 나노볼트는 질산 아연 6수화물(Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, =99%) 및 옥틸아민(octylamine)을 액체(예를 들어, 탈이온수(Deionized water)에 용해시킨 후, 용액을 서서히 60℃로 가열하여 획득될 수 있다. 이 경우, 용해되는 질산 아연 6수화물 및 옥틸아민의 중량비는 1:2.69일 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 0.297g의 질산 아연 6수화물 및 0.8g의 옥틸아민은 10mL의 탈이온수에 용해시켜 상술한 용액을 획득할 수 있다. 가열된 후, 질산 아연 6수화물 및 옥틸아민이 용해된 용액은 동일한 온도에서 2시간 동안 숙성될 수 있다. 용액이 숙성되는 동안, 용액은 자기 교반(magnetic stirring)될 수도 있다. 이와 같은 반응 후, 아세톤(상술한 예에 서는 35mL의 아세톤)을 첨가하여 나노 입자를 침전시키고, 원심 분리 방법을 사용하여 나노 입자를 회수한다.
- [0049] 도 3은 질산 아연 6수화물을 포함하는 수성 용액을 1시간 동안 60° C에서 가열하여 합성된 아연 나노볼트에 대한 투과 전자 현미경 영상 및 X선 회절 패턴과, 산화 아연 나노볼트 및 티타늄(IV) 부톡사이드를 포함하는 수성 용액을 1시간 동안 60° C에서 가열하여 합성된 아연 나노볼트에 대한 투과 전자 현미경 영상 및 X선 회절 패턴이고, 도 4는 합성된 산화 아연 나노볼트의 투과 전자 현미경(TEM, Transmission Electron Microscopy) 이미지이다.

- [0050] 상술한 바와 같이 질산 아연 6 수화물과 옥틸아민을 포함하는 수용액을 가열하면, 용액 내에서는 도 3의 (a) 및 (b)에 도시된 바와 같이 산화 아연 나노볼트가 형성된다. 이 경우, 산화 아연 나노볼트는, 소정의 형상을 가지며, 홀 등은 형성되어 있지 않다. 도 4에는 두 개의 잘 정의된 육각형 나노 막대로 구성된 계층적 구조를 갖는 합성 산화 아연 나노볼트를 나타내고 있다. 실험에서는 주된 육각형 나노 막대의 직경 및 길이는 각각 400 nm 및 200 nm로 측정되고, 부수적인 육각형 나노 막대의 직경 및 길이는 각각 200 nm 및 100 nm로 측정되었다. 그러나, 이들 나노 막대의 크기는 실험 상황에 따라 변경될 수 있음은 자명하다.
- [0051] 도 5는 나노볼트가 나노너트로 변환되는 것을 설명하기 위한 도면이고, 도 6은 다양한 반응 시간에서 반응 용액 내의 나노볼트 및 나노너트에 대한 투과 전자 현미경 이미지이다. 도 6의 (a) 내지 (c)은 각각 서로 상이한 시점에서의 용액 내부를 촬영한 것이다. 도 7은 구 형상의 산화 아연 나노 입자를 반응시킨 일례에 대한 이미지이다.
- [0052] 산화 아연 나노볼트가 획득되면, 도 2에 도시된 바와 같이, 전이 금속 양이온의 종류 및/또는 농도가 결정될 수 있다(S22). 순차적으로 전이 금속 양이온을 이용하여, 도 1b 및 도 2에 도시된 바와 같이, 산화 아연 막(110) 내의 산화 아연 나노볼트에 대한 식각 반응이 발생한다(S23). 이와 같은 식각 반응은 전이 금속 양이온을 산화 아연 나노볼트의 수성 현탁액에 부가한 후 이를 소정의 온도에서 가열함으로써 개시될 수 있다.
- [0053] 식각 반응의 결과에 따라 나노볼트는 나노너트로 변환된다.
- [0054] 구체적으로 예를 들어, 전이 금속 양이온으로 티타늄(IV) 부톡사이드를 이용하는 실시예의 경우, 식각 반응은, 산화 아연 나노볼트의 수성 현탁액에 티타늄(IV) 부톡사이드를 첨가하고, 티타늄(IV) 부톡사이드가 첨가된 용액을 1시간 동안 소정의 온도(예를 들어, 대략 60℃)에서 가열함으로써 개시될 수 있다. 보다 상세하게 예를 들어, 상술한 바와 같이 획득된 산화 아연 나노볼트 0.081g을 10mL의 탈이온수에 분산시키고, 0.340 g의 티타늄(IV) 부톡사이드를 첨가한 후, 티타늄(IV) 부톡사이드가 첨가된 용액을 자기 교반시키면서 60℃에서 1시간 동안 가열하여 식각 반응을 유발시킬 수 있다. 식각 반응에 따라서 획득된 최종 용액에 아세톤(35mL)을 투입하고, 불순물을 제거하기 위해 원심 분리 및 아세톤 세척을 반복하면, 도 5에 도시된 바와 같이 산화 아연 나노너트를 획득할 수 있게 된다. 이에 따라 도 3의 (c) 및 (d)에 도시된 바와 같이 산화 아연 나노볼트가 변환된 산화 아연 나노너트가 획득될 수 있게 된다.
- [0055] 도 3을 참조하면, 나노너트는, 원래의 나노볼트가 완전히 변형되어 육각형 너트와 같이 상단과 하단이 개방된 형태를 갖게 된다. 또한, 나노너트는 계층적 구조를 갖는 원래의 산화 아연 나노볼트의 외형과 근사한 외형을 갖는다. 실험에서는 도 3의 (b)에 도시된 바와 같이 산화 아연 나노너트의 평균 직경은 400nm이고, 홀의 직경은 대략 100nm로 측정되었다. 또한, 도 3의 (d)에 도시된 바와 같이, 생성된 나노너트에서 추출된 분말 X선 회절 패턴은 나노너트가 육각형 산화 아연 결정 구조($P6_3mc$, $a=3.253\text{\AA}$)를 갖는다는 것을 보여준다. 도 6의 (a) 내지 (c)에 도시된 바와 같이, 각각의 시간마다 식각 공정 중에서의 산화 아연 나노너트는 형태적으로 진화한다. 구체적으로 도 6의 (a)에 도시된 바와 같이 반응 초기에는 산화 아연 나노볼트의 작은 육각 막대 꼭대기의 중심에서 구멍이 형성되기 시작한다. 반응이 진행됨에 따라, 도 6의 (b)에 도시된 바와 같이 홀은 깊어져 나노볼트를 관통하게 되고, 이후 도 6의 (c)에 도시된 바와 같이 측면으로 확장되어 대략 너트 모양을 이루게 된다. 반면에 나노볼트의 측면은 부드러움을 유지한다. 다시 말해서, 티타늄(IV) 부톡사이드를 사용하는 경우, 식각은 산화 아연 나노볼트의 (0001)면에서 잘 발생하고 ($10\bar{1}0$)면에서는 잘 발생하지 않는다. 이는 구 형상의 산화 아연 나노 입자를 이용한 식각 결과를 참조하면 더욱 명확하다. 상술한 바와 같이 합성된 나노볼트와는 상이하게, 통상적인 구 형상의 산화 아연 나노 입자는 다양한 결정면을 가지고 있으며, 티타늄(IV) 부톡사이드를 첨가한 후에는, 도 7에 도시된 바와 같이, 산화 아연은 그 원래의 형태(즉, 구 형상)를 유지하면서도 단순히 평균 크기가 감소한다. 예를 들어, 구 형상의 산화 아연 나노 입자의 직경이 120nm에서 60nm로 축소된다.
- [0056] 한편, 도 6의 (c)를 참조하면, 반응 후에 산화 아연 나노너트에는 비정상적인 모양의 입자(들)(검은색 화살표)가 형성될 수도 있다. 이와 같은 입자는 산화 아연 나노볼트와 티타늄(IV) 부톡사이드의 반응에 따라 형성된 것이다.
- [0057] 도 8은 비정상적인 입자에 대한 원소 매핑의 일례를 도시한 것이고, 도 9는 24시간 반응 이전 및 이후의 샘플에 대한 엑스선 회절 패턴의 일례를 도시한 것이다. 도 10은 결과물 내에서의 아연 및 티타늄 사이의 비율을 표로 도시한 것이고, 도 11은 24시간 반응 이후의 샘플에 대한 XPS스펙트럼 그래프를 도시한 것이다.
- [0058] 보다 상세하게는, 도 8에 도시된 바와 같이, 반응 시간을 1시간에서 24시간으로 증가시키고, 반응 후의 시료에

대한 투과 전자 현미경 이미지를 확인하면, 나노너트는 부재하고 오직 불규칙적인 형태의 입자만이 존재하므로, 이들 입자는 산화 아연 나노볼트를 티타늄(IV) 부톡사이드와 반응시킨 부산물임을 알 수 있다. 또한, 도 9에 도시된 바와 같이, 입자의 분말 X선 회절 패턴을 확인하면, 특별한 피크 없이 32도 주변에서 약하고 넓은 피크만이 존재하고 있으며, 이에 따라 모든 산화 아연 나노볼트가 비정질 결정 구조를 갖는 입자로 변환되었음을 보여준다.

