



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2022-0128443  
(43) 공개일자 2022년09월20일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <b>B01D 67/00</b> (2006.01) <b>B01D 53/22</b> (2006.01)<br/> <b>B01D 69/10</b> (2006.01) <b>B01D 69/12</b> (2006.01)<br/> <b>B01D 71/02</b> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <b>B01D 67/0039</b> (2022.08)<br/> <b>B01D 53/228</b> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 <b>10-2022-7029513</b></p> <p>(22) 출원일자(국제) <b>2021년01월25일</b><br/>                 심사청구일자 <b>없음</b></p> <p>(85) 번역문제출일자 <b>2022년08월25일</b></p> <p>(86) 국제출원번호 <b>PCT/JP2021/002492</b></p> <p>(87) 국제공개번호 <b>WO 2021/153515</b><br/>                 국제공개일자 <b>2021년08월05일</b></p> <p>(30) 우선권주장<br/>                 JP-P-2020-012651 2020년01월29일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>가부시키가이샤 고토부키 홀딩스</b><br/>                 일본국 8020836 후쿠오카 기타큐슈시 코쿠라미나미<br/>                 쿠 이시다미나미 2초메 4-1</p> <p><b>고쿠리츠 다이가쿠 호우징 신슈 다이가쿠</b><br/>                 일본국 390-8621 나가노켄 마츠모토시 아사히<br/>                 3-1-1</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>타카기 토시오</b><br/>                 일본국 8020042 후쿠오카 기타큐슈-시<br/>                 코쿠라키타-쿠 아다치 2-초메 3-1 리비에르 프리<br/>                 마 클라세 룸 801</p> <p><b>시미즈 야스시</b><br/>                 일본국 8020836 후쿠오카 기타큐슈-시 코쿠라미나<br/>                 미-쿠 이시다미나미 2초메 4-1<br/>                 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>특허법인 광장리앤코</b></p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **기체 분리막의 제조 방법 및 기체 분리막**

**(57) 요약**

본 발명의 기체 분리막의 제조 방법은, MFI 제올라이트로 이루어지는 제올라이트 미결정체 및 산화 그래핀을 순수와 혼합한 분산액을 정치하여, 상기 제올라이트 미결정체의 주위를 상기 산화 그래핀에 의해 덮는 공정과, 정치 후의 상기 분산액을 건조하여 분말화하는 공정과, 상기 분말에 대하여 가열에 의한 상기 산화 그래핀의 환원 처리를 행하는 공정과, 상기 환원 처리 후의 분말을 가압 성형하여 막상으로 하는 공정을 포함한다.

**대표도** - 도2



(52) CPC특허분류

*B01D 67/0055* (2013.01)  
*B01D 67/0083* (2013.01)  
*B01D 69/10* (2022.08)  
*B01D 69/12* (2022.08)  
*B01D 71/0211* (2022.08)  
*B01D 71/0281* (2022.08)  
*B01D 2323/21819* (2022.08)  
*B01D 2325/20* (2013.01)

(72) 발명자

**무라타 카츠유키**

일본국 8020836 후쿠오카 기타큐슈-시 코쿠라미나  
미-쿠 이시다미나미 2초메 4-1

**카네코 카츠미**

일본국 3808553 나가노 나가노-시 와카사토 4-초메  
17-1 신슈 유니버시티 패컬티 오브 엔지니어링 내

**쿠코바트 라도반**

일본국 3808553 나가노 나가노-시 와카사토 4-초메  
17-1 신슈 유니버시티 패컬티 오브 엔지니어링 내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

MF1 제올라이트로 이루어지는 제올라이트 미결정체 및 산화 그래핀을 순수(純水)와 혼합한 분산액을 정치하여, 상기 제올라이트 미결정체의 주위를 상기 산화 그래핀에 의해 덮는 공정,  
정치 후의 상기 분산액을 건조하여 분말화하는 공정,  
상기 분말에 대하여, 가열에 의한 상기 산화 그래핀의 환원 처리를 행하는 공정, 및  
상기 환원 처리 후의 분말을 가압 성형하여 막상으로 하는 공정을 포함하는, 기체 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 산화 그래핀의 환원 처리를 행하는 공정의 후이며 상기 막상으로 하는 공정의 전에, 상기 환원 처리에서의 가열 온도보다도 높은 온도에서 가열 처리를 행하고, 환원 후의 그래핀에 나노 윈도우를 형성하는 공정을 추가로 포함하는, 기체 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,  
상기 분산액은, pH 조정제에 의해 pH 3.6-11.0의 범위로 조정된 상태에서 정치하는, 기체 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,  
상기 pH 조정제는 염화 암모늄이며,  
상기 pH 조정제에 의해 상기 분산액의 pH를 3.6-4.0의 범위로 조정하는,  
기체 분리막의 제조 방법.

#### 청구항 5

MF1 제올라이트로 이루어지는 복수의 제올라이트 미결정체의 표면이 그래핀에 의해 피복됨과 함께, 상기 그래핀을 개재하여 상기 제올라이트 미결정체끼리가 결합한 시트상의 기체 분리막으로서,  
상기 표면이 상기 그래핀에 의해 피복된 상기 제올라이트 미결정체를 가압 성형하는 것에 의해, 인접하는 상기 제올라이트 미결정체의 사이가 상기 그래핀에 의해 메워져 있는, 기체 분리막.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,  
상기 그래핀은 나노 윈도우를 포함하는, 기체 분리막.

#### 청구항 7

히드록시아파타이트로 이루어지는 아파타이트 미결정체 및 산화 그래핀을 순수와 혼합한 분산액을 정치하여, 상기 아파타이트 미결정체의 주위를 상기 산화 그래핀에 의해 덮는 공정,  
정치 후의 상기 분산액을 건조하여 분말화하는 공정,

상기 분말에 대하여, 가열에 의한 상기 산화 그래핀의 환원 처리를 행하는 공정, 및  
상기 환원 처리 후의 분말을 가압 성형하여 막상으로 하는 공정을 포함하는, 기체 분리막의 제조 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 산화 그래핀의 환원 처리를 행하는 공정의 후이며 상기 막상으로 하는 공정의 전에, 상기 환원 처리에서의 가열 온도보다도 높은 온도에서 가열 처리를 행하여, 환원 후의 그래핀에 나노 윈도우를 형성하는 공정을 추가로 포함하는, 기체 분리막의 제조 방법.

**청구항 9**

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 분산액은, pH 조정제에 의해 pH 3.6-11.0의 범위로 조정된 상태에서 정치하는, 기체 분리막의 제조 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 pH 조정제는 염화 암모늄이며,  
상기 pH 조정제에 의해 상기 분산액의 pH를 6.0-9.3의 범위로 조정하는, 기체 분리막의 제조 방법.

**청구항 11**

히드록시아파타이트로 이루어지는 복수의 아파타이트 미결정체의 표면이 그래핀에 의해 피복됨과 함께, 상기 그래핀을 개재하여 상기 아파타이트 미결정체끼리가 결합한 시트상의 기체 분리막으로서,

상기 표면이 상기 그래핀에 의해 피복된 상기 아파타이트 미결정체를 가압 성형하는 것에 의해, 인접하는 상기 아파타이트 미결정체의 사이가 상기 그래핀에 의해 메워져 있는, 기체 분리막.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 그래핀은 나노 윈도우를 포함하는, 기체 분리막.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 기체 분리막의 제조 방법 및 기체 분리막에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 제올라이트 미결정을 이용한 제올라이트막의 제조 방법으로서, 특허문헌 1에는 알루미늄 등의 다공질의 지지체 위에 실리카 및 알루미늄을 출발 재료로 한 수열합성법 또는 기상법에 의해 제올라이트막을 석출시키는 방법이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 2에는, 제올라이트 미결정을 종결정으로 하여 지지체 위에 제올라이트막을 형성하는 방법이 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0003] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2003-210950호  
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2016-174996호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0004] 본 개시는 상기를 감안하여 이루어진 것이며, 기체 분리 성능이 높여진 기체 분리막의 제조 방법 및 기체 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0005] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 개시의 일 형태에 관한 기체 분리막의 제조 방법은, MFI 제올라이트로 이루어지는 제올라이트 미결정체 및 산화 그래핀을 순수(純水)와 혼합한 분산액을 정치하여, 상기 제올라이트 미결정체의 주위를 상기 산화 그래핀에 의해 덮는 공정과, 정치 후의 상기 분산액을 건조하여 분말화하는 공정과, 상기 분말에 대하여, 가열에 의한 상기 산화 그래핀의 환원 처리를 행하는 공정과, 상기 환원 처리 후의 분말을 가압 성형하여 막상으로 하는 공정을 포함한다.
- [0006] 상기의 기체 분리막의 제조 방법에 의하면, 제올라이트 미결정체 및 산화 그래핀을 포함하는 분산액을 정치하여, 제올라이트 미결정체의 주위를 산화 그래핀에 의해 덮은 후에 분말화하여 환원 처리에 의해 산화 그래핀을 환원한다. 그리고, 환원 처리 후의 분말을 가압 성형하여 막상으로 함으로써 기체 분리막이 얻어진다. 이와 같은 방법에 의해 기체 분리막을 제조함으로써, 인접하는 제올라이트 미결정체의 사이가 그래핀에 의해 적절히 메워진 기체 분리막이 얻어지기 때문에 기체 분리 성능을 높일 수 있다.
- [0007] 여기서, 상기 산화 그래핀의 환원 처리를 행하는 공정의 후이며 상기 막상으로 하는 공정의 전에 상기 환원 처리에서의 가열 온도보다도 높은 온도에서 가열 처리를 행하고, 환원 후의 그래핀에 나노 윈도우를 형성하는 공정을 추가로 포함하는 양태로 할 수 있다.
- [0008] 막상으로 하는 공정의 전에 그래핀에 나노 윈도우를 형성하는 공정을 포함함으로써, 제올라이트 미결정체의 주위를 덮는 그래핀에 나노 윈도우가 마련된다. 이것에 의해, 특히 분자 직경에 기초하는 기체의 선택성이 높아지기 때문에 분리 성능을 더욱 높일 수 있다.
- [0009] 상기 분산액은, pH 조정제에 의해 pH 3.6-11.0의 범위로 조정된 상태에서 정치하는 양태로 할 수 있다. 상기와 같이, pH 조정제에 의해 분산액의 pH를 조정함으로써, 제올라이트 미결정체의 주위를 산화 그래핀에 의한 피복량을 늘릴 수 있다.
- [0010] 상기 pH 조정제는 염화 암모늄이며, 상기 pH 조정제에 의해 상기 분산액의 pH를 3.6-4.0의 범위로 조정하는 양태로 할 수 있다.
- [0011] MFI 제올라이트로 이루어지는 복수의 제올라이트 미결정체의 표면이 그래핀에 의해 피복됨과 함께, 상기 그래핀을 개재하여 상기 제올라이트 미결정체끼리가 결합한 시트상의 기체 분리막이며, 상기 표면이 상기 그래핀에 의해 피복된 상기 제올라이트 미결정체를 가압 성형하는 것에 의해, 인접하는 상기 제올라이트 미결정체의 사이가 상기 그래핀에 의해 메워져 있다.
- [0012] 상기의 기체 분리막에서는, 그래핀에 의해 피복된 제올라이트 미결정체가 가압 성형에 의해 인접하는 상기 제올라이트 미결정체의 사이가 그래핀에 의해 메워진 막으로 되어 있다. 상기의 기체 분리막에서는, 인접하는 제올라이트 미결정체의 사이가 그래핀에 의해 적절히 메워져 있기 때문에 기체 분리 성능을 높일 수 있다.
- [0013] 상기 그래핀은 나노 윈도우를 포함하는 양태로 할 수 있다. 그래핀에 나노 윈도우가 형성되어 있는 것에 의해, 특히 분자 직경에 기초하는 기체의 선택성이 높아지기 때문에 분리 성능을 더욱 높일 수 있다.
- [0014] 또한, 본 개시의 다른 형태에 관한 기체 분리막의 제조 방법은, 허드록시아파타이트로 이루어지는 아파타이트 미결정체 및 산화 그래핀을 순수와 혼합한 분산액을 정치하여, 상기 아파타이트 미결정체의 주위를 상기 산화 그래핀에 의해 덮는 공정과, 정치 후의 상기 분산액을 건조하여 분말화하는 공정과, 상기 분말에 대하여, 가열에 의한 상기 산화 그래핀의 환원 처리를 행하는 공정과, 상기 환원 처리 후의 분말을 가압 성형하여 막상으로 하는 공정을 포함한다.

