



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년10월20일  
(11) 등록번호 10-2591194  
(24) 등록일자 2023년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01D 71/02 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
B01D 71/028 (2022.08)  
B01D 53/228 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2022-0041644  
(22) 출원일자 2022년04월04일  
심사청구일자 2022년04월04일  
(65) 공개번호 10-2023-0025323  
(43) 공개일자 2023년02월21일  
(30) 우선권주장  
1020210107214 2021년08월13일 대한민국(KR)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020090025520 A  
KR102062865 B1  
KR102366563 B1

(73) 특허권자  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)  
(72) 발명자  
김대우  
서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 GS칼텍스관 301호  
권오찬  
서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 GS칼텍스관 308호  
김민수  
서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 GS칼텍스관 308호  
(74) 대리인  
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 16 항

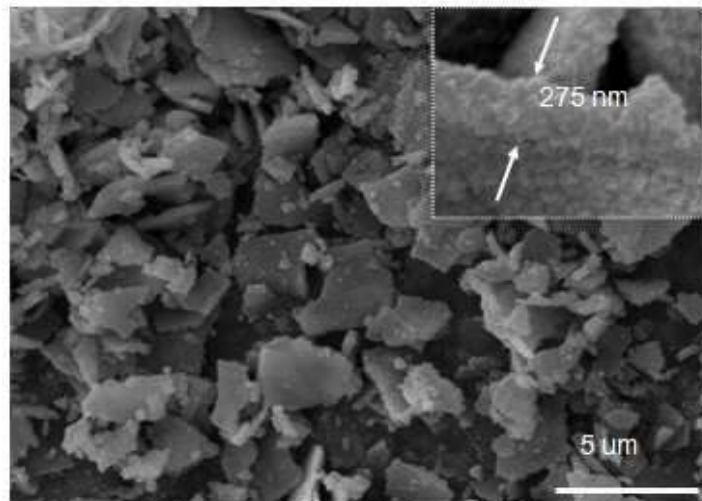
심사관 : 김훈석

(54) 발명의 명칭 금속-유기 골격체 나노시트의 제조방법, 이를 통해 제조된 금속-유기 골격체 나노시트 및 이를 포함하는 기체 분리막

(57) 요약

본 발명은 (A)금속 전구체 수용액에 LiOH 수용액을 투입하여, 금속 전구체 나노시트를 제조하는 단계; (B)상기 금속 전구체 나노시트를 케톤계 용매에 투입하여 분산액을 제조하는 단계; 및 (C)상기 분산액에 헤테로고리형 화합물을 투입하여 금속 전구체 나노시트를 금속-유기 골격체 나노시트로 변환하는 단계;를 포함하는, 금속-유기 골격체 나노시트의 제조방법을 제공하는 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01D 2325/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711107411
과제번호	2020R1C1C1003289
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	이차원 다공성 결정 소재 기반 고성능 가스 분리막 개발
기 여 율	40/100
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173534
과제번호	20013621
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술거점센터육성시범사업(R&D)
연구과제명	초임계 소재 산업기술거점센터
기 여 율	30/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345332192
과제번호	2019R1A6A1A11055660
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	나노과학기술연구소
기 여 율	30/100
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(A)  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  및  $\text{Fe}^{2+}$  에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속 이온을 포함하는 금속 전구체 수용액에 LiOH 수용액을 투입하여, 금속 전구체 나노시트를 제조하는 단계;

(B) 상기 금속 전구체 나노시트를 케톤계 용매에 투입하여 분산액을 제조하는 단계; 및

(C) 상기 분산액에 질소 원소를 포함하며 분자량 50 내지 200 g/mol인 헤테로고리형 화합물을 투입하여 금속 전구체 나노시트를 금속-유기 골격체 나노시트로 변환하는 단계;를 포함하는, 금속-유기 골격체 나노시트의 제조방법으로,