[0059] 도 8의 (b) 내지 (d)는 에너지 분산 X-선(EDX, Energy Dispersive X-ray) 맵핑과 에너지 분산 X-선 분광(EDS, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석에 의한 입자들의 구성에 대한 분포를 나타낸다. 도 8의 (b) 내지 도 8의 (d)를 참조하면, 아연 및 티타늄이 고르게 잘 분포되어 있음을 알 수 있다. 실험 상으로는, 아연, 티타늄 및 산소 원자의 원자비는 18.93 : 24.66 : 56.41으로 측정되었으며, 1 : 1 : 3의 비율에 대체적으로 근사한다.

[0060] 도 10에 도시된 표를 참조하면, 유도 결합 플라즈마(ICP, Inductively Coupled Plasma) 결과는 아연 및 티타늄이 서로 동등하게 존재함을 나타낸다. 다시 말해서, 아연에 대한 티타늄의 비율은 1에 근사함을 알 수 있다.

[0061] 또한, 도 11에 도시된 바와 같이 X선 광전자 분광(XPS) 분석에 의하면, Zn 2p_{3/2}, Zn 3p_{1/2} 및 Zn 3p_{3/2} 결합 에너지에 대응하는 2022.18 eV, 91.08 eV 및 88.08 eV 각각에서 분명한 피크가 나타난다(그림 s5(a)와(b)). 이는 산화 아연보다는 티탄산 아연과 더욱 유사하다. Ti XPS 2P 코어 레벨 스펙트럼은 각각 463.68 eV 및 458.88 eV에서 Ti 2p_{1/2} 피크 및 Ti 2p_{3/2} 피크를 포함하고 있다. 이런 점을 고려하였을 때, 도 5에 도시된 바와 같이, 상술한 공정 내에서 산화 아연과 티타늄(IV) 부톡사이드의 반응은 비정질 티탄산 아연을 생성하며, 아울러 이와 같은 반응 중에 산화 아연 나노볼트에 대한 식각이 수행되고 의 나노너트가 획득됨이 분명해진다.

[0062] 이하 도 12 내지 도 16을 참조하여, 전이 금속 양이온과 산화 아연 나노볼트 간의 반응에 대해 보다 구체적으로 설명하도록 한다.

[0063] 도 12는 60℃에서 비정질 이산화티타늄을 사용했을 때 생성되는 산화 아연 나노너트를 설명하기 위한 도면이다.

[0064] 도 12에 도시된 바와 같이, 60℃에서 1시간 동안 티타늄(IV) 부톡사이드를 가열하여 합성한 비정질 이산화티타늄을 산화 아연 나노볼트 변환 과정(S(S23)에서 첨가제로 사용한 경우, 산화 아연 나노너트가 합성되게 된다. 따라서, 티타늄(IV) 부톡사이드를 물과 반응시켜 비정질 이산화티타늄을 먼저 형성하고, 산화 아연 나노볼트와 무정형의 이산화티타늄을 반응시켜 티탄산 아연을 형성함으로써 식각 반응의 수행이 가능해진다. 이와 같은 반응은 용액의 산성도(pH)나 열에너지의 변화보다는 첨가제로 이용되는 금속 양이온에 따라 결정될 수 있다.

[0065] 도 13은 전이 금속의 종류에 따른 효과를 설명하기 위한 도면이다. 도 13의 (a) 내지 (c)는 순차적으로 동일한 시험 조건 하에서 염화 마그네슘(II)(MgCl₂), 염화철(II)(FeCl₂) 및 염화니켈(NiCl₂)을 티타늄(IV) 부톡사이드 대신 첨가제로서 이용한 각각의 샘플들에 대한 스캐닝 전자 현미경(SEM, Scanning Electron Microscopy) 이미지이다.

[0066] 도 13에 도시된 바를 참조하면, 결과적으로 아연과 접촉하여 2원 산화물 또는 수산화물을 형성할 수 있는 전이 금속 양이온이 첨가된 경우에는, 식각 반응이 수행됨을 알 수 있다. 예를 들어, 도 13의 (b) 및 (d)에 도시된 바와 같이, 염화철을 첨가제로 이용하는 경우, 철산아연(ZnFe₂O₄)이 형성되어 식각 반응이 발생된다. 또한, 염화 망간(MnCl₂)이나 염화 코발트(CoCl₂)를 이용한 경우에도 식각 반응은 발생했다. 반면에, 염화 칼륨(KCl)이나 염화 칼슘(CaCl₂) 등과 같이 아연과 반응하여 복합 구조를 형성하지 않는 양이온이 첨가제로 사용된 경우에는 이와 같은 식각 반응은 거의 발생되지 않는다.

[0067] 한편, 반응 후에 생성된 나노 입자의 형태는 식각 반응에서 사용된 금속 양이온의 종류에 따라 상이해진다.

[0068] 도 13의 (a) 및 (d)에 도시된 바와 같이, 마그네슘 양이온(Mg²⁺)을 식각 에이전트로 사용하였을 때 반응 속도는 매우 느리나, 산화 아연 나노볼트의 상단은 수축되어 짧은 육각봉을 형성하게 된다. 도 13의 (b) 및 (d)에 도시된 바와 같이, 염화 마그네슘 대신에 염화철을 사용하면 반응 속도가 증가하고, 또한 중공 나노 입자가 생성된다. 염화 니켈을 첨가제로 이용하면, 반응은 60분 이내에 종료되고, 도 13의 (c) 및 (f)에 도시된 바와 같이, 산화 아연 나노볼트는 모두 판 모양의 수산화니켈아연(Zn_xNi_yOH₃) 나노 입자로 전환된다. 이와 같은 전이 금속 양이온의 종류에 따른 제품의 형태 변화의 판단을 위해 밀도 함수 이론(DFT, Density Function Theory) 계산이 이용 가능하다.

[0069] 밀도 함수 이론의 계산은, 원자 수준에서 다양한 분자 또는 양이온과 금속 산화물 표면 간의 상호 작용을 조사할 수 있게 한다. 예를 들어, 밀도 함수 이론의 계산에 의하면, Cl^- 또는 Ag^+ 이온과 금속 표면 사이의 서로 상이한 상호 작용이 각 일 면의 표면 에너지 조절에 의해 상이한 형태의 Au/Ag 코어/셸 구조의 나노 입자의 원인을 설명할 수 있게 된다.