- [0015] 상기의 기체 분리막의 제조 방법에 의하면, 아파타이트 미결정체 및 산화 그래핀을 포함하는 분산액을 정치하여, 아파타이트 미결정체의 주위를 산화 그래핀에 의해 덮은 후에 분말화하여 환원 처리에 의해 산화 그래핀을 환원한다. 그리고, 환원 처리 후의 분말을 가압 성형하여 막상으로 함으로써 기체 분리막이 얻어진다. 이와 같은 방법에 의해 기체 분리막을 제조함으로써, 인접하는 아파타이트 미결정체의 사이가 그래핀에 의해 적절히 메워진 기체 분리막이 얻어지기 때문에 기체 분리 성능을 높일 수 있다.
- [0016] 여기서, 상기 산화 그래핀의 환원 처리를 행하는 공정의 후이며 상기 막상으로 하는 공정의 전에, 상기 환원 처리에서의 가열 온도보다도 높은 온도에서 가열 처리를 행하고, 환원 후의 그래핀에 나노 윈도우를 형성하는 공정을 더욱 포함하는 양태로 할 수 있다.
- [0017] 막상으로 하는 공정의 전에, 그래핀에 나노 윈도우를 형성하는 공정을 포함함으로써, 아파타이트 미결정체의 주위를 덮는 그래핀에 나노 윈도우가 마련된다. 이것에 의해, 특히 분자 직경에 기초하는 기체의 선택성이 높아지기 때문에 분리 성능을 더욱 높일 수 있다.
- [0018] 상기 분산액은, pH 조정제에 의해 pH 3.6-11.0의 범위로 조정된 상태에서 정치하는 양태로 할 수 있다. 상기과 같이, pH 조정제에 의해 분산액의 pH를 조정함으로써, 아파타이트 미결정체의 주위를 산화 그래핀에 의한 피복량을 늘릴 수 있다.
- [0019] 상기 pH 조정제는, 염화 암모늄이며, 상기 pH 조정제에 의해 상기 분산액의 pH를 6.0-9.3의 범위로 조정하는 양태로 할 수 있다.
- [0020] 히드록시아파타이트로 이루어지는 복수의 아파타이트 미결정체의 표면이 그래핀에 의해 피복됨과 함께, 상기 그래핀을 개재하여 상기 아파타이트 미결정체끼리가 결합한 시트상의 기체 분리막이며, 상기 표면이 상기 그래핀에 의해 피복된 상기 아파타이트 미결정체를 가압 성형하는 것에 의해, 인접하는 상기 아파타이트 미결정체의 사이가 상기 그래핀에 의해 메워져 있다.
- [0021] 상기의 기체 분리막에서는, 그래핀에 의해 피복된 아파타이트 미결정체가 가압 성형에 의해 인접하는 상기 아파타이트 미결정체의 사이가 그래핀에 의해 메워진 막으로 되어 있다. 상기의 기체 분리막에서는, 인접하는 아파타이트 미결정체의 사이가 그래핀에 의해 적절히 메워져 있기 때문에 기체 분리 성능을 높일 수 있다.
- [0022] 상기 그래핀은 나노 윈도우를 포함하는 양태로 할 수 있다. 그래핀에 나노 윈도우가 형성되어 있는 것에 의해, 특히 분자 직경에 기초하는 기체의 선택성이 높아지기 때문에 분리 성능을 더욱 높일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0023] 본 개시에 따르면, 기체 분리 성능이 높아진 기체 분리막의 제조 방법 및 기체 분리막이 제공된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0024] 도 1은, 본 개시의 일 형태에 관한 기체 분리막의 구조를 모식적으로 설명하는 도이다.
- 도 2는, 본 개시의 일 형태에 관한 기체 분리막의 제조 방법을 설명하는 도이다.
- 도 3은, 기체 분리막(제올라이트 분리막)의 제조 방법에서의 pH와 그래핀의 피복량과의 관계를 나타내는 도이다.
- 도 4는, 기체 분리막(제올라이트 분리막)의 SEM 화상이다.
- 도 5의 (a) 및 도 5의 (b)는, 기체 분리막(제올라이트 분리막)에 관한 질소 흡착 등온선을 나타내는 도이다.
- 도 6은, 기체 분리막(제올라이트 분리막)에 관한 실시예 및 비교예의 분말 시료의 TG 곡선을 나타내는 도이다.
- 도 7은, 기체 분리 성능을 평가할 때에 이용한 장치를 설명하는 도이다.
- 도 8은, 투과성의 측정 결과를 설명하는 도이다.
- 도 9는, 기체 분리 성능의 평가 결과를 나타내는 도이다.
- 도 10은, 기체 분리막(제올라이트 분리막)에 관한 가스 투과성의 평가 결과를 나타내는 도이다.
- 도 11은, 기체 분리막(아파타이트 분리막)의 SEM 화상이다.

도 12의 (a) 및 도 12의 (b)는, 기체 분리막(아과타이트 분리막)에 관한 질소 흡착 등온선을 나타내는 도이다.  
 도 13은, 기체 분리막(아과타이트 분리막)에 관한 가스 투과성의 평가 결과를 나타내는 도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0025] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 개시에 관한 실시형태를 상세하게 설명한다. 또한, 도면의 설명에서는 동일 요소에는 동일 부호를 붙이고, 중복하는 설명을 생략한다.
- [0026] <제1 실시형태: 제올라이트 분리막>
- [0027] (제올라이트 분리막)
- [0028] 제1 실시형태로서 제올라이트 분리막에 대하여 설명한다. 일 실시형태에 따른 제올라이트 분리막은, 제올라이트의 결정의 미소한 세공(細孔) 구조를 이용하여 복수 종류의 기체를 분리하는 기능을 가진 기체 분리막이다. 분리하는 대상이 되는 기체의 종류는 한정되지 않지만, 일례로서 본 실시형태에서 설명하는 제올라이트 분리막은, 수소와 메탄 혹은 수소와 일산화탄소와의 분리에 이용될 수 있다. 그 외의 용도로서 수소와 산소와의 분리, 이산화탄소와 질소, 메탄과 질소와의 분리 등에 이용할 수도 있다. 제올라이트 분리막은 제올라이트 미결정체의 표면에 그래핀을 피복함으로써, 그래핀을 개재하여 제올라이트 미결정이 결합한 시트상의 막으로 되어 있다.
- [0029] 도 1은, 제올라이트 분리막의 구조를 설명하는 도이다. 기체 분리막(1)은, 제올라이트 미결정체(10)와 그래핀(20)을 포함하여 구성된다. 또한, 기체 분리막(1)은 지지체(30) 등에 의해 지지한 상태로 사용될 수 있다.
- [0030] 기체 분리막(1)은, 예컨대 두께가 10 $\mu$ m~50 $\mu$ m 정도의 시트상의 막이다. 또한, 주면(主面)의 크기(직경)는, 예컨대 500 $\mu$ m~13mm 정도로 할 수 있다. 기체 분리막(1)은, 주성분이 복수의 제올라이트 미결정체(10)이며, 그의 주변을 덮도록 복수의 그래핀(20)이 배치하는 구조로 된다. 기체 분리막(1)의 주면의 형상은 특별히 한정되지 않고, 예컨대 사각형 등의 다각형 형상, 원형상 등으로 할 수 있다.
- [0031] 제올라이트 미결정체(10)는 MFI 제올라이트의 결정이다. 제올라이트는 골격 구조가 상이한 다수의 제올라이트가 알려져 있다. 본 실시형태에서 설명하는 제올라이트 분리막에 이용되는 것은 MFI 제올라이트(ZSM-5)이며, 단위 격자의 화학식이  $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < n < 27$ )이다. 또한, MFI 제올라이트의 골격 구조는, 국제 제올라이트 학회에 의해 규정되어 있다. MFI 제올라이트는 입자 직경 수  $\mu$ m 정도의 크기의 것까지 합성이 가능하지만, 본 실시형태에서 이용되는 제올라이트 미결정체(10)의 크기(입자 직경)는 50nm~150nm의 범위로 된다. 또한, 기체 분리막(1)에서는 제올라이트 미결정체(10)는 대략 구형상으로 되어 있지만, 도 1에서는 모식적으로 다각형상(육각형상)으로 나타내고 있다.
- [0032] 또한, 제올라이트 미결정체(10)는 그의 표면에 구조에서 유래하는 세공을 다수 포함하고 있다. 제올라이트 미결정체(10)에서의 세공은 그의 직경이 0.54nm~0.56nm로 되어 있다. 일례로서 결정의 입자 직경이 100nm 이하이며, 세공 직경이 0.55nm 정도의 MFI 제올라이트(미츠비시 케미칼사 제조 MFI 제올라이트)를 제올라이트 미결정체(10)로서 이용할 수 있다.
- [0033] 그래핀(20)은 인접하는 제올라이트 미결정체(10) 사이를 접촉하도록 마련된다. 또한, 그래핀(20)은 제올라이트 미결정체(10)의 주위를 덮는다. 단, '제올라이트 미결정체(10)의 주위를 덮는다'란, 제올라이트 미결정체(10)의 전면(全面)이 그래핀(20)으로 덮이는 것을 말하는 것이 아니라, 그의 일부에서는 제올라이트 미결정체(10)가 노출하고 있어도 된다. 그래핀(20)은 탄소 원자가 벤젠환상으로 강고하게 결합한 단원자의 두께를 갖는 시트상의 물질이다.
- [0034] 도 1에 나타내는 바와 같이, 기체 분리막(1)에서는 복수의 제올라이트 미결정체(10) 각각에 대하여 복수의 그래핀(20)에 의해 피복되면서, 또한, 그래핀(20)을 개재하여 인접하는 제올라이트 미결정체(10)와 결합되어 있다. 따라서, 예컨대 하나의 그래핀(20)의 한 쌍의 주면의 양쪽에 제올라이트 미결정체(10)가 존재하는 경우도 있다. 또한, 그래핀(20)은 인접하는 제올라이트 미결정체(10)끼리의 사이를 매우도록 배치된다. 따라서, 평면에서 인접하는 제올라이트 미결정체(10)의 사이를 관통하는 바와 같은 세공은 형성되지 않고, 인접하는 제올라이트 미결정체(10)의 사이에는 그래핀(20)이 마련된 상태로 된다.
- [0035] 또한, 그래핀(20)의 크기(시트상의 구조체의 주면의 크기)는 제올라이트 미결정체(10)의 입자 직경보다도 작고, 예컨대 5nm~50nm의 범위로 된다. 따라서, 제올라이트 미결정체(10)는 그의 표면을 복수의 그래핀(20)이 덮고 있다. 그래핀(20)은 단층으로 제올라이트 미결정체(10)를 덮고 있어도 되고, 복수의 그래핀(20)이 겹친 상태(다층 상태)로 제올라이트 미결정체(10)를 덮고 있어도 된다. 또한, 도 1에서는 그래핀(20)이 다층이 되는 구조에 대

해서는 나타내지 않고, 복수의 그래핀(20)이 단층으로 제올라이트 미결정체(10)를 덮고 있는 상태를 모식적으로 나타내고 있다.