상기 (A)단계에서 금속 전구체 수용액의 부피에 대한 LiOH 수용액의 투입 속도는 0.05/h 내지 0.2/h인, 금속-유기 골격체 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (A)단계에서 금속 전구체 수용액의 금속 이온과 수산화 이온의 몰비는 1:0.1 내지 1:1인, 금속-유기 골격체 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 금속 전구체 나노시트의 종횡비는 10 내지 1000인, 금속-유기 골격체 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 케톤계 용매는 아세톤, 시클로헥사논, 메틸아밀케톤, 디이소부틸케톤, 메틸에틸케톤 및 메틸이소부틸케톤에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인, 금속-유기 골격체 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 (C)단계에서 금속 전구체 나노시트 분산액의 부피에 대한 헤테로고리형 화합물의 투입 속도는 0.3/h 이하인, 금속-유기 골격체 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체 나노시트의 종횡비는 10 내지 1000인, 금속-유기 골격체 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체 나노시트의 두께는 10 내지 500 nm인, 금속-유기 골격체 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체는 제올라이트형 이미다졸계 골격체인, 금속-유기 골격체 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체의 평균 기공 크기는 0.1 내지 25 nm인, 금속-유기 골격체 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 11

제 1 항 및 제3항 내지 제 10항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 제조방법으로부터 제조된, 금속-유기 골격체 나노시트.

#### 청구항 12

제 1항 및 제 3항 내지 제 10항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 제조방법으로부터 제조된 금속-유기 골격체 나노시트 및 고분자 매트릭스를 포함하는, 기체 분리막.

#### 청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 폴리이미드계 고분자인, 기체 분리막.

#### 청구항 14

고분자 용액에 제 11항의 금속-유기 골격체 나노시트를 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및

상기 혼합용액을 기판 상에 도포하고 건조하는 단계;를 포함하는 기체 분리막의 제조방법.

#### 청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 혼합용액은 고분자와 금속-유기 골격체 나노시트를 99:1 내지 1:4 중량비로 포함하는 것인, 기체 분리막의 제조방법.

#### 청구항 16

제 14항에 있어서,

상기 혼합용액의 도포 방법은 바 코팅인, 기체 분리막의 제조방법.

#### 청구항 17

제 12항에 따른 기체 분리막을 사용하여 프로판-프로필렌 기체 혼합물로부터 프로필렌을 선택적으로 분리하는 것을 특징으로 하는, 프로필렌 분리방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 금속-유기 골격체 나노시트의 제조방법, 이를 통해 제조된 금속-유기 골격체 나노시트 및 이를 포함하는 기체 분리막에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 금속-유기 골격체(metal organic frameworks, MOF)는 미세 다공성 구조의 재료로, 금속 원자 및 유기 리간드의

선택에 따라 기공 크기 및 물리/화학적 성질을 조절할 수 있는 특징이 있다. 이에 따라, MOF는 기체의 저장과 흡수 및 기체 분리막으로서 응용 가능성을 가진다. 특히, MOF 분리막은 정밀한 원자 수준 크기의 기공과 결정 구조로, 차세대 고성능 기체 분리막 소재로 각광받고 있다.

[0003] 일반적으로 기체 분리막의 성능은 기체 투과도와 선택도에 의해 결정될 수 있다. MOF 분리막 성능을 향상시키기 위한 연구가 계속되고 있으나, 투과도와 선택도 사이에는 전형적인 트레이드-오프(trade-off) 관계가 존재하여 만족할 만한 결과를 얻지 못하고 있는 실정이다.