[0070] 밀도 함수 이론 계산을 이용함에 있어서, 양이온 흡수를 계산하기 위해, 산화 아연(0001) 및 ($10\bar{1}0$) 각각에 대한 상부 6층 및 3 층의 이완과 더불어 비대칭 슬래브(Slab)를 이용한다. 이 경우, 아연(Zn)의 극성 표면은 산소(O-)의 극성 표면보다 더 안정적인 산화 아연 나노 막대의 표면 종결(Surface termination)이므로, 산화 아연($10\bar{1}0$)은 Zn-종결 및 O-종결 중에서 Zn-종결 표면이 이용될 수 있다. 또한, 산화 아연의 섬유아연광(wurtzite) 구조에 대해서는 $a=3.214$ 및 $c=5.175\text{\AA}$ 의 밀도 함수 이론 최적화 격자 파라미터가 이용 가능하다. 또한, 주기적인 슬래브 이미지들 사이의 상호 작용을 피하기 위해서 $20\text{\AA}$ 의 진공 격리가 사용된다. 높은 커버리지를 위해 표면 단위 셀은 산화 아연(0001) 및 ($10\bar{1}0$)에 대해 (1 X 1) 및 (2 X 2)이 이용 가능하며, 이는 각각 분자 당 35.78 및 $33.26\text{\AA}^2$ 의 면적을 제공한다. 이와 같은 표면 단위 셀은 주기적인 경계 시스템 내에서 흡수 된 양이온과 NH_3 분자 사이에 유사한 거리를 제공할 수 있다. 표면 커버리지의 함수로서 흡수 에너지를 계산하기 위해 산화 아연(0001)과 ($10\bar{1}0$)에 1, 2, 4 개의 원자를 흡수시킨다. 중간 단계의 표면 커버리지 및 높은 단계의 표면 커버리지 계산을 위해 2배 크기의 슈퍼 셀이 사용 가능하다. 교환-상관 에너지(exchange-correlation energy)는, 일반화된 기울기 근사(GGA, Generalized Gradient Approximation)를 기반으로 하는, 퍼듀-버크-에른제르호프(PBE, Perdew-Burke-Ernzerhof) 함수에 의해 처리될 수 있다. 브릴로인(Brillouin) 구역의 $6\times 6\times 1$ 몬크호스트-팩(Monkhorst-Pack) k- 포인트 샘플링과 더불어, 400 eV의 컷 오프(cutoff)를 갖는 평면 파 팽창이 사용될 수 있다. 또한, 부분적인 존재를 결정하기 위해 가우스 번짐(Gaussian smearing)이 0.05eV의 폭으로 사용된다. 기하학적 이완은, 모든 구속되지 않은 원자에 대한 힘이 $0.03\text{eV}/\text{\AA}$ 이하가 될 때까지 공역 기울기 알고리즘(conjugate gradient algorithm)을 이용하여 수행된다. 분산력의 결합이 금속 표면에서의 암모니아 및 양이온의 흡수에 대해 보다 정확한 결과를 제공하므로, 반 데르 발스 상호 작용을 고려하여 밀도 함수 이론-D3 방법이 사용된다. 아울러, 국지적 전자들의 전자 상호 작용 및 교환 상호 작용을 고려하기 위해, 유효 U 값 5.0을 사용하는 GGA + U 체계가 이용된다. 이에 따라 아연 4d 전자의 국지적인 특성을 설명될 수 있다.

[0071] 한편, 오직 산화 아연(0001) 표면에만 흡을 형성하기 위해서, 양이온은 산화 아연($10\bar{1}0$)보다 산화 아연(0001)에 더 많이 반응해야 한다. 양이온의 상대적 흡수 정도는, 하기의 수학적 식 1과 같이, 암모늄(NH_4^+) 분자를 갖거나 또는 갖지 않는 산화 아연(0001) 표면의 양이온 흡수 에너지와 산화 아연(10-110) 표면 사이의 양이온의 흡수 에너지 사이의 차를 이용하여 나타낼 수 있다.

[0072] [수학적 식 1]

$$E_R = E_{\text{Cation-ZnO}(0001)} - E_{\text{Cation-ZnO}(10\bar{1}0)}$$

[0073] 여기서 $E_{\text{Cation-ZnO}(0001)}$ 및 $E_{\text{Cation-ZnO}(10\bar{1}0)}$ 는, 각각 암모늄(NH_4^+)을 갖거나 또는 갖지 않는 양이온이 흡수된 산화 아연(0001) 및 산화 아연($10\bar{1}0$) 표면의 흡수 에너지를 나타낸다. 여기서, 에너지 차이값(E_R)이 작다는 것은, 양이온이 표면 산화 아연(0001) 원자와 더 강하게 상호 작용한다는 것을 나타낸다.

[0075] 또한, 암모늄(NH_4^+)을 갖거나/갖지 않는 양이온의 흡수 에너지는, 하기의 수학적 식 2와 같이 각 표면에서 양이온 흡수 전후의 총 에너지 차이로 정의될 수 있다.

[0076] [수학적 식 2]

$$E_{\text{Cation-ZnO}} = E_{\text{Cation}^*-\text{ZnO}} - E_{\text{ZnO}} - E_{\text{Cation}}$$

[0077]

- [0078] 여기서 $E_{\text{Cation-ZnO}}$ 는, 산화 아연 표면에 흡수된 양이온의 총 에너지이고, E_{ZnO} 는 산화 아연(0001) 또는 산화 아연($10\bar{1}0$)의 원래의 표면의 총 에너지이다.
- [0079] 또한, E_{Cation} 은 기체 상의 고립된 양이온의 총 에너지이다. 이 경우, $E_{\text{Cation-ZnO}}$ 가 음의 값을 갖는다는 것은, 공정이 에너지적으로 발생되려고 한다는 것을 의미한다.
- [0080] 식각 반응의 경우, 첨가된 양이온은 표면 원자와 상호 작용해야 한다. 다양한 첨가된 양이온의 흡수 에너지를 계산하면, 양이온과 산화 아연 표면 간의 상호 작용의 정도를 비교할 수 있게 된다. 산화 아연 나노볼트 합성에 사용된 옥틸아민의 효과를 고려해서, 표면으로 옥틸아민의 흡수 조각이면서 옥틸아민의 흡수를 나타낼 수 있는 NH_3^+ 를 함께 흡수시키는 것도 고려되었다.
- [0081] $-\text{NH}_3^+$ 의 흡수 없이는, 산화 아연(0001) 및 산화 아연($10\bar{1}0$) 모두에 모든 양이온의 흡수가 열역학적으로 선호된다. 그러나, 칼슘, 마그네슘 및 칼륨과 같은 알칼리 양이온은 산화 아연(0001) 표면에 $-\text{NH}_3^+$ 가 존재하는 경우에는, 바람직하지 않은 흡수가 발생한다. 이것은 알칼리 양이온이 열역학적으로 식각 반응이 주로 발생하는 산화 아연(0001)과 상호 작용하는 것이 바람직하지 않음을 나타낸다. 상술한 바와 같이 Mg^{2+} 의 매우 느린 반응 속도는 이를 통해 설명될 수 있다. 그러므로, 산화 아연(0001)의 구멍 형성은 알칼리성 양이온 첨가제에서는 관찰되지 않을 수 있다.
- [0082] 한편, 대부분의 전이 금속 양이온은 산화 아연(0001) 상의 $-\text{NH}_3^+$ 의 존재 여부에 무관하게 바람직한 에너지 흡수를 나타냈다. 실험 결과에 의하면, 전이 금속 양이온은 산화 아연(0001)에 구멍을 만들었다. 물론, 양이온은 산화 아연의 표면과 상호 작용할 수 있지만, 산화 아연의 가장 많이 노출된 표면은 (0001) 및 ($10\bar{1}0$) 표면이다.
- [0083] 도 14는 (0001) 및 ($10\bar{1}0$)의 두 주요면 사이의 첨가된 양이온(티탄, 망간 및 철)의 흡수 에너지의 비교를 위한 그래프이다.
- [0084] 양이온 간의 상대적 흡수 선호도는 산화 아연(0001)의 홀의 선택적 형성에 중요한 역할을 할 수 있다. 구체적으로 도 14에 도시된 바를 참조하면, 산화 아연(0001) 및 ($10\bar{1}0$)에 대한 티탄, 망간 및 철 양이온의 상대 흡수 선호도는 $\text{Ti} < \text{Mn} < \text{Fe}$ 의 순서로 증가한다. 이는 (0001) 표면에서 실험적으로 관측된 홀의 크기와 일치한다. (0001) 표면은 망간 또는 티타늄보다는 철에 의해 더 쉽게 식각된다. 한편, 다양한 양이온에 대한 에너지의 경향성은 $-\text{NH}_3^+$ 가 존재한다고 하더라도 변화되지 않았다. 이는 흡수된 옥틸아민이 양이온의 흡수 강도를 약화시키더라도, 옥틸아민의 존재에 의해 홀이 형성되는 경향성이 변화되지 않음을 보인다.
- [0085] 도 15는 염화 철의 양에 따른 형태적 변화를 나타내는 이미지이다.
- [0086] 전이 금속 양이온의 농도 역시 획득되는 막(111)의 형태에 영향을 미친다. 구체적으로 도 15의 (a)에 도시된 바를 참조하면, 염화 마그네슘을 첨가제로 이용한 경우와 유사하게 낮은 농도의 염화 철을 이용하면 짧은 육각형 나노 막대가 형성된다. 염화 철의 농도가 증가하면, 결과물의 형태는, 도 15의 (b) 및 (c)에 도시된 바와 같이, 점진적으로 짧은 나노 막대에서 나노너트, 큰 구멍을 가진 중공 나노 구조 및 나노 판으로 변화하게 된다.
- [0087] 도 16은 표면 커버리지 함수로써 산화 아연 ZnO (0001) 및 ($10\bar{1}0$)에 대한 철 양이온의 흡수 에너지(eV)를 그래프로 표현한 일례이다.
- [0088] 상술한 밀도 함수 이론 계산으로 설명할 수 있다. 철 양이온의 흡수 에너지를 표면 커버리지의 함수로 조사한 경우, 도 16에 도시된 바와 같이 산화 아연(0001) 및 ($10\bar{1}0$)에 대한 철 양이온의 상대 흡수 선호도는 표면 커버리지의 함수로서 증가하게 된다. 더 큰 커버리지에서 산화 아연(0001) 및 ($10\bar{1}0$)에 대한 더 큰 상대적 흡수 선호도는 산화 아연(0001)에 더 큰 홀을 유발시킨다. 따라서, 염화철의 높은 농도가 더 높다면, 더 큰 크기의 홀이 산화 아연(0001)에 생성된다.
- [0089] 상술한 방법에 의해 두꺼운 산화 아연 막(110, 즉 제1 산화 아연 막)으로부터, 결함이 없는 얇고 균일한 산화 아연 막(111, 즉 제2 산화 아연 막)의 제조가 가능해진다.
- [0090] 이와 같이 형성된 제2 산화 아연 막(111) 또는 이를 포함하는 결과물(101)은, 전환 시딩(conversion seeding)