- [0036] 그래핀(20)에는, 나노 윈도우(구멍 직경이 0.3nm~1.5nm 정도의 세공)가 다수 형성된다. 이 나노 윈도우가 마련됨으로써, 기체 분리 성능 중 특히 선택성이 더욱 높아진다.
- [0037] 기체 분리막(1)에서는 제올라이트 미결정체(10)와 그래핀(20)과의 질량비는 예컨대 6:100~20:100 정도로 된다. 제올라이트 미결정체(10)와 그래핀(20)과의 질량비는 열중량 분석에 의해 구할 수 있다. 예컨대, 공기 중에서의 열중량 분석에 의해 얻어지는 TG 곡선에서는 질량 감소의 비율을 확인할 수 있다. 이 결과로부터, 기체 분리막(1)에서의 제올라이트 미결정체(10)와 그래핀(20)과의 질량비를 구할 수 있다.
- [0038] 상기의 기체 분리막(1)은 단체로도 사용할 수 있지만, 일례로서 지지체(30)에 의해 지지한 상태로 사용될 수 있다. 지지체(30)는 기체 분리막(1)을 지지 가능하며, 또한, 제올라이트 미결정체(10)가 포함하는 세공의 구멍 직경보다도 충분히 큰 개구를 갖고 있으면 특별히 한정되지 않는다. 지지체(30)는 예컨대 기체 분리막(1)의 외주(外周)를 지지하는 프레임재 등이어도 된다.
- [0039] (제올라이트 분리막의 제조 방법)
- [0040] 제올라이트 분리막은 개략 제올라이트 미결정체의 표면을 산화 그래핀으로 피복한 후, 이들을 상호로 결합시켜 형성된다. 이로 인하여, 제올라이트 분리막의 제조 방법은, 도 2에 나타내는 바와 같이, 제올라이트 미결정체와 산화 그래핀을 포함하는 분산액을 제작하는 공정(스텝 S01)과, 분산액을 소정의 pH로 조정하여 소정 시간 방치하는 공정(스텝 S02)과, 동결 건조를 행하는 공정(스텝 S03)과, 가열하여 환원 처리를 행하는 공정(스텝 S04)과, 나노 윈도우의 제작을 행하는 공정(스텝 S05)과, 가압 성형을 행하는 공정(스텝 S06)을 포함한다.
- [0041] 스텝 S01에서는, 제올라이트 미결정체와 산화 그래핀을 순수 중에서 혼합하여 분산액을 제작한다. 제올라이트 미결정체로서는, 상술한 바와 같이 입자 직경이 50nm~150nm의 범위이며, 세공 직경이 0.54nm~0.56nm의 MFI 제올라이트가 이용된다.
- [0042] 또한, 산화 그래핀은 제올라이트 미결정체끼리를 결합시키는 것을 목적으로 하여 이용된다. 산화 그래핀은 그래핀을 산화한 구조를 갖고, 히드록시기, 카복시기, 및 에폭시기 등을 포함한다. 제올라이트 분리막의 제조에 이용되는 산화 그래핀으로서, 예컨대 적층되는 층의 수가 5층 이하이며, 입자 직경이 5nm~50nm 정도의 것이 사용된다. 산화 그래핀이 단층으로 분리되어 있거나, 또는 적층수가 작은 경우, 제올라이트 미결정체의 피복 및 제올라이트 미결정체끼리의 결합을 적절히 행할 수 있다. 또한, 분산액에 투입할 때의 산화 그래핀의 성상은 특별히 한정되지 않는다.
- [0043] 제올라이트 미결정체 및 산화 그래핀의 분산액은 제올라이트 미결정체와 산화 그래핀을 순수에 혼합함으로써 제작할 수 있다. 제올라이트 미결정체 및 산화 그래핀과 순수와의 혼합량은, 예컨대 순수 10ml에 대하여 제올라이트 미결정체를 10mg~20mg 정도로 할 수 있고, 산화 그래핀을 0.6mg~4.0mg 정도로 할 수 있다. 또한, 제올라이트 미결정체와 산화 그래핀과의 혼합비는, 예컨대 질량비로서 6:100~20:100 정도로 할 수 있다.
- [0044] 스텝 S02에서는, 제올라이트 미결정체 및 산화 그래핀의 분산액의 pH를 조정한다. 이것에 의해, 분산액 중에서 제올라이트 미결정체와 산화 그래핀과의 정전 상호 작용이 촉진된다. 이 결과, 제올라이트 미결정체의 표면이 산화 그래핀에 의해 피복된 상태가 형성된다. 산화 그래핀의 표면 전하 밀도를 조사한 결과에 의하면, pH2~10 정도의 범위에서는 표면 전하 밀도가 거의 변화하지 않는다. 한편, 제올라이트 미결정체는 pH가 변화하면 표면 전하 밀도가 변화하기 때문에, 분산액의 pH를 조정함으로써 제올라이트 미결정체와 산화 그래핀과의 사이의 이온 강도를 변화시킬 수 있다.
- [0045] 분산액의 pH 조정을 위하여 첨가하는 pH 조정제의 종류에 따라, 분산액의 조정 목표가 되는 pH는 상이하다. 예컨대, 염화 암모늄 등의 염류에 의해 pH를 조정하는 경우에는 조정 목표가 되는 pH는 3.6~4.0 정도로 된다.
- [0046] 또한, 상기의 pH의 조정에 이용되는 염류로서는, 염화 암모늄 외에, 탄산수소 암모늄, 질산 암모늄 등이 이용된다. 한편, 암모니아수 등의 약염기에 의해 pH를 조정하는 경우에는, 조정 목표가 되는 pH는 3.6~11.0 정도로 된다. pH의 조정에 이용되는 약염기로서는, 암모늄수 외에, 수산화 테트라메틸암모늄 등이 이용된다.
- [0047] pH 조정제를 이용하여 분산액의 pH를 상기의 범위의 pH로 하고, 또한 수 시간~수십 시간 정치함으로써, 제올라이트 미결정체와 산화 그래핀과의 정전 상호 작용에 의해 제올라이트 미결정체의 주위가 산화 그래핀에 의해 덮인다. 소정의 pH로 조정된 분산액은 소정 시간 정치함으로써, 분산액 중에서의 제올라이트 미결정체와 산화 그래핀과의 상호 작용이 진행된다. 정치 시간은 분산액 중에서의 상호 작용이 충분히 진행 가능한 조건이면 특별

히 한정되지 않지만, 일례로서 염화 암모늄에 의해 pH 4.6으로 조정된 분산액을 24시간 정치함으로써, 분산액 중의 제올라이트 미결정체와 산화 그래핀과의 상호 작용이 충분히 진행되는 것이 확인되어 있다. 상호 작용이 충분히 진행되고 있는지 여부는, 예컨대 제올라이트 입자를 포함하는 콜로이드 분산계의 상과, 이들을 포함하지 않는 수용액의 상으로 분리함으로써 확인을 할 수 있다.

[0048] 또한, 먼저 pH 조정을 행한 액체에 대하여 제올라이트 미결정체 및 산화 그래핀을 혼합함으로써 pH 조정이 이루어진 분산액을 형성하여도 된다. 즉, 스텝 S01과 스텝 S02를 동시에 행하는 것으로 하여도 된다. 예컨대, 0.05M의 염화 암모늄 수용액을 제작하고, 이 수용액에 대하여 제올라이트 미결정체 9.2mg과 산화 그래핀 0.8mg을 혼합하면, pH 4.6으로 조정된 분산액을 얻을 수 있다. 이와 같은 순서에 의해 pH 조정이 행하여진 분산액을 제작하여도 된다.

[0049] 스텝 S03에서는, 상기의 분산액을 건조함으로써 산화 그래핀이 피복된 제올라이트 미결정체의 분말을 제작한다. 일례로서 분산액을 진공 동결 건조기에서 온도 -40℃~30℃(233K~243K), 압력 5Pa~20Pa의 조건으로 건조시킴으로써, 분산액 중의 수분이 제거되어 산화 그래핀이 피복된 제올라이트 미결정체의 분말을 얻을 수 있다. 또한, 진공 동결 건조 대신에, 가열 건조에 의해 산화 그래핀이 피복된 제올라이트 미결정체의 분말을 얻어도 된다.

[0050] 스텝 S04에서는, 산화 그래핀이 피복된 제올라이트 미결정체의 분말에 대하여 가열 처리를 행한다. 이것에 의해, 제올라이트 미결정체를 덮는 산화 그래핀의 환원(열환원)이 행하여진다.

[0051] 가열 처리는, 예컨대 220℃~300℃(493K~573K)의 온도 범위에서 10분~6시간 정도 행하여진다. 가열 온도 및 가열 시간에 관한 상한은 없지만, 상술하는 조건으로 가열을 행함으로써 산화 그래핀의 환원을 충분히 행할 수 있다. 가열 처리 시의 분위기로서는 예컨대 아르곤 분위기로 할 수 있다. 일례로서 산화 그래핀이 피복된 제올라이트 미결정체의 질량이 20mg 정도인 경우에, 아르곤 분위기의 가열로에서 1K/min의 승온 속도로 573K까지 가열하여 30분간 온도를 유지한 후에, 333K 이하까지 냉각함으로써 산화 그래핀이 환원된다. 상기의 조건으로 가열 처리를 행함으로써 제올라이트 미결정체의 주위의 산화 그래핀이 그래핀으로 환원된다. 이것에 의해, 제올라이트 미결정체의 주위가 그래핀에 덮인 상태가 된다. 또한, 산화 그래핀이 완전하게 환원되어 있음으로써 기체 분리막으로서의 성능을 충분히 발휘할 수 있다.

[0052] 열환원 처리가 어느 정도 진행되는 것에 의해 제올라이트 미결정체와 그래핀과의 밀착도가 높아진다. 이로 인하여, 후술하는 분리막의 형성을 행한 후의 분리막을 안정적으로 형성할 수 있다.

[0053] 스텝 S05에서는, 환원 후의 그래핀에 대하여 더욱 가열 처리를 행함으로써, 그래핀에 대하여 나노 윈도우(구멍 직경이 0.3nm~1.5nm 정도의 세공)를 형성한다.

[0054] 나노 윈도우의 형성을 위한 가열 처리는, 예컨대 200℃~600℃(473K~873K)의 온도 범위에서 5분~50시간 정도 행하여진다. 가열 처리 시의 분위기로서는 예컨대 대기로 할 수 있다. 일례로서 그래핀이 피복된 제올라이트 미결정체의 질량이 20mg 정도인 경우에, 대기 분위기의 가열로에서 1K/min의 승온 속도로 623K까지 가열하여 10분간 온도를 유지한 후에 333K 이하까지 냉각함으로써, 그래핀에 대하여 세공을 형성할 수 있다. 또한, 가열 온도를 크게 할수록 나노 윈도우의 구멍 직경을 크게 할 수 있다.

[0055] 스텝 S06에서는, 나노 윈도우가 제작에 관한 처리가 행하여진 후의 제올라이트 미결정체와 그래핀과의 혼합물을 가압 성형함으로써 제올라이트 분리막을 형성한다. 여기까지의 단계에서, 제올라이트 미결정체는 그래핀에 덮인 상태가 되어 있지만, 그래핀끼리의 결합을 촉진함으로써, 제올라이트 미결정체끼리가 그래핀을 개재하여 근접 배치한 상태의 분리막을 형성한다. 구체적인 순서로서는, 압축 성형에 의해 5MPa~40MPa의 압력을 가하여 막상으로 성형을 행한다. 막상의 형성 시에는 예컨대 정제 성형기를 이용할 수 있다. 이것에 의해, 제올라이트 분리막을 얻을 수 있다. 가압 시의 압력을 5MPa 이상으로 함으로써 시트상의 분리막의 형성이 행하여진다. 한편, 압력을 40MPa 이하로 함으로써 가압에 수반하는 제올라이트 미결정체의 세공의 파손(세공의 무너짐)을 방지할 수 있다. 또한, 가압 성형 시의 압력은, 예컨대 10MPa~20MPa로 한 경우 막으로서의 강도가 높아지고, 또한 제올라이트 미결정체의 세공의 파손이 억제된 분리막을 얻을 수 있다.

[0056] 상기의 가압 성형의 공정을 거침으로써, 제올라이트 미결정체의 주위를 덮는 그래핀끼리가 강고하게 결합한 제올라이트 분리막을 얻을 수 있다.

[0057] 상기의 순서로 얻어진 제올라이트 분리막은, 예컨대 도 1에 나타내는 지지체(30) 등으로 지지함으로써 강성이 높여진 기체 분리막으로서 사용할 수 있다.