[0004] 이를 해결하기 위해, 이차원 구조를 가지는 MOF를 고분자 분리막의 첨가제로 사용하고자 하는 시도가 계속되고 있다. 그러나, 현재까지 보고된 이차원 구조의 MOF는 두께 및 종횡비가 이차원 구조에 미치지 못하거나, 이차원 구조라 하더라도 순도가 낮고, 제조방법이 복잡하여 대량생산에 적용하기 어려운 한계가 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) KR 10-2018-0138471 A

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 고순도의 금속-유기 골격체 나노시트를 효율적으로 수득할 수 있는 제조방법 및 이로부터 제조된 고순도의 금속-유기 골격체 나노시트를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 금속-유기 골격체 나노시트를 채용하여 탁월한 기체 투과도 및 선택도를 동시에 구현할 수 있는 기체 분리막을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 상술된 목적을 위해, 본 발명의 일 양태는 (A)금속 전구체 수용액에 LiOH 수용액을 투입하여, 금속 전구체 나노시트를 제조하는 단계; (B)상기 금속 전구체 나노시트를 케톤계 용매에 투입하여 분산액을 제조하는 단계; 및 (C)상기 분산액에 헤테로고리형 화합물을 투입하여 금속 전구체 나노시트를 금속-유기 골격체 나노시트로 변환하는 단계; 를 포함하는, 금속-유기 골격체 나노시트의 제조방법을 제공한다.

[0009] 상기 (A)단계에서 금속 전구체 수용액의 부피에 대한 LiOH 수용액의 투입 속도는 0.2/h 이하일 수 있다.

[0010] 상기 (A)단계에서 금속 전구체 수용액의 금속 이온과 수산화 이온의 몰비는 1:0.1 내지 1:1일 수 있다.

[0011] 상기 금속 전구체 나노시트의 종횡비는 10 내지 1000일 수 있다.

[0012] 상기 케톤계 용매는 아세톤, 시클로헥사논, 메틸아밀케톤, 디이소부틸케톤, 메틸에틸케톤 및 메틸이소부틸케톤에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0013] 상기 (C)단계에서 금속 전구체 나노시트 분산액의 부피에 대한 헤테로고리형 화합물의 투입 속도는 0.3/h 이하일 수 있다.

[0014] 상기 금속-유기 골격체 나노시트의 종횡비는 10 내지 1000일 수 있다.

[0015] 상기 금속-유기 골격체 나노시트의 두께는 10 내지 500 nm일 수 있다.

[0016] 상기 금속-유기 골격체는 제올라이트형 이미다졸계 골격체일 수 있다.

[0017] 상기 금속-유기 골격체의 평균 기공 크기는 0.1 내지 25 nm일 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 일 양태는 상기 제조방법으로부터 제조된, 금속-유기 골격체 나노시트를 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명의 일 양태는 상기 제조방법으로부터 제조된 금속-유기 골격체 나노시트 및 고분자 매트릭스를 포함하는, 기체 분리막을 제공한다.

- [0020] 상기 고분자 매트릭스는 폴리이미드계 고분자일 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명의 일 양태는 고분자 용액에 상기 금속-유기 골격체 나노시트를 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합용액을 기판 상에 도포하고 건조하는 단계;를 포함하는 기체 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 상기 혼합용액은 고분자와 금속-유기 골격체 나노시트를 99:1 내지 1:4 중량비로 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 상기 혼합용액의 도포 방법은 바 코팅일 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명의 일 양태는 상기 기체 분리막을 사용하여 프로판-프로필렌 기체 혼합물로부터 프로필렌을 선택적으로 분리하는 것을 특징으로 하는, 프로필렌 분리방법을 제공한다.