및 2차 성장을 통하여 프로필렌 선택적 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막(113, propylene-selective Zeolitic imidazolate framework(S)-8 membrane)의 제조에 사용될 수 있다. 프로펜 선택적 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막(113)은, 후술하는 바와 같이 먼저 제2 산화 아연 막(111)을 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막(112)으로 전환시킨 후, 전환된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막(112)을 2차 성장시킴으로써 제조될 수 있다.

[0091] 이하 도 17 내지 도 22를 참조하여, 가스 분리 막의 제조 방법 및 이를 통해 생성되는 금속 유기 복합체 가스 분리 막에 대해 설명하도록 한다.

[0092] 도 17는 가스 분리 막의 제조 방법의 일 실시예에 대한 흐름도이고, 도 18는 가스 분리 막의 일례로 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8을 제조하는 과정을 설명하기 위한 도면이다. 도 19는 산화 아연 막 및 성장된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막의 일례를 나타내는 이미지이다. 도 19에서 (a) 및 (e)는 순차적으로 각각 산화 아연 슬러리를 5회 코팅하였을 때의 산화 아연 막 및 그의 두께를 나타내고, (b) 및 (f)는 산화 아연 슬러리를 1회 코팅하였을 때의 산화 아연 막 및 그의 두께를 나타내며, (c) 및 (g)는 식각된 이후의 산화 아연 막 및 그의 두께를 나타낸다. (d) 및 (h)는 성장된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막 및 그 두께를 나타낸다. 도 20는 서로 상이한 방법으로 생성된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막에 대한 X선 회절 분석 방법의 일례를 도시한 그래프이다.

[0093] 상술한 바와 같이 식각 공정은 두꺼운 제1 산화 아연 막(110)으로부터 얇고 균일한 제2 산화 아연 막(111)을 제조하는 데 사용될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 이와 같은 과정을 통해 획득된 제2 산화 아연 막(111)은, 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크(ZIF, Zeolitic Imidazolate Framework)를 제조하기 위해 이용될 수 있다.

[0094] 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크는, 다공성의 결정질 금속 유기 프레임워크(MOF, Metal-Organic Frameworks)의 하위 클래스로, 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크는 다른 금속 유기 프레임워크와 비교하여 상대적으로 높은 열적 화학적 안정성으로 인해 다양한 응용 분야에서 널리 사용되어 왔다. 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크는 분자 수준 기공 크기로 인해 가스 분리에 특히 유용하다. 2-메틸리미다졸에 의해 상호 연결된 아연 노드(들)로 구성된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8(ZIF-8)은 가장 광범위하게 연구된 것 중 하나이다. 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8의 유효 세공 구경은 프로필렌 및 프로판의 운동 지름(kinetic diameter) 사이에 있으므로, 분자 체(molecular sieving)를 기반으로 이들 분자들을 구별할 수 있다. 통상적으로, 지지된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막은 2차 성장 방법에 의해 합성 가능한데, 이와 같은 2차 성장 방법은 다공성 지지체에 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 입자를 시딩(Seeding)하는 단계와 연속적으로 잘 상호 성장된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 층을 생성하기 위하여 시딩된 입자로부터 결정 성장시키는 단계를 포함한다. 따라서, 2차 성장 방법이 선택되었을 때, 고품질 시드 층(예를 들어, 조밀한 시드 결정 패킹 및 기판에 대한 강한 부착 등)을 달성하는 것은 최종 막 성능에 직접적으로 영향을 미치는 결정적인 매개 변수 중 하나이다. 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 입자를 사용하는 종래의 대부분의 시딩 접근 방법은, 시드 층과 다공성 지지체 사이의 약한 상호 작용으로 인해 장기적으로 안정성의 문제를 갖는다. 만약 다공성 지지체에 강력하게 부착된 얇고 균일한 시드 층을 준비된다면, 생성된 막은 개선된 가스 투과 성능을 보여줄 수 있다. 근자에는 리간드가 있는 상태에서, 산화 아연을 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8로 직접 변환시키는 공정은, 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 구조를 얻기 위한 간단한 경로를 제공한다.

[0095] 탁월한 투과도와 선택성을 가진 얇고 균일한 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막(도 18의 113)을 제조하기 위해서는, 소형 결정 패킹 및 기판에 대한 강한 부착을 갖는 고품질 시드 층을 필요로 한다. 이는 상술한 식각 공정을 통하여 획득된 제2 산화 아연 막(111)을 이용하여 도 17 및 도 18에 도시된 바와 같이 수행될 수 있다.

[0096] 구체적으로는, 도 17 및 도 18에 도시된 바와 같이, 먼저 두꺼운 제1 산화 아연 막(110)을 획득하고(S100), 이를 식각하여 얇고 균일한 제2 산화 아연 막(111)을 획득한다(S110). 이 경우, 제1 및 제2 산화 아연막(110, 111)의 지지체(120)로, 예를 들어, α -알루미나 지지체가 이용될 수도 있다. 이어서 획득된 얇고 균일한 산화 아연 막(111)을 2-메틸리미다졸($C_4H_5N_2$) 용액(예를 들어, 2-메틸리미다졸 97%의 용액) 내에서 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 층(112)으로 변환시킨다(S120). 이에 따라 지지체(120) 위에 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 층(112)이 형성된 중간 생성물(102)을 획득할 수 있다. 순차적으로 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 층(112)은, 2차 성장을 통하여 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막(113)으로 전환될 수 있다(S130). 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막(113)으로의 전환에 따라서, 지지체(120) 위에 제올라이트

트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막(113)을 갖는 최종 생성물(103)이 획득되게 된다.