[0058] (제올라이트 분리막의 특성)

- [0059] 본 실시형태에서 설명한 기체 분리막(1)은, 제올라이트 미결정체(10)에 마련된 다수의 세공(11)을 이용하여 분자의 크기가 상이한 혼합 가스를 분리할 수 있다. 구체적으로는, 분자 직경이 작은 분자는 제올라이트 미결정체(10)의 세공을 통과할 수 있기 때문에 기체 분리막(1)을 통과할 수 있다. 한편, 분자 직경이 큰 분자는 제올라이트 미결정체(10)의 세공을 통과할 수 있기 때문에 기체 분리막(1)을 통과할 수 없다. 기체 분리막(1)에서는, 이와 같은 혼합 가스를 구성하는 분자의 분자 직경의 차를 이용하여 혼합 가스의 분리를 정밀도 좋게 행할 수 있다. 또한, 기체 분리막(1)의 세공 직경을 조정하면 제올라이트 분리막에서의 분리의 대상이 되는 가스를 선택할 수 있다.
- [0060] 특히, 본 실시형태에서 설명한 기체 분리막(1)은 메탄과 수소와의 분리에 이용할 수 있다. 기체 분리막(1)에 대하여 메탄과 수소와의 혼합 가스를 통과시킨 경우, 수소는 기체 분리막(1)을 통과하는 한편, 메탄은 기체 분리막(1)을 통과하지 않기 때문에 기체 분리막(1)을 이용함으로써 메탄과 수소와의 분리를 적합하게 행할 수 있다. 또한, 기체 분리막(1)에서는 기체의 분리의 속도가 종래의 기체 분리막보다 빠르다는 특징도 갖는다.
- [0061] 상기와 같이, 본 실시형태에 따른 기체 분리막의 제조 방법은, MFI 제올라이트로 이루어지는 제올라이트 미결정체 및 산화 그래핀을 순수와 혼합한 분산액을 정치하여, 제올라이트 미결정체의 주위를 산화 그래핀에 의해 덮는 공정과, 정치 후의 분산액을 건조하여 분말화하는 공정과, 분말에 대하여 가열에 의한 산화 그래핀의 환원 처리를 행하는 공정과, 환원 처리 후의 분말을 가압 성형하여 막상으로 하는 공정을 포함한다. 상기의 기체 분리막의 제조 방법으로 기체 분리막을 제조함으로써, 인접하는 제올라이트 미결정체의 사이가 그래핀에 의해 적절히 메워진 기체 분리막이 얻어지기 때문에 기체 분리 성능을 높일 수 있다.
- [0062] 또한, 산화 그래핀의 환원 처리를 행하는 공정의 후이며 막상으로 하는 공정의 전에, 환원 처리에서의 가열 온도보다도 높은 온도에서 가열 처리를 행하고, 환원 후의 그래핀에 나노 원도우를 형성하는 공정을 추가로 포함하는 경우, 제올라이트 미결정체의 주위를 덮는 그래핀에 나노 원도우가 마련된다. 이것에 의해, 특히 분자 직경에 기초하는 기체의 선택성이 높아지기 때문에 분리 성능을 더욱 높일 수 있다.
- [0063] 분산액은 pH 조정제에 의해 pH 3.6-11의 범위로 조정된 상태에서 정치하는 양태로 할 수 있다. 상기와 같이, pH 조정제에 의해 분산액의 pH를 조정함으로써, 제올라이트 미결정체의 주위를 산화 그래핀에 의한 피복량을 늘릴 수 있다. 특히, pH 조정제는 염화 암모늄이며, pH 조정제에 의해 분산액의 pH를 3.6-4의 범위로 조정하는 양태로 할 수 있다.
- [0064] MFI 제올라이트로 이루어지는 복수의 제올라이트 미결정체의 표면이 그래핀에 의해 피복됨과 함께, 그래핀을 개재하여 제올라이트 미결정체끼리가 결합한 시트상의 기체 분리막이며, 표면이 그래핀에 의해 피복된 제올라이트 미결정체를 가압 성형하는 것에 의해, 인접하는 제올라이트 미결정체의 사이가 그래핀에 의해 메워져 있다.
- [0065] 상기의 기체 분리막에서는, 그래핀에 의해 피복된 제올라이트 미결정체가, 가압 성형에 의해 인접하는 제올라이트 미결정체의 사이가 그래핀에 의해 메워진 막으로 되어 있다. 상기의 기체 분리막에서는, 인접하는 제올라이트 미결정체의 사이가 그래핀에 의해 적절히 메워져 있기 때문에 기체 분리 성능을 높일 수 있다.
- [0066] 그래핀은 나노 원도우를 포함하는 양태로 할 수 있다. 그래핀에 나노 원도우가 형성되어 있는 것에 의해, 특히 분자 직경에 기초하는 기체의 선택성이 높아지기 때문에 분리 성능을 더욱 높일 수 있다.
- [0067] 이상, 몇개의 실시형태에 대하여 설명하였지만, 본 개시는 상기 실시형태로 아무런 한정되는 것은 아니다. 또한, 상술한 실시형태에 대한 설명 내용은, 서로 적용할 수 있다.
- [0068] <제2 실시형태: 아파타이트 분리막>
- [0069] (아파타이트 분리막)
- [0070] 제2 실시형태에 따른 기체 분리막으로서 제올라이트 미결정체를 아파타이트 미결정체로 변경한 아파타이트 분리막에 대하여 설명한다. 제2 실시형태에 따른 아파타이트 분리막에 이용되는 아파타이트 미결정체는, 제올라이트 미결정체와 비교하면 미소한 세공 구조를 갖고 있지 않은 점에서 상위하다. 그러나, 아파타이트 분리막에 대해서도 아파타이트 미결정체의 표면을 그래핀에 의해 피복함으로써, 제올라이트 분리막과 마찬가지로의 기체 분리 성능을 얻을 수 있다. 즉, 본 실시형태에서 설명하는 아파타이트 분리막에 대해서도, 수소와 메탄 혹은 수소와 일산화탄소와의 분리, 수소와 산소와의 분리, 이산화탄소와 질소와의 분리, 메탄과 질소와의 분리 등에 이용할 수도 있다. 아파타이트 분리막에 대해서도, 도 1에 나타내는 제올라이트 분리막의 구조와 마찬가지로의 구조를 갖는다. 단, 상술한 바와 같이 아파타이트 미결정체는 세공을 갖고 있지 않기 때문에, 그 점은 제올라이트 분리막과는 상이한 부분이다.

- [0071] 또한, 제2 실시형태에서는, 아파타이트 분리막이 제올라이트 분리막과 상이한 점에 대하여 설명하지만, 아파타이트 분리막에 대하여 설명을 기재하고 있지 않는 부분에 대해서는 제올라이트 분리막과 마찬가지로이다.
- [0072] 아파타이트 분리막에 이용되는 아파타이트 미결정체는, 히드록시아파타이트의 결정이다. 화학식이  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 이다. 또한, 히드록시아파타이트는 육방정계의 구조를 갖고 있다. 본 실시형태에서 이용되는 아파타이트 미결정체의 크기(입자 직경)는  $2\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 의 범위로 된다. 또한, 기체 분리막(1)에서는 히드록시아파타이트 미결정체는 그의 외형이 판상으로 되어 있다.
- [0073] 아파타이트 분리막에서도, 도 1에 나타내는 기체 분리막(1)과 마찬가지로, 복수의 아파타이트 미결정체(도 1에 나타내는 제올라이트 미결정체(10)에 대응) 각각에 대하여 복수의 그래핀(20)에 의해 피복되면서, 또한, 그래핀(20)을 개재하여 인접하는 아파타이트 미결정체와 결합되어 있다. 그 결과, 제1 실시형태에 따른 제올라이트 분리막과 마찬가지로의 형상을 갖고 있다.
- [0074] 또한, 그래핀(20)에, 나노 윈도우(구멍 직경이  $0.3\text{nm}\sim 1.5\text{nm}$  정도의 세공)가 다수 형성되는 점도 마찬가지이다.
- [0075] 또한, 아파타이트 분리막에서는, 아파타이트 미결정체와 그래핀과의 질량비는 예컨대 4:100~20:100 정도로 된다.
- [0076] (아파타이트 분리막의 제조 방법)
- [0077] 아파타이트분 분리막은, 개략 아파타이트분 미결정체의 표면을 산화 그래핀으로 피복한 후, 이들을 상호로 결합시켜 형성된다. 이 점은 제올라이트 분리막과 마찬가지이다. 이로 인하여, 아파타이트 분리막의 제조 방법은 제 1 실시형태에서 설명한 제올라이트 분리막의 제조 방법과 마찬가지이다. 제올라이트 분리막의 제조 방법은 도 2에 나타낸 바와 같으며, 제올라이트 미결정체와 산화 그래핀을 포함하는 분산액을 제작하는 공정(스텝 S01)과, 분산액을 소정의 pH로 조정하고 소정 시간 방치하는 공정(스텝 S02)과, 동결 건조를 행하는 공정(스텝 S03)과, 가열하여 환원 처리를 행하는 공정(스텝 S04)과, 나노 윈도우의 제작을 행하는 공정(스텝 S05)과, 가압 성형을 행하는 공정(스텝 S06)을 포함한다. 각 스텝에서 사용하는 제올라이트 미결정체를 아파타이트 미결정체로 변경하는 것에 의해, 아파타이트 분리막의 제조 방법을 얻을 수 있다.
- [0078] 또한, 스텝 S01에서 이용되는 아파타이트 미결정체로서는, 상술한 바와 같이 입자 직경이  $2\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 의 범위인 히드록시아파타이트가 이용된다. 또한, 분산액을 소정의 pH로 조정하고 소정 시간 방치하는 공정(스텝 S02)에서는, 아파타이트 미결정체와 산화 그래핀을 순수 중에서 혼합하여 제작된 분산액의 pH가 9.3 정도가 되어, 제올라이트 미결정체와 산화 그래핀과의 분산액과는 상이하다. 이로 인하여, 예컨대 염화 암모늄 등의 염류에 의해 pH를 조정하는 경우에는, 조정 목표가 되는 pH는 6.0~9.3 정도로 된다.
- [0079] 상기의 제2 실시형태에 따른 기체 분리막에서는 그래핀에 의해 피복된 아파타이트 미결정체가 가압 성형된 결과, 인접하는 아파타이트 미결정체의 사이가 그래핀에 의해 메워진 막으로 되어 있다. 상기의 기체 분리막에서는, 인접하는 아파타이트 미결정체의 사이가 그래핀에 의해 적절히 메워져 있기 때문에 기체 분리 성능을 높일 수 있다.
- [0080] 그래핀은 나노 윈도우를 포함하는 양태로 할 수 있다. 그래핀에 나노 윈도우가 형성되어 있는 것에 의해, 특히 분자 직경에 기초하는 기체의 선택성이 높아지기 때문에 분리 성능을 더욱 높일 수 있다.
- [0081] 이상, 몇개의 실시형태에 대하여 설명하였지만, 본 개시는 상기 실시형태로 아무런 한정되는 것은 아니다. 또한, 상술한 실시형태에 대한 설명 내용은 서로 적용할 수 있다.
- [0082] 실시에
- [0083] 이하, 실시에 및 비교예를 참조하여 본 개시의 내용을 보다 상세하게 설명한다. 단, 본 개시는 하기의 실시에로 한정되는 것은 아니다.
- [0084] 1. 제올라이트 분리막
- [0085] (pH 조정에 관한 검토)
- [0086] 본 실시형태에서 설명하는 기체 분리막의 제조 방법에서는, 상기와 같이, 분산액에 대하여 pH 조정을 행한 후에 이것을 정치함으로써, 제올라이트 미결정체(10)의 주위가 산화 그래핀에 의해 덮인다. 이 때의 pH와 산화 그래핀의 피복량(중량)과의 관계를 검토하였다. 그 결과를 도 3에 나타낸다.
- [0087] 순수 10mL에 산화 그래핀(신수 대학 제조 험머(Hummer)법 산화 그래핀) 2.0mg과 MFI 제올라이트 미결정체(미츠

비시 케미컬사 제조, 입자 직경 100nm, 세공 직경 0.55nm) 20mg을 분산시킨 분산액을 준비하고, 염화 암모늄 수용액(농도 1M)을 이용하여 도 3에 나타내는 각 pH(pH 3.40, pH 3.45, pH 3.50, pH 3.55, pH 3.60, pH 3.65, pH 3.70, pH 3.75, pH 3.80, pH 3.85, pH 3.90, pH 3.95, pH 4.00)의 용액을 조제하였다. 이들 각 용액을 25℃에서 24시간 정치 후, 2상으로 분리된 아래층의 용액을 마이크로피펫으로 회수하여 증발 건조시켰다. 이와 같이 하여 얻어진 분말에 대하여 공기 중에서의 열중량 분석을 행하여 TG 곡선을 작성하였다. 얻어진 TG 곡선 중 750~800K에서의 중량의 감소 비율이 그래핀의 중량이라고 상정하고, 그래핀의 비율(질량%)을 추정하였다.

[0088] 도 3에서는, 분산액(조제 용액)의 pH를 횡축으로 하고, 중축을 그래파이트의 피복 비율(건조 분말에 포함되는 그래파이트의 분량: 질량%)을 종축으로 하고 있다.

[0089] (실시에 1)

[0090] 0.05M의 염화 암모늄 수용액 10mL에 산화 그래핀(신슈 대학 제조 험머법 산화 그래핀) 1.6mg과 MFI 제올라이트 미결정체(미츠비시 케미컬사 제조, 입자 직경 100nm, 세공 직경 0.55nm) 18.4mg을 분산시킨 분산액을 준비하였다. 이 때의 분산액의 pH는 4.6이었다. 이 분산액을 25℃에서 24시간 정치한 용액을 진공 동결 건조기에 넣고 온도 223K, 압력 10Pa의 조건으로 건조시키므로써, 산화 그래핀이 피복한 제올라이트 미결정체의 분말 20mg을 얻었다.