### 발명의 효과

- [0025] 본 발명의 일 양태에 따른 제조방법으로 제조된 금속-유기 골격체 나노시트는 완벽한 이차원 구조 및 우수한 순도를 구현할 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 금속-유기 골격체 나노시트의 제조방법은 공정이 매우 간단하여 대량생산에 적용이 용이하며, 산업적으로 적용 가능성이 매우 높다.
- [0027] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 기체 분리막은 탁월한 기체 선택도 및 투과도를 동시에 구현할 수 있다. 특히, 일 양태에 따른 기체 분리막은 프로판 기체 대비 프로필렌 기체에 대해 우수한 선택성 및 높은 투과도를 구현할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 실시예 1에서 제조된 ZIF-8 전구체 나노시트의 SEM 측정 결과이다.
- 도 2는 실시예 1에서 제조된 ZIF-8 나노시트의 SEM 측정 결과이다.
- 도 3은 (A)실시예 1, (B)비교예 1, (C)비교예 2에서 제조된 ZIF-8 전구체 나노시트의 SEM 측정 결과이다.
- 도 4는 (A)비교예 3, (B)비교예 4, (C)비교예 5, (D)실시예 1에서 제조된 ZIF-8 나노시트의 SEM 측정 결과이다.
- 도5는 실시예 1에서 제조된 ZIF-8/6FDA-DMA 복합 분리막의 단면 SEM 및 단면 SEM-EDX mapping(Zn, C) 측정 결과이다.
- 도 6은 실시예 1에서 제조된 ZIF-8/6FDA-DMA 복합 분리막의 혼합 기체( $C_3H_6/C_3H_8$ )시스템에서의 선택도 및 투과도 측정 결과이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명한다. 이 때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0030] 본 명세서의 용어, "포함한다"는 "구비한다", "함유한다", "가진다" 또는 "특징으로 한다" 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.
- [0031] 본 명세서의 용어, 기체 분리막은 2 또는 다 성분 혼합물로부터 선택적으로 특정 기체 성분을 분리할 수 있는 물리적 경계층(barrier)으로 정의될 수 있으며, 선택도가 높을수록 기체 성분이 고순도로 분리될 수 있고, 투과도가 높을수록 분리되는 기체 성분의 단위시간당 유량이 높다.
- [0032] 이하, 본 발명의 각 구성에 대해 구체적으로 설명한다. 그러나 이는 예시적인 것에 불과하며 본 발명이 예시적으로 설명된 구체적인 실시 형태로 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 본 발명의 일 양태는 (A)금속 전구체 수용액에 LiOH 수용액을 투입하여 금속 전구체 나노시트를 제조하는 단계; (B)상기 금속 전구체 나노시트를 케톤계 용매에 투입하여 분산액을 제조하는 단계; 및 (C)상기 분산액에 헥테로 고리형 화합물을 투입하여 금속 전구체 나노시트를 금속-유기 골격체 나노시트로 변환하는 단계;를 포함하는, 금속-유기 골격체 나노시트의 제조방법을 제공한다.
- [0034] 일 양태에 따른 금속-유기 골격체 나노시트의 제조방법으로 제조된 금속-유기 골격체 나노시트는 완벽한 이차원

구조 및 우수한 순도를 구현할 수 있다. 이에 따라, 일 양태에 따른 금속-유기 골격체 나노시트를 포함하는 기체 분리막은 분리되는 특정 기체 성분에 대해 탁월한 투과도 및 선택도를 동시에 구현할 수 있다. 특히, 탄화수소 기체 분리에 용이하게 사용될 수 있으며, 예를 들어, 프로판/프로필렌 혼합 기체에서 프로필렌에 대한 선택도 및 투과도가 모두 현저할 수 있다. 또한, 일 양태에 따른 제조방법은 공정이 매우 간단하여 대량생산에 적용이 용이하며, 산업적으로 적용 가능성이 매우 높을 것으로 기대된다.

[0035] 일 양태에 따른 상기 금속-유기 골격체는 금속 이온과 유기 리간드의 배위 결합을 통해 형성된 다공성 구조체이다. 상기 금속-유기 골격체의 금속 이온은  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  및  $\text{Fe}^{2+}$  등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 구체적으로는  $\text{Zn}^{2+}$  일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 상기 금속-유기 골격체의 유기 리간드는 헤테로원소를 포함하는 헤테로고리형 유기 리간드일 수 있으며, 헤테로고리에 포함되는 헤테로원소는 질소, 산소 또는 황일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직한 헤테로고리형 유기 리간드로는, 이미다졸계 유기 리간드일 수 있다. 또한, 일 양태에 따른 상기 유기 리간드의 분자량은 50 내지 200 g/mol일 수 있고, 구체적으로 50 내지 170 g/mol일 수 있으며, 보다 구체적으로 60 내지 150 g/mol일 수 있다.