- [0097] 상술한 과정을 보다 상세하게 설명하면, 도 18에 도시된 바와 같이, 먼저, 지지체(120, 일례로 α -알루미나 지지체) 위에 산화 아연 입자를 5회 딥-코팅(dip-coating)하여 두꺼운 산화 아연 막(110)을 형성시킨다. 이 경우, 산화 아연 입자의 크기는 대략 50~100 nm일 수 있다. 또한, 산화 아연 막(110)의 두께는 실험적으로 954 nm로 측정되었으나, 산화 아연 막(110)의 두께는 상황에 따라 변동 가능하다.
- [0098] 산화 아연 막(110)의 형성을 위해 이용되는 산화 아연 입자는, 일 실시예에 따르면, 고온(예를 들어, 600℃)에서 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 입자를 소성시킴으로써 획득된 것일 수 있다.
- [0099] 보다 상세하게는 상온에서 질산 아연 6수화물 및 2- 메틸이미다졸을 탈이온수 내에서 혼합하여 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 입자를 합성한다. 실험에서는 질산 아연 6수화물 1.17 g과 2-메틸이미다졸 22.7g을 88 mL의 탈이온수 내에서 혼합하였다. 질산 아연 6수화물 및 2- 메틸이미다졸이 혼합된 용액을 대략 12시간 동안 교반시킨 후, 원심 분리를 통하여 용액으로부터 입자를 분리하고, 분리된 입자를 메탄올로 세척한다. 메탄올 세척은, 예를 들어, 3회 반복될 수 있다. 이어서, 합성된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 입자를 70℃에서 대략 8~12시간 정도 건조시키면 흰색의 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8을 획득할 수 있게 된다. 이와 같이 획득한 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8을, 600℃에서 2시간 동안 2℃/min의 승온 속도로 열처리하면, 산화 아연 입자가 획득될 수 있다.
- [0100] 산화 아연 입자가 획득되면, 지지체(120, 일례로, 다공성 α -알루미나 원판 지지체 등) 위에 산화 아연 막(110)이 형성된다. 예를 들어, 산화 아연 입자를 포함하는 산화 아연 슬러리(예를 들어, 0.0625wt%로 산화 아연 입자가 투입된 N,N-디메틸포름아미드 등)를 지지체(120)의 일 면에 딥-코팅시킴으로써 지지체(120)의 일 면에 산화 아연 막(110)을 형성시킬 수 있다. 산화 아연 막(110)이 형성된 이후, 산화 아연 막(110)은 고온(대략 450℃)에서 2시간 동안 하소될 수 있다.
- [0101] 상술한 방법에 의해 소정 두께의 산화 아연 막(110)이 지지체(120)이 형성된다(S100). 이 경우, 산화 아연 막(110)의 두께는 딥-코팅 공정의 횟수에 의해 조절될 수 있다. 예를 들어, 산화 아연 슬러리를 2회 코팅하였을 때, 산화 아연 막(110)의 두께는 각각 356nm이었고, 3회 코팅하였을 때, 산화 아연 막(110)의 두께는 577nm였다. 또한, 산화 아연 슬러리를 5회 코팅하였을 때, 산화 아연 막(110)의 두께는 각각 954nm였다.
- [0102] 순차적으로 티타늄(IV) 부톡사이드를 이용하여 식각을 수행하면, 도 18의 (c) 및 (g)에 나타난 바와 같이, 산화 아연 막(110)의 두께는 감소되고, 얇은 산화 아연 막이 획득된다(S110). 예를 들어, 산화 아연 막(110)의 두께는 대략 367nm 정도로 감소될 수 있다. 이 경우, 식각된 산화 아연 막(110)의 결정 구조는 여전히 육각형 산화 아연 구조를 갖는다. 이는 도 20에 도시된 바와 같이, 분말 X선 회절을 사용하여 확인 가능하다. 식각된 산화 아연 막(110)에 대해 분말 X선 회절 방법을 이용하면, 결과에서 피크의 확대가 관찰되지 않으며, 이는 산화 아연 막(110)의 결정 크기가 식각 공정 동안 감소하지 않았다는 것을 나타낸다. 식각된 산화 아연 막(110)에 대한 스캐닝 전자 현미경 이미지 역시 산화 아연 막의 표면이 결함 없이 균일하게 형성되었음을 보여준다.
- [0103] 이와 같이 두꺼운 산화 아연 막(110)을 식각하는 공정(S110)이 부재한 경우, 딥-코팅으로 합성된 산화 아연 막(110) 내에 결함을 발생시킨다. 이는 산화 아연이 알파 알루미나 지지체의 모든 표면을 커버하지 않음을 의미한다. 이와 같이 결함이 발생된 산화 아연 막(110)을 이용하여 후술하는 바와 같이 전환 시딩 및 2차 성장을 수행한 경우, 전환 시딩 및 2차 성장 중에 최종적으로 생성되는 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막의 투과 성능을 감소시켜, 최종 생성물의 품질 저하를 야기할 수도 있다.
- [0104] 순차적으로 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막(113)이 제조된다(S120, 130). 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막(113)은 도 17 및 5(a)에 도시된 바와 같이, 전환 시딩(S120) 및 2차 성장(130)에 의해 합성될 수 있다.
- [0105] 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막의 합성을 위해서, 먼저, 지지체(120) 위에 코팅된 산화 아연 막(111)을 상온에서 대략 2일 동안 2-메틸이미다졸 용액(예를 들어, 40mL)에 투입한다(S120). 이에 따라 제2 산화 아연 막(111)은 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 층으로 변환된다. 이 경우, 2-메틸이미다졸 용액은 메탄올과 탈이온수의 혼합 용액에 2-메틸이미다졸을 용해시켜 획득된 것일 수 있다. 여기서, 메탄올과 탈이온수의 부피비는 대략 3:1일 수 있다.
- [0106] 2-메틸이미다졸 용액 내에서 전환 시딩 반응에 의해 제2 산화 아연 막(111)은, 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 층(112)으로 전환되고, 전체 막(층)의 두께는, 도 19의 (g)에 도시된 바와 같이 517 nm로 증가된다. 산화 아연에서 획득된 분말 X선 회절 피크의 강도가 감소하는 반면에, 샘플에 대해 새롭게 관측된 분말 X선 회

절 피크는, 도 20에 도시된 바와 같이 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8와 일치한다. 이는, 층 위에 매우 적은 양의 산화 아연을 제외하고 대부분의 산화 아연 막(111)이 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 층(112)으로 성공적으로 변환되었음을 의미한다.

[0107] 변환 반응이 수행된 후에, 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 층(112)을 실온에서 건조시킨다. 건조는 밤새 수행될 수 있다. 이어서, 변환된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 층으로부터 연속적인 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막을 2차적으로 성장시킨다(S130). 이와 같은 성장은 소정의 성장 용액 내에서 수행될 수 있다. 여기서, 성장 용액은 질산 아연 6수화물과 2-메틸이미다졸을 물에 혼합하여 획득된 것일 수 있으며, 예를 들어, 0.11g의 질산 아연 6수화물, 2.27g의 2-메틸이미다졸 및 40mL의 물의 혼합으로 획득된 것일 수 있다. 이와 같은 성장은, 상온에서 소정의 시간(예를 들어, 대략 6시간) 동안 수행된 것일 수 있다. 실험적으로는 연속적이고 잘 성장된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막(113)의 최종적인 두께는 도 19의 (h)에 도시된 바와 같이 1218 nm였으나, 이와 같은 두께는 제조 공정 상의 여러 상황이나 투입된 재료의 양 등에 따라 변동 가능함은 자명하다. 또한, 도 20에 도시된 바를 참조하면, 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막(113)의 분말 X선 회절 패턴은, 다른 부산물 없이 많은 양의 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 및 적은 양의 산화 아연이 존재함을 보여주고 있다.

[0108] 상술한 바와 같이 성장이 완료되면, 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막(113)을 획득할 수 있다. 실시예에 따라서, 획득된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막(113)을 메탄올로 세척하고, 대략 2일 동안 메탄올에 담근 후, 포화된 메탄올 공기 하에서 4일 동안 실온에서 건조시킬 수도 있다.

[0109] 생성된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막(113)의 성능은, 비케-칼렌바흐(Wicke-Kallenbach) 기술을 이용하여 평가될 수 있다. 예를 들어, 막의 성능 평가를 위해 프로펜(C_3H_6)/프로페인(C_3H_8) 이진 가스 투과 시험을 수행할 수 있다. 상제하계는 동일한 몰(mole)의 프로펜(C_3H_6)/프로페인(C_3H_8) 혼합물을 투입부에 공급하고, 투과된 기체의 조성을 기체 크로마토 그래피를 이용하여 분석함으로써 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막(113)의 성능을 분석할 수 있다. 이와 같은 분석은 실온에서 수행될 수 있다. 또한 분석 과정에서, 투과면을 지나가는 가스로는, 예를 들어, 아르곤(Ar) 가스가 이용될 수 있다. 또한, 투입부 및 투과면 양자의 유속은 대략 123 cc/min로 설정될 수도 있다.

[0110] 성능 평가를 위해, 투과도(P_i)는 하기의 수학식 3으로 정의될 수 있다.

[0111] [수학식 3]

$$P_i = \frac{N_i}{\Delta p_i A} \text{ [mol/s} \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^2\text{]}$$

[0112]

[0113] 여기서 N_i 는 투과 가스의 몰 유량(mol/s)을 의미하고, Δp_i 는 막의 양 단에서의 압력 차(Pa)를 의미하며, A는 기체가 투과하는 막의 면적(m^2)을 의미한다.

[0114] 또한, 혼합 가스의 선택 정도를 나타내는 선택도는 하기의 수학식 4으로 정의될 수 있다.

[0115] [수학식 4]

$$Selectivity = \frac{P_{C_3H_6}}{P_{C_3H_8}}$$

[0116]

[0117] 도 21는 상이한 방법으로 제작된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막 각각에 대한 투과도 및 선택도의 일례를 도시한 그래프이고, 도 22는 상이한 방법으로 제작된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막 각각에 대한 투과도 및 선택도의 일례에 대한 도표이다.

[0118] 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막의 투과도는 식각 여부나 덩-코팅의 횟수 등에 의존한다. 구체적으로 상술한 바와 같이 식각된 산화 아연 막(식각된 367)으로부터 합성된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막과, 두 번 덩-코팅된 산화 아연 막(덩-코팅된 356)으로부터 합성된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막과, 세 번 덩-코팅된 산화 아연 막(덩-코팅된 577)으로부터 합성된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막 각각에 대해 프로펜/프로페인 투과 분석법을 사용하면, 도 21에 도시된 바와 같이, 식각된 산화 아연 막

은 우수한 분리 성능을 보여주었다. 실험 결과 상으로는 프로펜의 투과성은 $225.64 \times 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}$ 으로 상대적으로 양호한 수치를 나타내고 있다. 또한, 프로펜/프로페인의 선택성은 도 22에 도시된 바와 같이 55.98을 나타내었다.