[0091] 얻어진 분말을 석영 보트에 재치하고, 아르곤 분위기의 가열로에 설치하였다. 아르곤 기류 중 1K/min의 승온 속도로 가열하여, 573K의 온도로 30분간 유지하고 그 후 자연 냉각하였다. 가열로가 333K 이하의 온도로 냉각되면, 아르곤 기류를 멈추고 가열로부터 석영 보트를 취출하였다. 가열 후에 얻어진 분말의 질량은 14mg이었다.

[0092] 다음으로, 가열로부터 취출한 분말을 석영 보트에 재치하고 전기로에 설치하였다. 공기 중 1K/min의 승온 속도로 가열하여, 623K의 온도로 10분간 유지한 후 자연 냉각하였다. 전기로 내의 온도가 333K 이하의 온도로 냉각되면, 전기로부터 석영 보트를 취출하였다. 가열 후에 얻어진 분말의 질량은 13.8mg이었다.

[0093] 전기로부터 취출한 분말을 정제 성형기를 사용하여 막상으로 가압 성형하였다. 가압 시의 압력은 15MPa로 하였다. 이 결과, 실시예 1에 따른 제올라이트 분리막을 얻었다. 실시예 1에 따른 제올라이트 분리막은 평면에서의 외경이 8mm인 원형상이었다. 또한, 실시예 1에 따른 제올라이트 분리막의 두께는 밀도에 기초한 계산에 의해 90nm라고 추정되었다. 실시예 1에 따른 제올라이트 분리막의 SEM 화상을 도 4에 나타낸다.

[0094] (비교예 1: MFI 제올라이트)

[0095] MFI 제올라이트(미츠비시 케미컬사 제조, 입자 직경 100nm, 세공 직경 0.55nm) 18.4mg을 준비하고, 정제 성형기를 사용하여 막상으로 가압 성형하였다. 가압 시의 압력은 15MPa로 하여 비교예 1에 따른 분리막을 얻었다.

[0096] (비교예 2: 산화 그래핀)

[0097] 산화 그래핀(신슈 대학 제조 험머법 산화 그래핀) 10mg을 준비하고, 정제 성형기를 사용하여 막상으로 가압 성형하였다. 가압 시의 압력은 15MPa로 하여 비교예 2에 따른 분리막을 얻었다.

[0098] (비교예 3)

[0099] 0.05M의 염화 암모늄 수용액 10mL에 산화 그래핀(신슈 대학 제조 험머법 산화 그래핀) 1.6mg과 MFI 제올라이트 미결정체(미츠비시 케미컬사 제조, 입자 직경 100nm, 세공 직경 0.55nm) 18.4mg을 분산시킨 분산액을 준비하였다. 이 때의 분산액의 pH는 4.6이었다. 이 분산액을 25℃에서 24시간 정치한 용액을 알루미늄 필터(구멍 직경 100nm)로 여과하였다. 이 결과, 알루미늄 필터 위에 산화 그래핀이 피복한 MFI 제올라이트가 적층된 막상체를 얻었다. 이 막상체를 110℃의 건조기 중에서 막을 건조시켜 막상체에 잔존하는 수분을 제거하였다.

[0100] 건조시킨 막상체를 아르곤 분위기의 가열로에 설치하였다. 아르곤 기류 중 1K/min의 승온 속도로 가열하여 573K의 온도로 30분간 유지하고 그 후 자연 냉각하였다. 가열로가 333K 이하의 온도로 냉각되면, 아르곤 기류를 멈추고 가열로부터 취출하였다. 이 결과, 비교예 3에 따른 분리막이 얻어졌다.

[0101] (참고예 1)

[0102] 비교예 2에 따른 분리막의 제작에 사용한 성형 전의 분말(산화 그래핀 분말)을 석영 보트에 재치하고, 아르곤 분위기의 가열로에 설치하였다. 아르곤 기류 중 1K/min의 승온 속도로 가열하여 573K의 온도로 30분간 유지하고 그 후 자연 냉각하였다. 가열로가 333K 이하의 온도로 냉각되면, 아르곤 기류를 멈추고 가열로부터 석영 보트

를 취출하여, 참고예 1에 따른 분말을 얻었다. 이 분말은 산화 그래핀이 환원 처리된 그래핀 분말에 상당한다.

[0103] <구조의 비교>

[0104] 상기의 실시예 1에 따른 제올라이트 분리막의 제작에 사용한 가압 성형 전의 분말(그래핀이 주위를 덮은 상태의 제올라이트 미결정체의 분말)과, 비교예 1에 따른 분리막의 제작에 사용한 성형 전의 분말(제올라이트 미결정체)과, 참고예 1에 따른 분말(그래핀 분말)에 대하여 SEM으로 관찰을 행하였다. 또한, 비표면적계(퀀타크롬사 제조, 모델 번호: Autosorb iQ)를 이용하여, 각 분말에 대하여 비표면적의 측정을 행하였다. 표 1에 그 결과를 나타낸다.

표 1

	형상	비표면적
실시예 1	구상 입자가 막에 덮여 있음	380 m <sup>2</sup> /g
비교예 1	직경 100nm 정도의 구상	400 m <sup>2</sup> /g
참고예 1	판상	3000 m <sup>2</sup> /g

[0105]

[0106] <질소 흡착 측정>

[0107] 상기의 실시예 1에 따른 제올라이트 분리막의 제작에 사용한 가압 성형 전의 분말(그래핀이 주위를 덮은 상태의 제올라이트 미결정체의 분말)과, 비교예 1에 관한 분리막의 제작에 사용한 성형 전의 분말(제올라이트 미결정체)에 대하여, 질소 흡착 측정을 행하였다.

[0108] 측정은 시료의 분말에 흡착하고 있는 수분 등을 제거하기 위한 '흡착 측정 전 처리', '흡착 등온선의 흡착 가지(absorption branch) 측정', '탈착 가지(desorption branch) 측정'의 3공정을 이 순서대로 행하였다. 사용하는 장치는 전자동 가스 흡착량 측정 장치(퀀타크롬사 제조, 형식 번호: Autosorb iQ)이다.

[0109] 흡착 측정 전 처리에서는, 실시예 1 및 비교예 1에 따른 분말 시료의 각각에 대하여, 압력 1mPa 이하에서 온도 250℃의 조건으로 3시간 유지하였다.

[0110] 다음으로, 흡착 가지 측정으로서 실시예 1 및 비교예 1에 따른 분말 시료를 수용한 샘플 셀을 진공으로 하고 77K로 유지한 상태에서, 질소 가스를 도입해 나감으로써, 저압으로부터 순서대로 질소의 흡착량을 측정하였다. 다음으로, 탈착 가지 측정으로서 흡착 가지 측정 후의 압력으로부터 서서히 압력을 줄여나감으로써, 고압으로부터 순서대로 분말 시료에 대한 질소의 흡착량을 측정하였다.

[0111] 상기의 측정의 결과에 의해 얻어진 질소 흡착 등온선을 도 5의 (a) 및 도 5의 (b)에 나타낸다. 도 5의 (a)는 질소 흡착 등온선 전체를 나타내는 도이며, 도 5의 (b)는 상승 부분(저압 부분)을 확대한 도이다. 도 5에서는 흑색의 마크가 흡착 가지, 백색의 마크가 탈착 가지를 나타낸다. 제올라이트 분리막을 구성하는 MFI 제올라이트는 본래 메소 세공(2~50nm의 세공)이 없기 때문에, 상대압 0 부근의 급격한 흡착량의 상승만이며, 흡착 히스테리시스 는 보이지 않아야 하지만, 도 5에 나타내는 결과에서는 세공의 존재를 시사하는 상대압 0.2 부근의 흡착 히스테리시스가 확인되었다. 이는 분말 제조 시의 가압 성형에 의해 입자 간의 간극이 좁아져, 이 입자 간의 간극이 세공이 역할을 한 것이라고 생각된다. 또한, 실시예 1과 같이 그래핀에 의한 피복이 형성되어 있으면, 상대압 0.2 부근의 흡착 히스테리시스가 약간 고압으로 변화한 결과가 얻어진 점에서, 상기의 입자 간의 간극이 보다 효과적으로 세공으로서 작용하고 있다고 생각된다.

[0112] <열중량 분석>

[0113] 실시예 1에 따른 제올라이트 분리막의 제작에 사용한 가압 성형 전의 분말(그래핀이 주위를 덮은 상태의 제올라이트 미결정체의 분말)과, 비교예 1에 따른 분리막의 제작에 사용한 성형 전의 분말(제올라이트 미결정체)과, 비교예 2에 따른 분리막의 제작에 사용한 성형 전의 분말(산화 그래핀)과, 염화 암모늄의 각각에 대하여 공기 중에서의 열중량 분석을 행하여 TG 곡선을 작성하였다. 그 결과를 도 6에 나타낸다.

[0114] 도 6에 나타내는 결과로부터, 750~800K에서 MFI-그래핀(실시예 1에 상당하는 분말)의 중량이 8% 감소하고 있는 것이 확인되었다. 이 중량 감소는 그래핀의 연소에서 유래하고 있다고 생각된다. 따라서, MFI-그래핀(실시예 1

에 상당하는 분말)에는 8질량%의 그래핀이 포함된다고 추측할 수 있다. 또한, 염화 암모늄(NH<sub>4</sub>Cl)을 이용하지만, 도 6에 나타내는 결과에서는 500K~570K의 범위에서 중량이 감소하는 것이 확인되었다. 이것으로부터, 염화 암모늄은 가열 처리의 과정에서 제거되는 것이 확인되었다.

[0115] <투과성의 평가>

[0116] 도 7에 나타내는 장치(50)를 준비하였다. 장치(50)는 체적 변화가 없는 용량 100cm<sup>3</sup>의 챔버(51)와, 압력계(52)와, 밸브(V1)를 포함하는 도입 유로(L1)와, 밸브(V2)를 포함하는 배기 유로(L2)를 포함한다. 또한, 배기 유로(L2) 위의 밸브(V2)보다도 상류에 평가 대상인 분리막(M)을 장착한다.

[0117] 챔버(51) 내는, 온도가 302K로 일정하게 되어 있다. 이 챔버(51) 내에 도입 유로(L1)로부터 수소(H<sub>2</sub>):메탄(CH<sub>4</sub>)의 혼합 체적비가 1:1인 혼합 가스를, 압력이 120kPa가 될 때까지 도입하였다. 챔버(51) 내의 압력이 120kPa가 된 시점에서 도입 유로(L1)의 밸브(V1)를 닫는다. 그 후, 배기 유로(L2)의 밸브(V2)를 개방하였다. 이 상태로, 챔버(51) 내의 압력의 시간 변화를 압력계(52)에 의해 측정하였다. 또한, 배기 유로(L2)로부터 배출된 가스를 질량 분석계로 측정하여 가스의 농도비를 구하였다. 또한, 수소:메탄의 혼합 가스의 경우, 수소가 기체 분리막을 통과하고 메탄이 챔버(51) 내에 잔존한다고 생각된다.

[0118] 도 8에는, 시간에 대하여 압력의 값을 플롯한 결과를 모식적으로 나타내고 있다. 도 7에도 나타내는 바와 같이, 시간에 대한 압력의 변화 dp/dt는 시각 t1에서의 압력 p1과 시각 t2에서의 압력 p2로부터 구할 수 있다. 즉, dp/dt는 Δp/Δt와 거의 동일하기 때문에 (p2-p1)/(t2-t1)와 거의 동일하다고 생각하여, 이 관계로부터 산출할 수 있다. 한편, dp/dt는 이하의 수식 (1)로서 기술할 수도 있다. 여기서, p는 챔버의 압력(Pa), A는 막의 투과면적, R은 기체 상수, T는 온도, V는 챔버의 체적, N은 유속이다.

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{ART}{V} N \quad \dots (1)$$

[0119]

[0120] 이 수식 (1)에 나타내는 관계에 기초하여, 투과성(permeability) P는 이하의 수식 (2)에서 구할 수 있다.

$$P = \frac{N}{\Delta p} = -\frac{dp}{dt} \times \frac{V}{ART} \times \frac{1}{\Delta p} \quad \dots (2)$$

[0121]

[0122] 실시예 1 및 비교예 1~3에 나타내는 분리막 각각에 대하여, 상기의 수식에 기초하여 수소의 투과성을 산출하였다. 투과성은, 기체 분리막에서 기체의 분리가 어느 정도의 속도로 진행되는지를 나타내는 지표가 될 수 있다.