[0037] 일 양태에 따른 상기 금속-유기 골격체의 평균 기공 크기는 0.1 내지 25 nm, 또는 0.1 내지 10 nm, 또는 0.1 내지 5 nm, 또는 0.2 내지 0.6 nm일 수 있다. 구체적으로, 일 양태에 따른 상기 금속-유기 골격체는 제올라이트형 이미다졸계 골격체(Zeolitic imidazolate framework, ZIF)일 수 있으며, 일 예로 ZIF-8, ZIF-67 및 ZIF-90에서 선택될 수 있으며, 더욱 구체적으로 ZIF-8일 수 있다.

[0038] 일 양태에 따른 제조 방법은 상기 (A)단계에서 염기 수용액으로 LiOH를 선택함에 따라, 높은 종횡비를 가지는 금속 전구체 나노시트를 제공할 수 있다. 특정 이론에 구속되려는 것은 아니나, 예를 들어, 염기 수용액으로 LiOH 대신 NaOH 또는 KOH를 사용할 경우 생성되는 금속 전구체 나노시트의 종횡비가 크게 저하되고, 이에 따라 추후 기체 분리막 성능이 열화될 수 있다.

[0039] 또한, 상기 LiOH 수용액의 투입속도는 반응용액(금속 전구체 수용액) 100 mL를 기준으로 5 내지 20 mL/h일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 10 내지 15 mL/h일 수 있다. 구체적으로, 금속 전구체 수용액 부피에 대한 LiOH 수용액의 투입속도는 0.05/h 내지 0.2/h일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.1/h 내지 0.15/h일 수 있다. 상기 투입속도를 만족함에 따라, 금속 전구체 나노시트의 종횡비를 더욱 우수하게 할 수 있다. 여기서, 상기 금속 전구체 수용액 부피에 대한 LiOH 수용액의 투입속도는 LiOH 수용액의 투입속도(mL/h)를 금속 전구체 수용액 부피로 나눈 값을 의미할 수 있다.

[0040] 또한, 상기 (A)단계에서 금속 전구체 수용액의 금속 이온과 LiOH 수용액의 수산화 이온의 몰비는 1:0.1 내지 1:0.5, 구체적으로 1:0.2 내지 1:0.5, 보다 구체적으로 1:0.2 내지 1:0.3 일 수 있다. 상기 수치 범위를 만족함에 따라, 금속 전구체 나노시트의 종횡비를 더욱 우수하게 할 수 있다.

[0041] 일 양태에 따른 상기 금속 전구체 나노시트의 종횡비는 10 내지 1000일 수 있으며, 구체적으로 25 내지 1000, 구체적으로 25 내지 500, 더욱 구체적으로 50 내지 100 일 수 있다.

[0042] 일 양태에 따른 상기 (B)단계의 케톤계 용매는 아세톤(acetone), 시클로헥사논(cyclohexanone), 메틸아밀케톤(methyl amyl ketone), 디이소부틸케톤(diisobutyl ketone), 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone) 및 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone) 등을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 아세톤일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상술한 바와 같은 케톤계 용매를 사용함에 따라, 높은 종횡비를 가지는 금속 전구체 나노시트의 구조를 효과적으로 유지하면서 금속-유기 골격체 나노시트를 제조할 수 있다. 특정 이론에 구속되려는 것은 아니나, 일 예로, 상기 (B) 단계에서 케톤계 용매 대신 물, 디메틸포름아미드(dimethylformamide), 메탄올(Methanol) 등의 용매를 사용할 경우 금속 전구체 나노시트의 형상이 무너지거나 금속-유기 골격체 나노시트로의 변환 효율이 저하되고, 이에 따라 추후 기체 분리막의 성능이 크게 열화될 수 있다.