[0119] 반면에 두 번 딥-코팅된 산화 아연 막은 식각된 산화 아연 막에 비해 프로펜의 투과도가 더 높게 나타났으나 ($325.04 \times 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}$), 선택도는 10.54로 매우 낮게 나타났다. 이는 딥-코팅 과정에서 발생하는 결함에 기인하는 것으로, 결정 입계(grain boundaries) 사이의 간격의 원인이 되어 선택성의 저하를 유발한다.

[0120] 또한, 결합 없는 두껍고 균일한 산화아연 코팅을 통해 획득한 딥-코팅 된 산화 아연 막은 식각된 산화아연 막과 유사하게 양호한 프로펜/프로페인 선택성(53.21)을 나타내나, 프로펜의 투과도는 두꺼운 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 층으로 인해 $120.36 \times 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}$ 으로 현저하게 저하된다. 이는 두꺼운 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막 및 잔류 산화아연에 기인한 것이다. 이와 같은 결과는 식각된 얇고 균일한 산화아연 막으로부터 제조된 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막(113)은, 상당히 개선된 프로펜 투과성 및 프로펜/프로페인 선택성을 가지고 있음을 보여 준다.

[0121] 이상 산화 아연의 식각 방법, 산화 아연 막의 제조 방법, 가스 분리 막의 제조 방법, 이를 기반으로 획득되는 산화 아연 막 및 금속 유기 복합체 가스 분리 막의 여러 실시예에 대해 설명하였으나, 산화 아연의 식각 방법, 산화 아연 막의 제조 방법, 가스 분리 막의 제조 방법, 이를 기반으로 획득되는 산화 아연 막 및 금속 유기 복합체 가스 분리 막은 오직 상술한 실시예에 한정되는 것은 아니다. 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 상술한 실시예를 기초로 수정 및 변형하여 구현 가능한 다양한 장치나 방법 역시 상술한 산화 아연의 식각 방법, 산화 아연 막의 제조 방법, 가스 분리 막의 제조 방법, 이를 기반으로 획득되는 산화 아연 막 및 금속 유기 복합체 가스 분리 막의 일례가 될 수 있다. 예를 들어, 설명된 각각의 과정들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성 요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나 다른 구성 요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 또는 치환되더라도 상술한 산화 아연의 식각 방법, 산화 아연 막의 제조 방법, 가스 분리 막의 제조 방법, 이를 기반으로 획득되는 산화 아연 막 및 금속 유기 복합체 가스 분리 막의 일 실시예가 될 수 있다.

부호의 설명

[0123] 110: 두꺼운 산화 아연 막 111: 식각된 산화 아연 막

112: 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 층

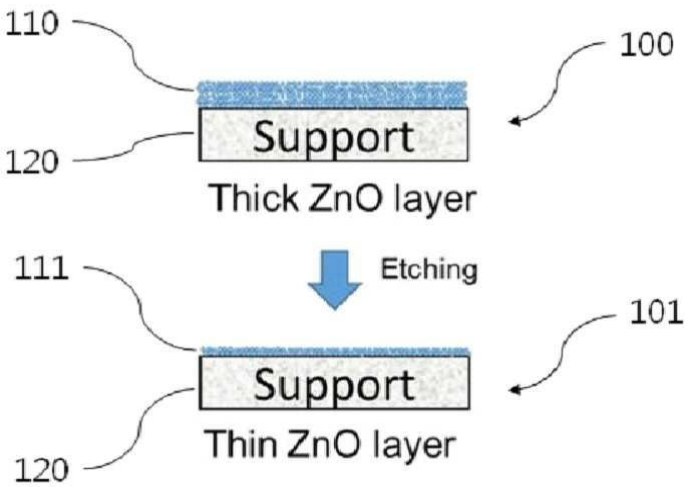
113: 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 막