[0123] 도 9는 횡축을 수소의 투과성으로 하고, 종축을 선택성으로 하여, 실시예 1 및 비교예 1~3의 각 기체 분리막의 측정 결과를 플롯하였다. 수소:메탄의 혼합 가스의 경우, 수소가 기체 분리막을 통과하고 메탄이 챔버(51) 내에 잔존한다. 따라서, 배출된 가스에서의 메탄에 대한 수소의 농도를 플롯하였다.

[0124] 도 9에 나타내는 실험 결과(위의 도)를 모델 해석하면, '그래핀이 피복한 제올라이트 미결정체막'을 기체가 투과하는 메커니즘은, 크누센(Knudsen) 확산에 의한 것이 지배적이라고 결론지어졌다. 크누센 확산이란, 확산하는 분자(여기서는 막을 투과하는 분자)의 평균 자유 경로이 충분히 크고, 분자끼리의 충돌이 거의 일어나지 않으며, 투과 분자는 투과하는 세공체의 벽면에만 충돌하면서 세공체를 투과해 나가는 확산 메커니즘이다.

[0125] 이와 같은 크누센 확산의 프로세스에서는, 분자끼리의 충돌에 의한 투과 속도의 감속이 일어나지 않기 때문에, 통상적인 분자 확산(평균 자유 경로이 작고 분자끼리가 충돌하면서 확산함)보다도 확산 속도가 커진다. 제올라이트 미결정체의 크기는 100nm 정도인 경우, 상압(常壓)에서의 분자의 평균 자유 경로(약 70nm)에 필적하는 크기이다.

[0126] 또한, 제올라이트 미결정체의 세공은 대체로 직경 0.55nm의 실린더 형상이라고 생각되고, 제올라이트를 관통하고 있기 때문에, 기체 분리막을 투과하는 분자는 이 직선 위의 실린더형 세공만을 투과한다. 따라서, 분자는 세공 벽면에 거의 충돌하는 일 없이, 거의 감속하지 않고 제올라이트 입자를 투과한다고 생각되었다.

[0127] <가스 투과성>

[0128] 도 7에 나타내는 장치(50)를 이용하여 가스에 대한 투과성을 평가하였다. 장치(50) 내의 챔버(51) 내는 온도가 303K로 일정하게 되어 있다. 이 챔버(51) 내에 도입 유로(L1)로부터 수소(H<sub>2</sub>):메탄(CH<sub>4</sub>):육불화황(SF<sub>6</sub>)의 혼합

체적비가 1:1:1인 혼합 가스를 압력이 120kPa가 될 때까지 도입하였다. 챔버(51) 내의 압력이 120kPa가 된 시점에서 도입 유로(L1)의 밸브(V1)를 닫는다. 그 후, 배기 유로(L2)의 밸브(V2)를 개방하였다. 이 상태로, 챔버(51) 내의 압력의 시간 변화를 압력계(52)에 의해 측정하였다. 시간 변화에 대한 압력 변화를 도 10에 나타낸다. 도 10에 나타내는 결과로부터, 투과성은  $6.02 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \text{ sPa}$ 로 구하여졌다.

- [0129] 2. 아파타이트 분리막
- [0130] (실시에 2)
- [0131] 0.01M의 염화 암모늄 수용액 100mL에 산화 그래핀(신슈 대학 제조 험머법 산화 그래핀) 0.99mg과 히드록시아파타이트 미결정체(씨그마-알드리치사 제조, 입자 직경 2.5 $\mu\text{m}$ ) 50mg을 분산시킨 분산액을 준비하였다. 이 때의 분산액의 pH는 7.63이었다. 이 분산액을 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 정치한 용액을 진공 동결 건조기에 넣어 온도 223K, 압력 10Pa의 조건으로 건조시킴으로써, 산화 그래핀이 피복한 아파타이트 미결정체의 분말 51mg을 얻었다.
- [0132] 얻어진 분말을 석영 보트에 재치하고, 아르곤 분위기의 가열로에 설치하였다. 아르곤 기류 중 1K/min의 승온 속도로 가열하여, 573K의 온도로 30분간 유지하고 그 후 자연 냉각하였다. 가열로가 333K 이하의 온도로 냉각되면, 아르곤 기류를 멈추고 가열로부터 석영 보트를 취출하였다. 가열 후에 얻어진 분말의 질량은 48mg이었다.
- [0133] 다음으로, 가열로부터 취출한 분말을 석영 보트에 재치하고, 전기로에 설치하였다. 공기 중 1K/min의 승온 속도로 가열하여, 623K의 온도로 10분간 유지한 후 자연 냉각하였다. 전기로 내의 온도가 333K 이하의 온도로 냉각되면, 전기로로부터 석영 보트를 취출하였다. 가열 후에 얻어진 분말의 질량은 47.2mg이었다.
- [0134] 전기로로부터 취출한 분말을, 정제 성형기를 사용하여 막상으로 가압 성형하였다. 가압 시의 압력은 15MPa로 하였다. 이 결과, 실시예 2에 따른 아파타이트 분리막을 얻었다. 실시예 2에 따른 아파타이트 분리막은 평면시에서의 외경이 8mm인 원형상이었다. 또한, 실시예 2에 따른 아파타이트 분리막의 두께는, 밀도에 기초한 계산에 의해 90nm라고 추정되었다. 실시예 2에 따른 아파타이트 분리막의 SEM 화상을 도 11에 나타낸다.
- [0135] (비교예 4: 히드록시아파타이트)
- [0136] 히드록시아파타이트(씨그마-알드리치사 제조, 입자 직경 2.5 $\mu\text{m}$ ) 18.4mg을 준비하고, 정제 성형기를 사용하여 막상으로 가압 성형하였다. 가압 시의 압력은 15MPa로 하여 비교예 4에 따른 분리막을 얻었다.
- [0137] <질소 흡착 측정>
- [0138] 제올라이트 분리막에 관한 평가와 마찬가지로, 상기의 실시예 2에 따른 아파타이트 분리막의 제작에 사용한 가압 성형 전의 분말(그래핀이 주위를 덮은 상태의 아파타이트 미결정체의 분말)과, 비교예 4에 따른 분리막의 제작에 사용한 성형 전의 분말(아파타이트 미결정체)에 대하여 질소 흡착 측정을 행하였다. 조작의 순서는 상술한 실시예 1 및 비교예 1에 따른 순서와 마찬가지로이다.
- [0139] 상기의 측정의 결과에 의해 얻어진 질소 흡착 등온선을 도 12의 (a) 및 도 12의 (b)에 나타낸다. 도 12의 (a)는, 질소 흡착 등온선 전체를 나타내는 도이며, 도 12의 (b)는 상승 부분(저압 부분)을 확대한 도이다. 도 12에서는, 흑색의 마크가 흡착 가지, 백색의 마크가 탈착 가지를 나타낸다. 비교예 4에 따른 아파타이트 미결정체는 결정 내, 입자 내에 세공이 존재하지 않기 때문에 저압~중압 부분(0.1~0.7 부근)에는 흡착 히스테리시스 존재하지 않고, 흡착량도 크지는 않은 것이 확인되었다. 그리고 상대압 0.8을 초과한 근처부터 흡착량이 크게 상승하고 또한 흡착 히스테리시스가 존재하는 것이 확인되었다. 이는 세공으로서 작용하는 입자 간의 간극이 있는 것을 나타내고 있다. 또한, MFI 제올라이트보다도 고압 측에 흡착 히스테리시스가 존재하는 점에서, 간극의 세공 직경은 MFI 제올라이트의 간극의 세공 직경보다도 크다고 추정된다.
- [0140] 또한, 상기의 측정 결과로부터, 실시예 2에 따른 아파타이트 분리막의 제작에 사용한 가압 성형 전의 분말(그래핀이 주위를 덮은 상태의 아파타이트 미결정체의 분말)의 비표면적은 110 $\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 확인되었다. 한편, 비교예 4에 따른 분리막의 제작에 사용한 성형 전의 분말(아파타이트 미결정체)의 비표면적은 100 $\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 확인되었다.
- [0141] <가스 투과성>
- [0142] 도 7에 나타내는 장치(50)를 이용하여, 가스에 대한 투과성을 평가하였다. 장치(50) 내의 챔버(51) 내는 온도가 303K로 일정하게 되어 있다. 이 챔버(51) 내에 도입 유로(L1)로부터 수소(H<sub>2</sub>):메탄(CH<sub>4</sub>):육불화황(SF<sub>6</sub>)의 혼합

체적비가 1:1:1인 혼합 가스를 압력이 120kPa가 될 때까지 도입하였다. 챔버(51) 내의 압력이 120kPa가 된 시점에서 도입 유로(L1)의 밸브(V1)를 닫는다. 그 후, 배기 유로(L2)의 밸브(V2)를 개방하였다. 이 상태로, 챔버(51) 내의 압력의 시간 변화를 압력계(52)에 의해 측정하였다. 시간 변화에 대한 압력 변화를 도 10에 나타낸다. 도 13에 나타내는 결과로부터 투과성은  $1.34 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \text{ sPa}$ 로 구하여졌다.

[0143] <선택성의 평가>

[0144] 도 7에 나타내는 장치(50)를 이용하여, 가스 종류마다에 따른 투과성 및 선택성을 평가하였다. 챔버(51) 내는 온도가 303K로 일정하게 되어 있다. 이 챔버(51) 내에 대상 가스(분리 대상인 가스)를 압력이 120kPa가 될 때까지 도입하였다. 챔버(51) 내의 압력이 120kPa가 된 시점에서 도입 유로(L1)의 밸브(V1)를 닫는다. 그 후, 배기 유로(L2)의 밸브(V2)를 개방하였다. 이 상태에서, 챔버(51) 내의 압력의 시간 변화를 압력계(52)에 의해 측정하였다. 이 결과로부터, 대상 가스에 대한 수소의 투과성을 구하였다.

[0145] 또한, 장치(50)를 이용하여 온도가 303K로 일정한 챔버(51) 내에 도입 유로(L1)로부터 수소(H2):대상 가스(분리 대상인 가스)의 혼합 체적비가 1:1인 혼합 가스를 압력이 120kPa가 될 때까지 도입하였다. 챔버(51) 내의 압력이 120kPa가 된 시점에서 도입 유로(L1)의 밸브(V1)를 닫는다. 그 후, 배기 유로(L2)의 밸브(V2)를 개방하였다. 이 상태에서, 챔버(51) 내의 압력의 시간 변화를 압력계(52)에 의해 측정하였다. 또한, 배기 유로(L2)로부터 배출된 가스를 질량 분석계로 측정하고, 가스의 농도비를 구하였다. 또한, 대상 가스가 메탄인 경우 수소가 기체 분리막을 통과하고 메탄이 챔버(51) 내에 잔존한다고 생각된다.

[0146] 대상 가스에 의해 동적 직경(kinetic diameter)이 변화한다. 대상 가스마다의 선택성 및 투과성의 평가 결과를 하기의 표 2에 나타낸다. 표 2의 결과로부터, 적어도 kinetic diameter가 0.35nm 이상인 가스를 대상 가스로 한 경우, 실시예 2에 따른 아파타이트 분리막은 비교예 4에 따른 아파타이트 단체의 분리막과 비교하여 높은 성능이 얻어지는 것이 확인되었다. 또한, 투과성의 산출 방법은 제올라이트 분리막과 마찬가지로 하였다.