도면

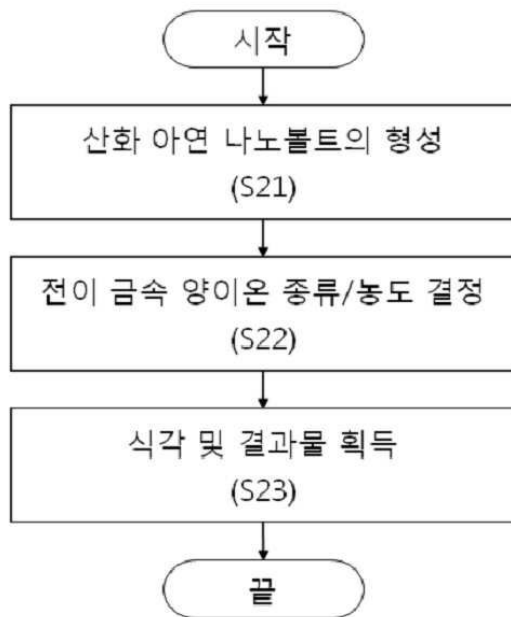
도면1a



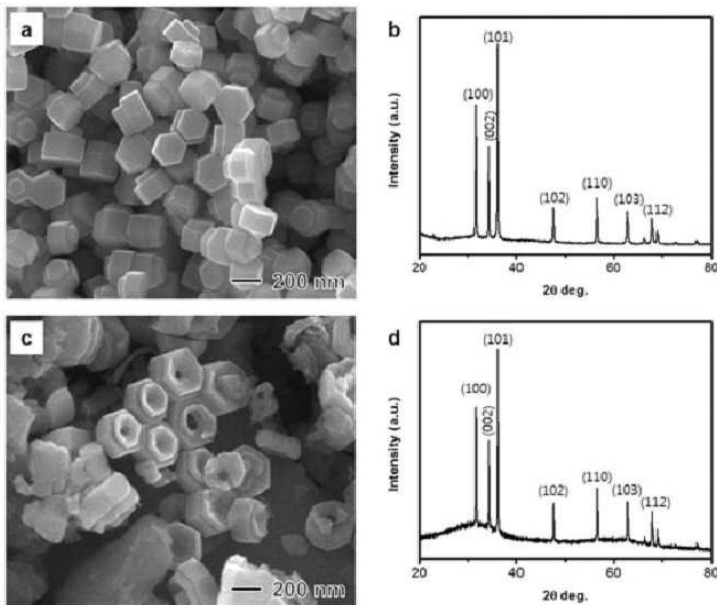
도면1b



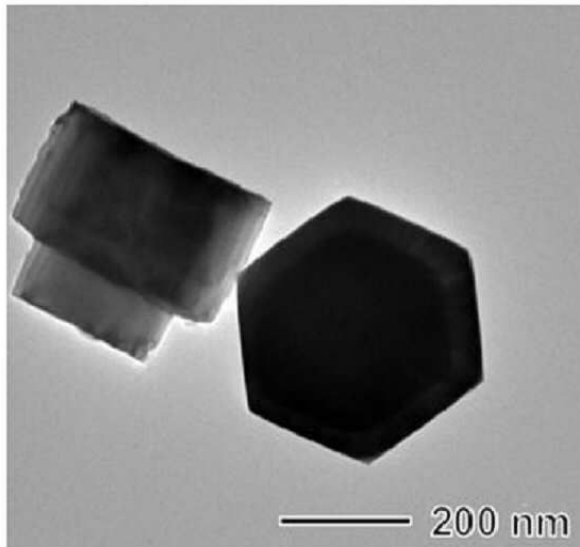
도면2



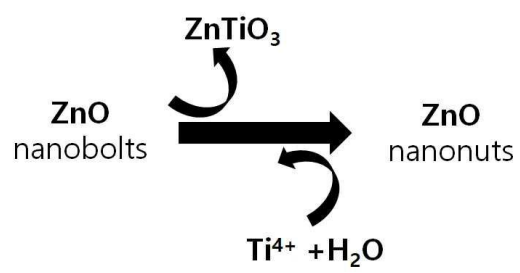
도면3



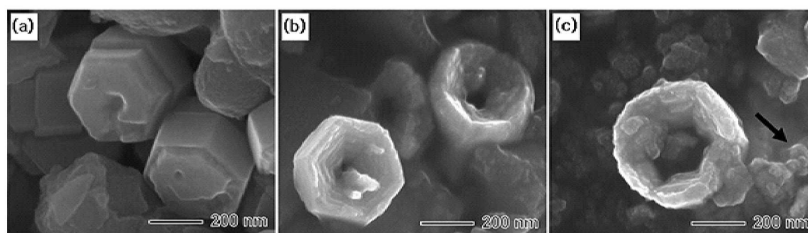
도면4



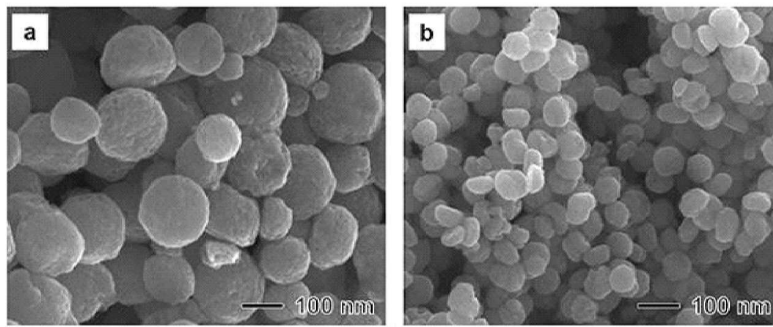
도면5



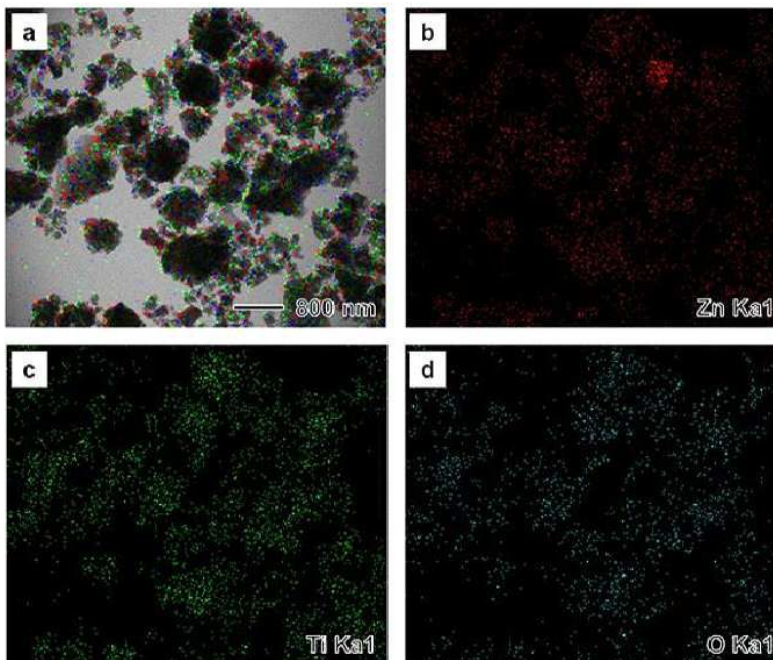
도면6



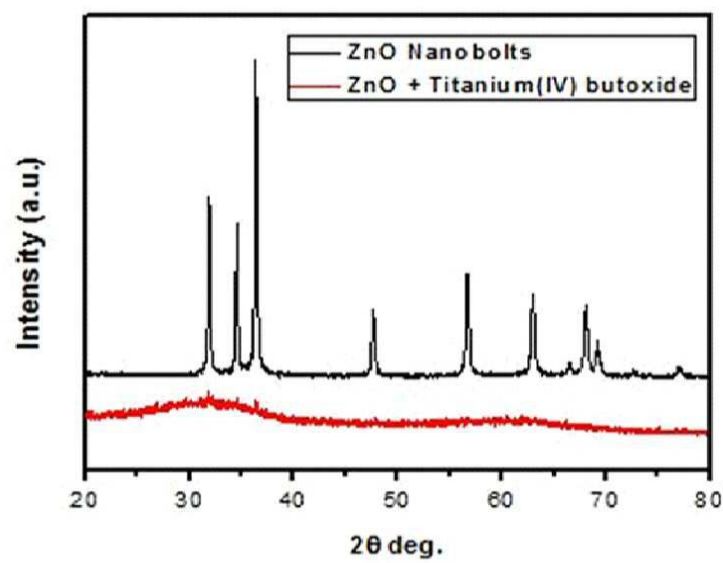
도면7



도면8



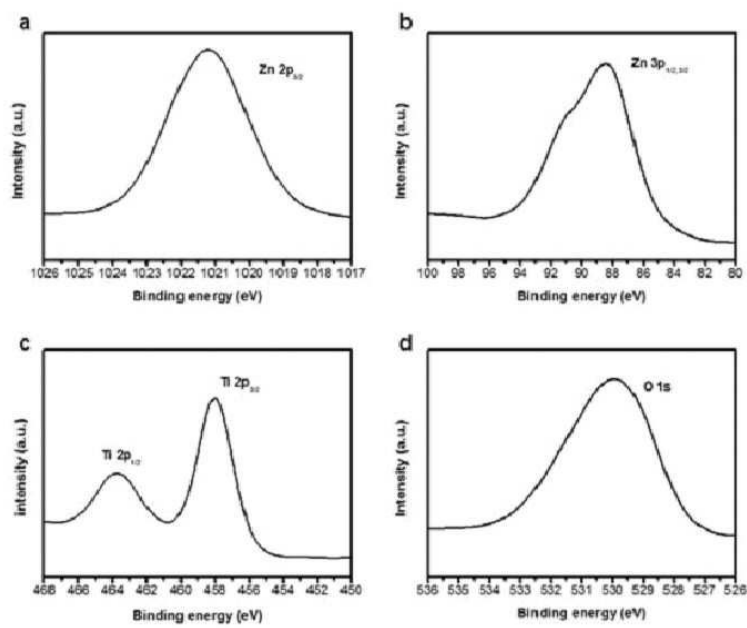
도면9



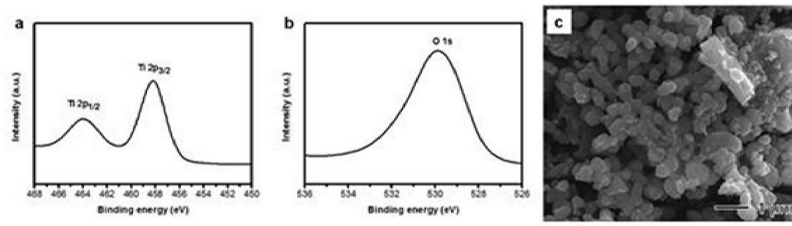
도면10

Element	Weight (ppm)
Zn	1.73
Ti	1.41

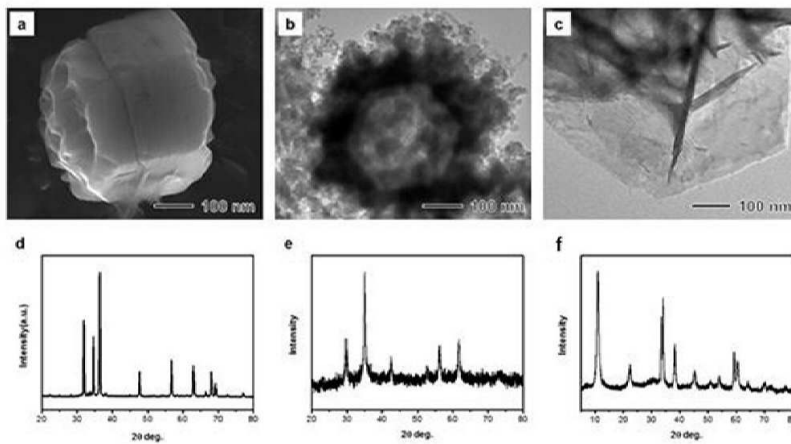
도면11



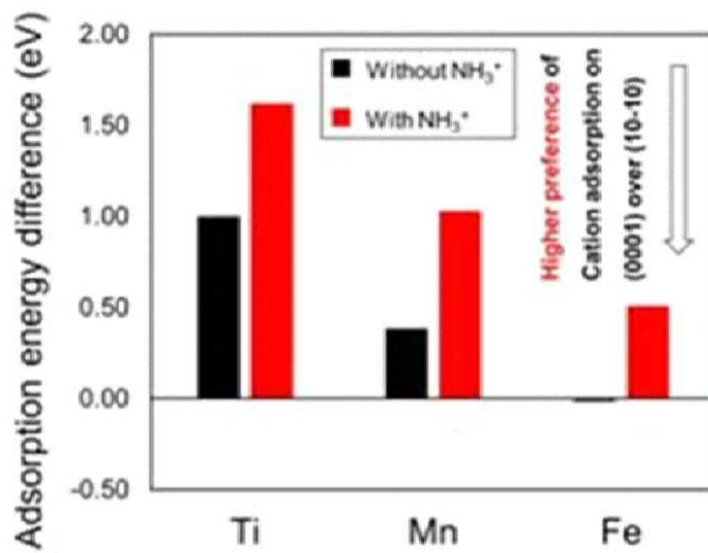
도면12



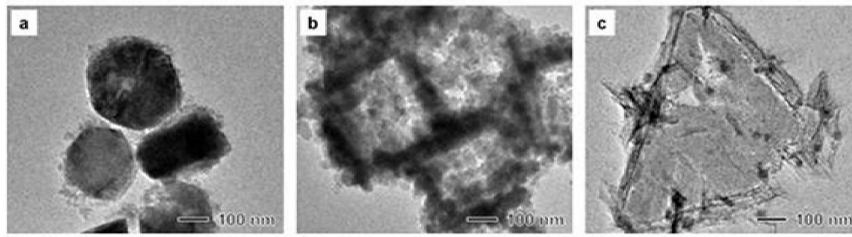
도면13



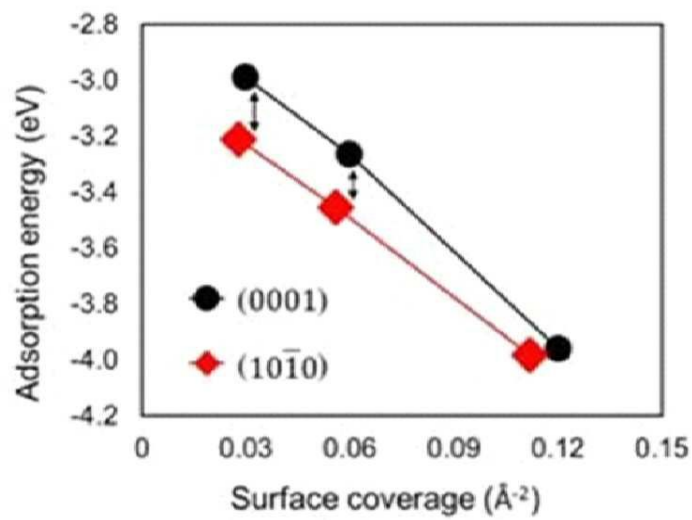
도면14



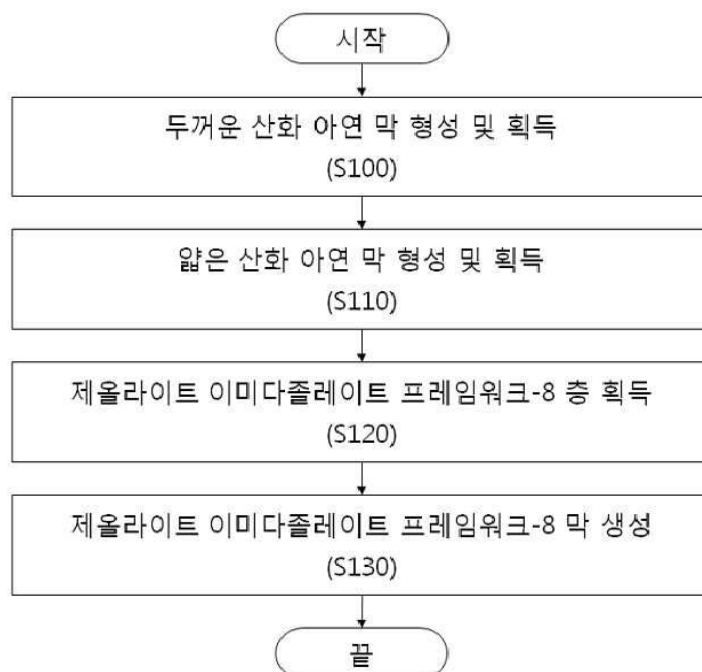
도면15



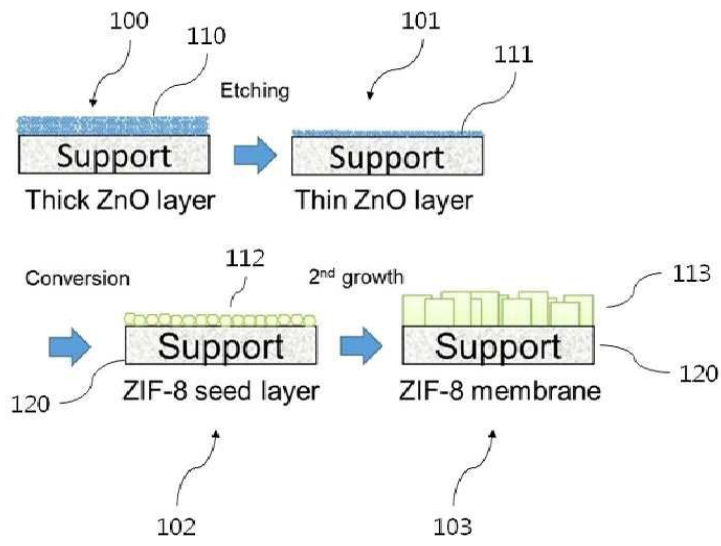
도면16



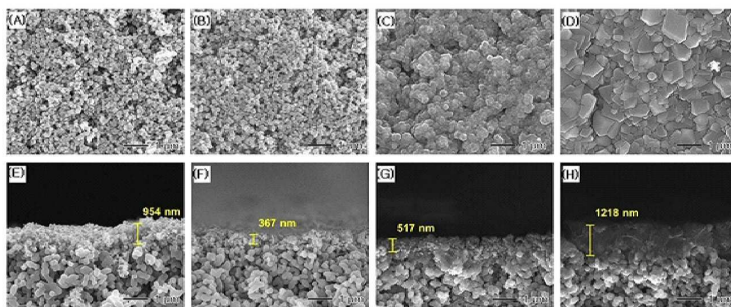
도면17



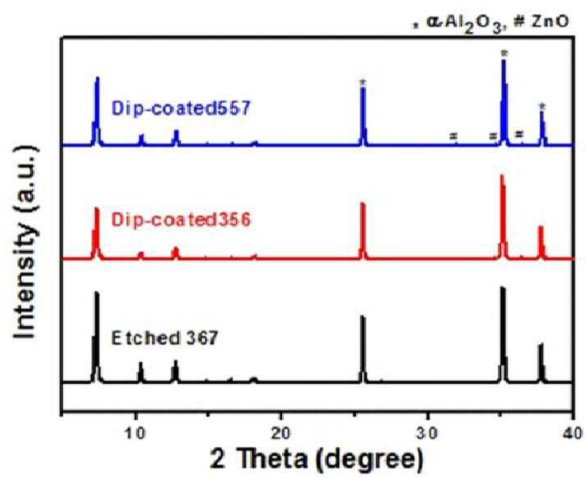
도면18



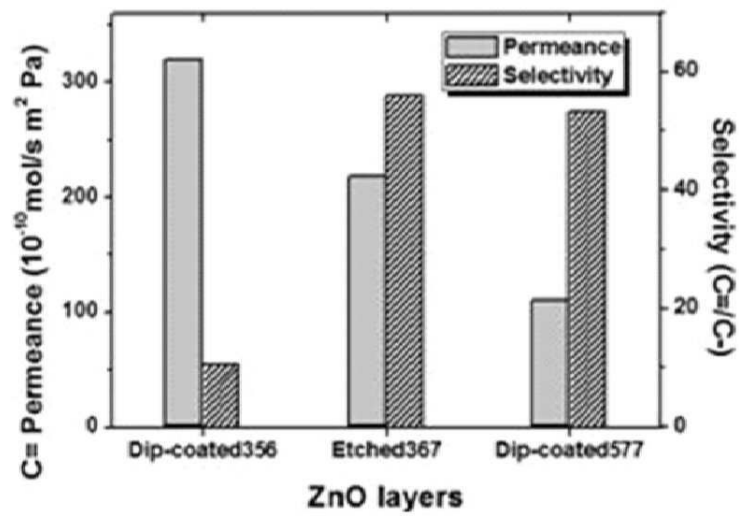
도면19



도면20



도면21



도면22

Method & Thickness of ZnO layers (nm)	Thickness of membrane (nm)	C ₃ H ₆ Permeance (10 ⁻¹⁰ mol/s m ² Pa)	C ₃ H ₆ / C ₃ H ₈ Selectivity ^a
Dip-coated 356	1229	325.04	10.54
Etched 367	1218	225.64	55.98
Dip-coated 577	1494	120.36	53.21