표 2

대상 가스	동적 직경	실시예 2		비교예 4	
		투과성	선택성	투과성	선택성
N <sub>2</sub>	0.36nm	$8 \times 10^{-6}$ mol/m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>	7	$3 \times 10^{-5}$ mol/m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>	3
SF <sub>6</sub>	0.55nm	$8 \times 10^{-9}$ mol/m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>	30	$3 \times 10^{-5}$ mol/m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>	3

[0147]

부호의 설명

[0148] 1...기체 분리막

10...제올라이트 미결정체

11...세공

20...그래핀

30...지지체

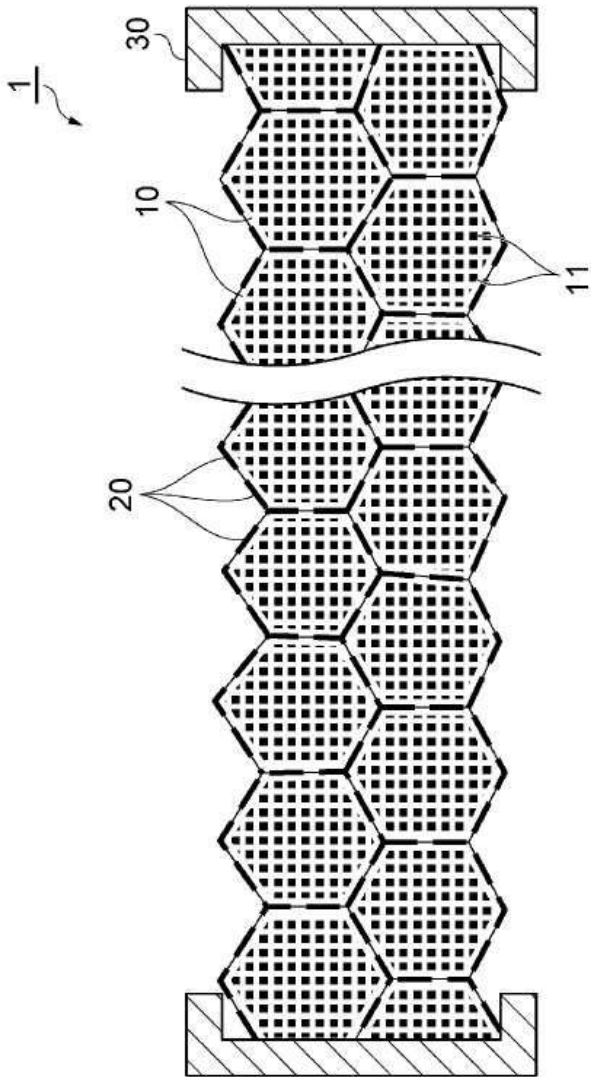
50...장치

51...챔버

52...압력계

도면

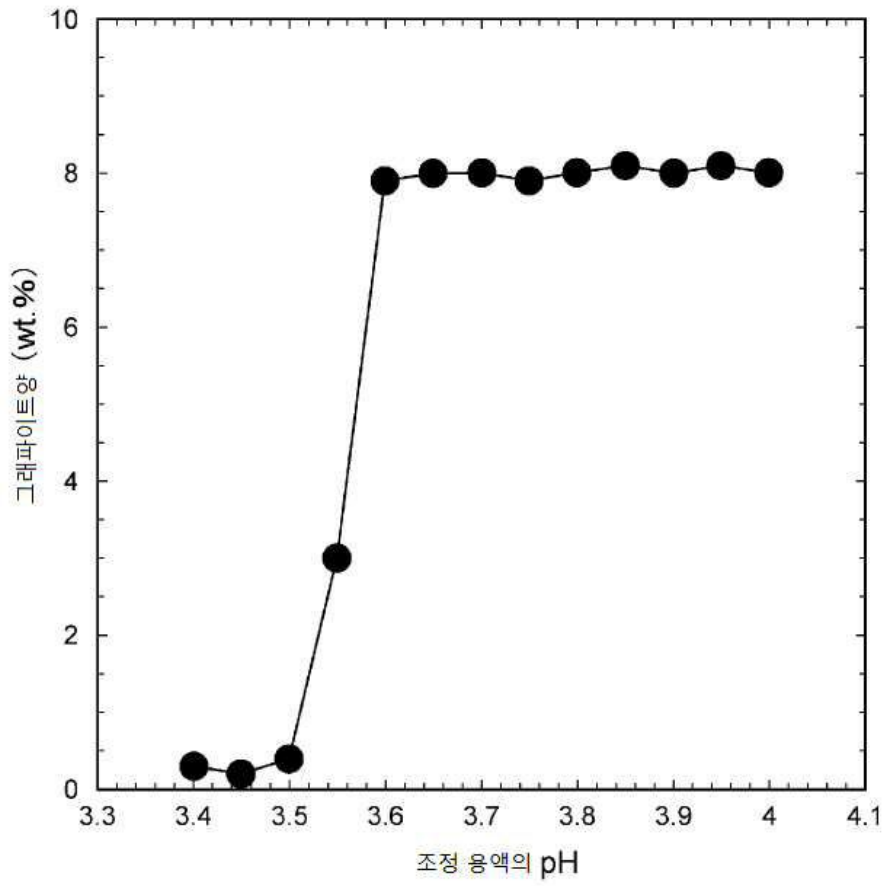
도면1



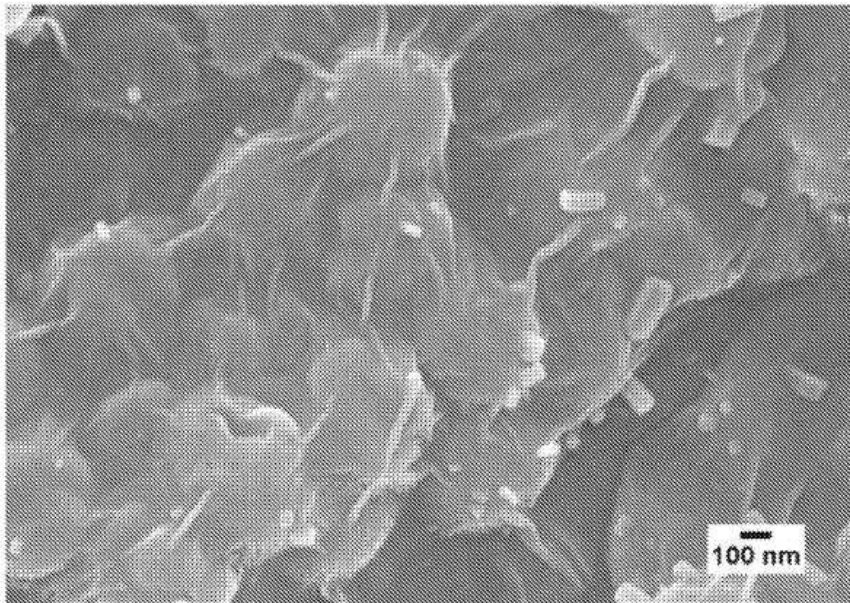
도면2



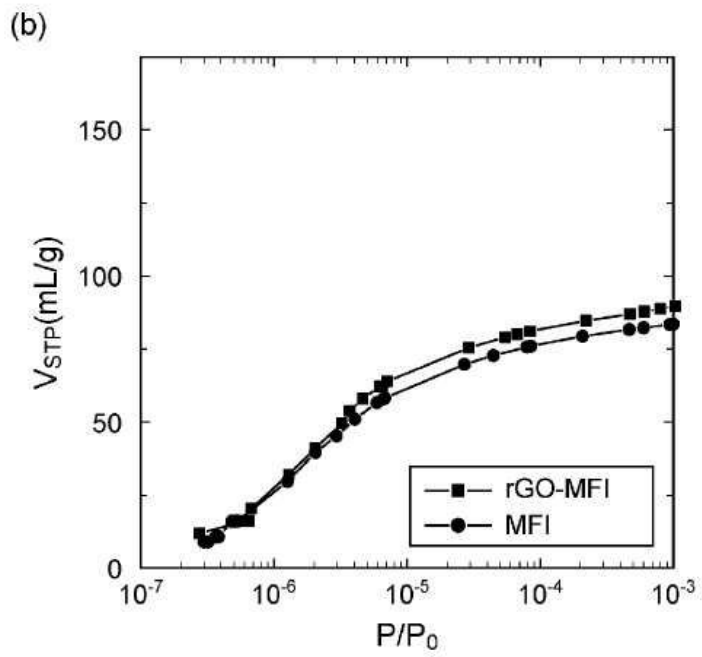
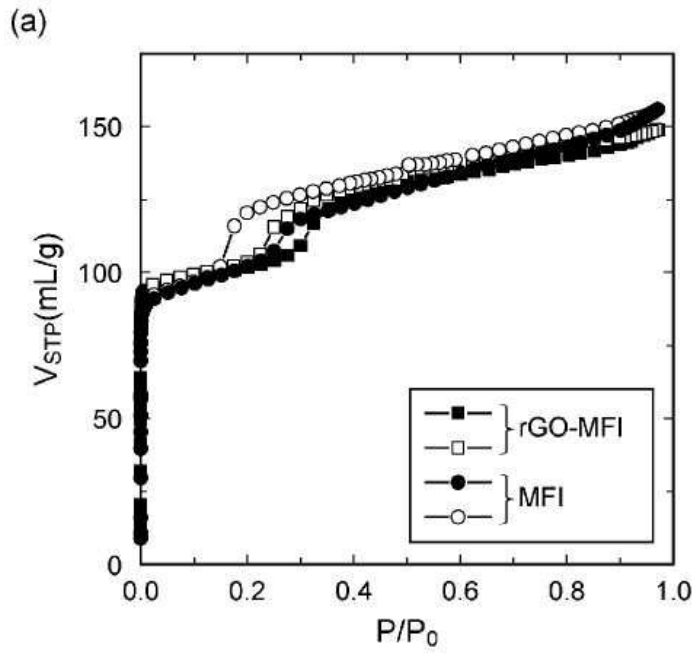
도면3



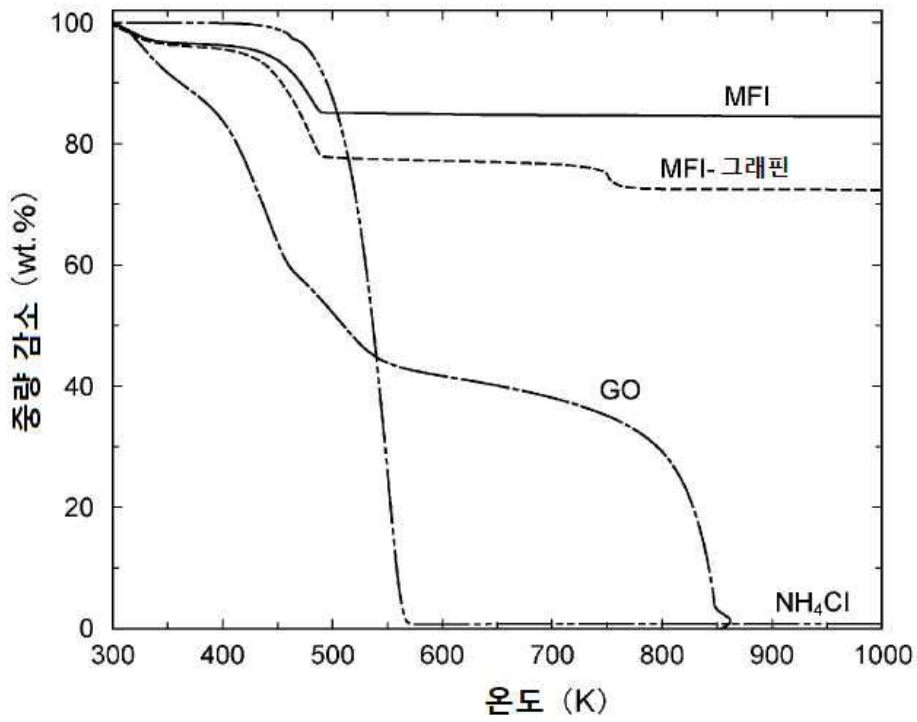
도면4



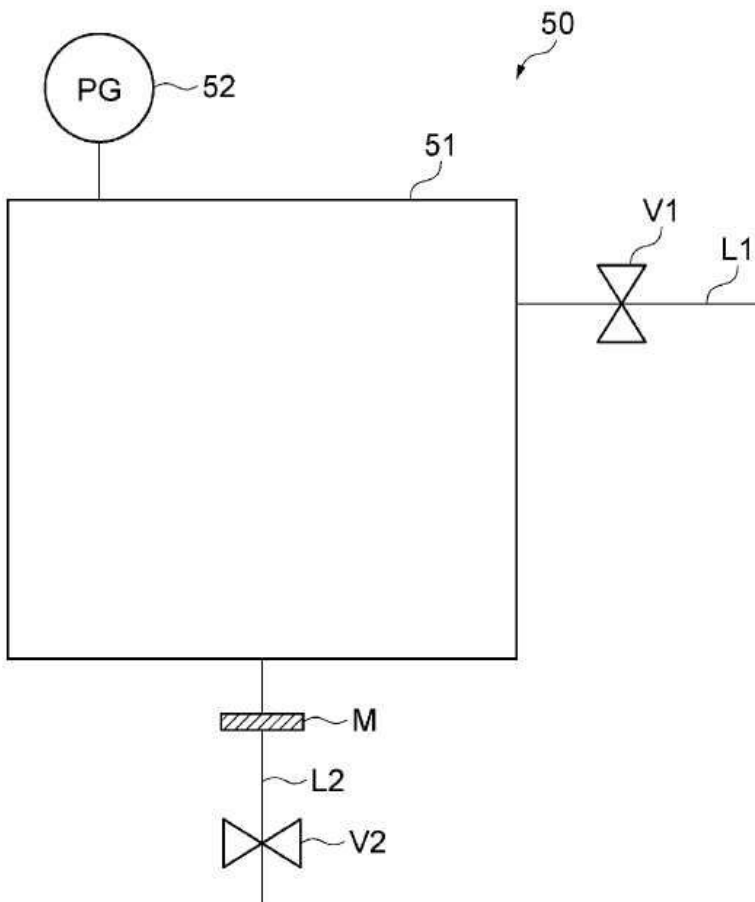
도면5



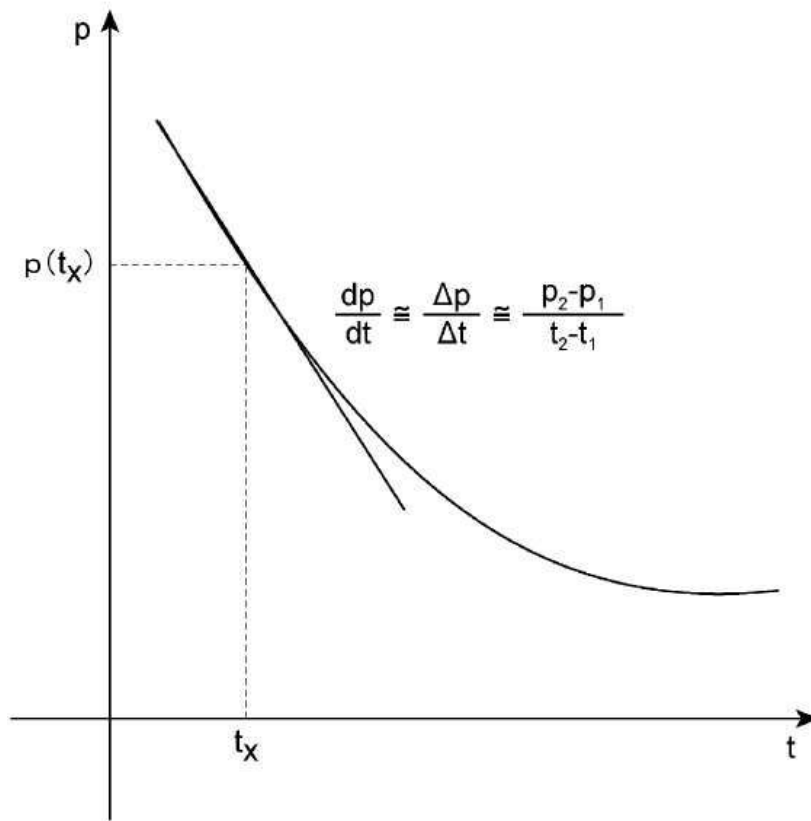
도면6



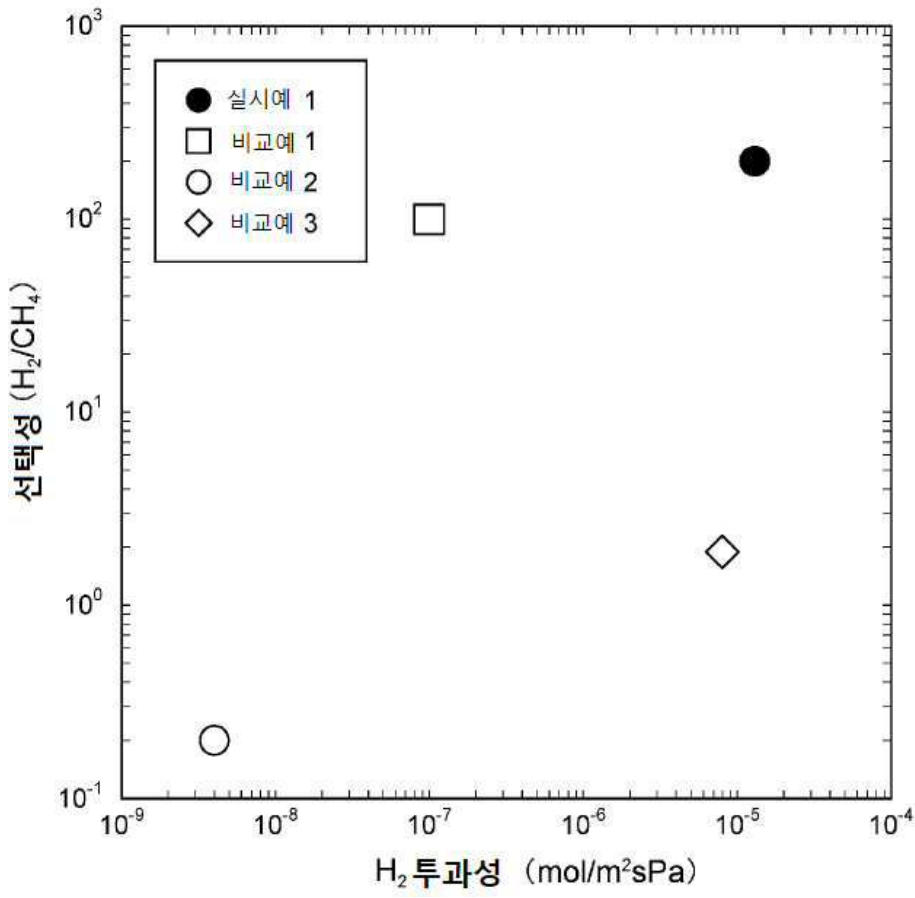
도면7



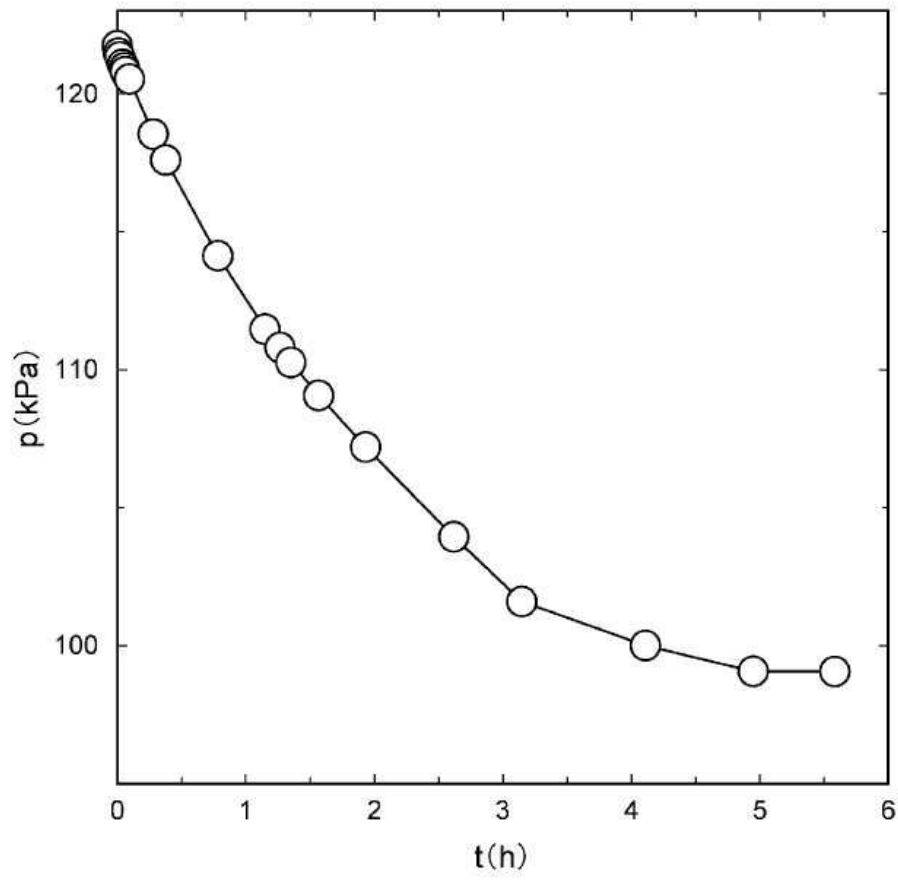
도면8



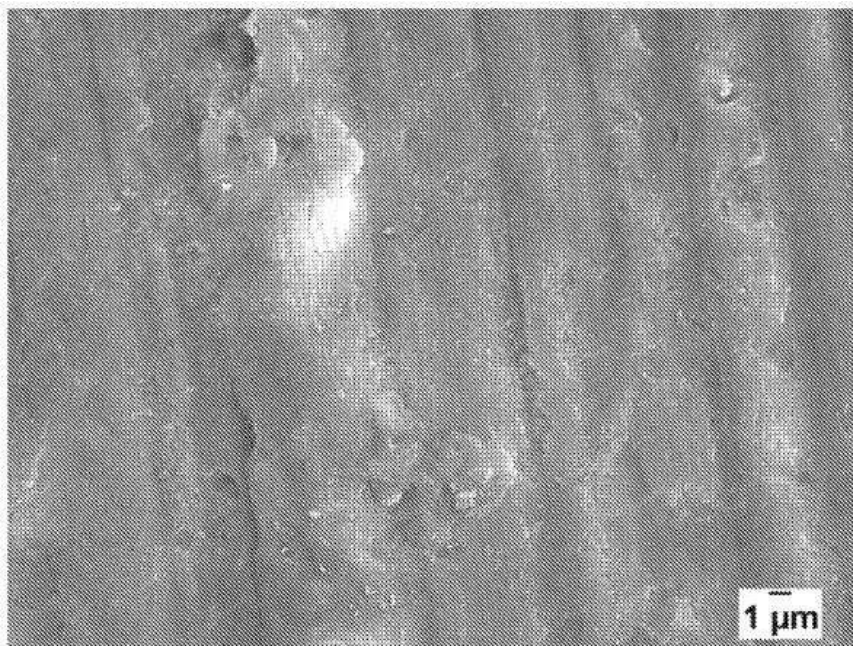
도면9



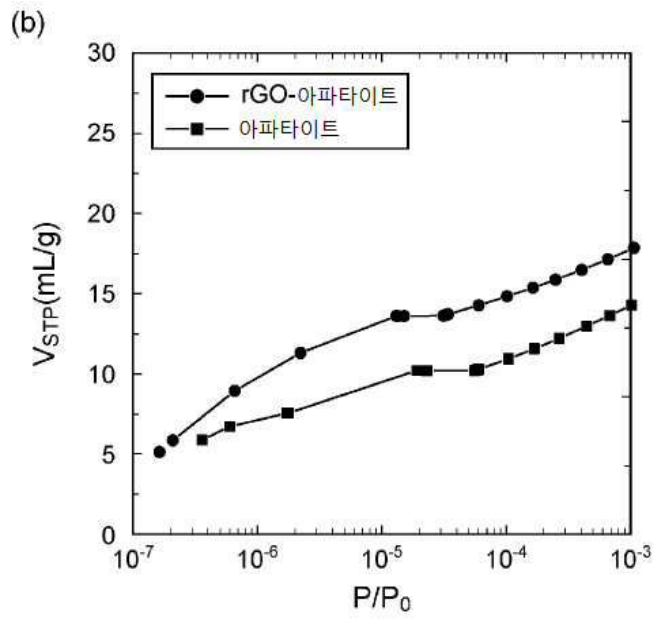
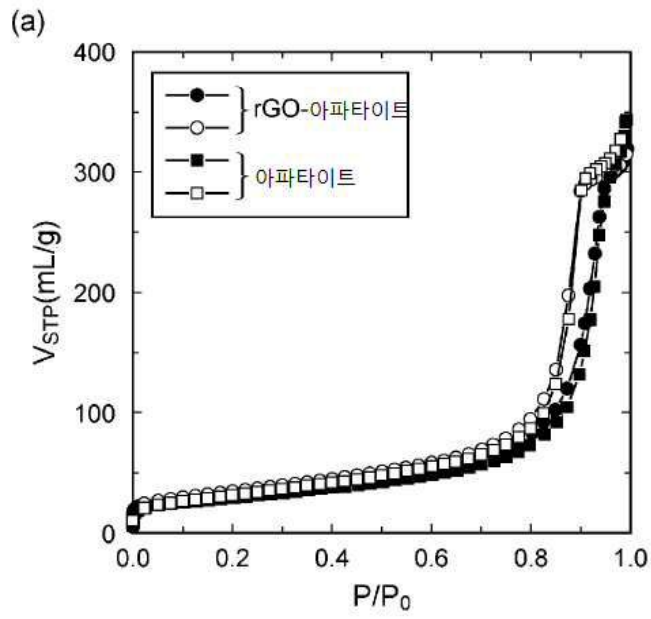
도면10



도면11



도면12



도면13