[0043] 또한, 일 양태에 따른 상기 (C)단계에서 헤테로고리형 화합물의 투입 속도는 반응용액(금속 전구체 나노시트 분산액) 50mL를 기준으로 15mL/h 이하일 수 있으며, 구체적으로 13mL/h 이하, 더욱 구체적으로 1 내지 10mL/h일 수 있다. 구체적으로, 금속 전구체 나노시트 분산액의 부피에 대한 헤테로고리형 화합물의 투입 속도는 0.3/h 이하일 수 있으며, 구체적으로 0.25/h 이하, 더욱 구체적으로 0.02/h 내지 0.2/h일 수 있다. 상기 투입속도를 만족함에 따라, 금속-유기 골격체 나노시트의 순도를 더욱 우수하게 할 수 있다. 여기서, 금속 전구체 나노시트 분산액의 부피에 대한 헤테로고리형 화합물의 투입속도는 헤테로고리형 화합물의 투입속도(mL/h)를 금속 전구체

나노시트 분산액의 부피로 나눈 값을 의미할 수 있다.

- [0044] 상기 금속-유기 골격체 나노시트의 종횡비는 10 내지 1000일 수 있으며, 구체적으로 20 내지 1000, 구체적으로 20 내지 500, 더욱 구체적으로 20 내지 100 일 수 있다. 또한, 상기 금속-유기 골격체 나노시트의 두께는 1 내지 500 nm, 또는 10 내지 500 nm, 또는 100 내지 300 nm일 수 있다. 상기 범위의 종횡비와 두께를 만족함에 따라, 이를 채용한 기체 분리막의 성능을 더욱 우수하게 할 수 있다.
- [0045] 또한, 일 양태는 상기 제조방법으로 제조된 금속-유기 골격체 나노시트를 제공한다.
- [0046] 또한, 일 양태는 상기 제조방법으로 제조된 금속-유기 골격체 나노시트 및 고분자 매트릭스를 포함하는, 기체 분리막을 제공한다. 구체적으로, 상기 금속-유기 골격체 나노시트는 고분자 분리막의 첨가제로 포함될 수 있으며, 고분자 분리막의 기체 투과도 및 선택도를 동시에 향상시킬 수 있다.
- [0047] 상기 기체 분리막은 금속-유기 골격체(MOF)의 종류에 따라 다양한 기체의 분리가 가능할 수 있다. 일 예로, 상기 금속-유기 골격체(MOF)로 ZIF-8을 채택하는 경우, 프로판( $C_3H_8$ )/프로필렌( $C_3H_6$ )에 대한 분리 성능이 탁월한 기체 분리막을 제공할 수 있다.
- [0048] 상기 고분자 매트릭스는 해당 기술분야에 사용될 수 있는 고분자라면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 폴리이미드계 고분자일 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리이미드계 고분자는 6FDA-DAM, 6FDA-mPDA, 6FDA-DABA, 6FDA-DETDA 및 6FDA-ODA 등의 단량체 조합으로부터 유래된 것일 수 있으며, 바람직하게는 6FDA-DAM의 단량체 조합으로부터 유래된 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 여기서, 6FDA는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride), DAM은 2,4,6-트리메틸-1,3-디아미노벤젠(2,4,6-trimethyl-1,3-diaminobenzene), mPDA는 m-페닐렌디아민(m-Phenylenediamine), DABA는 3,5-디아미노벤조익산(3,5-diaminobenzoic acid), DETDA는 디에틸톨루엔디아민(diethyltoluenediamine), ODA는 4,4-옥시디아닐린(4,4-oxydianiline)을 의미한다.
- [0050] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 기체 분리막은 (i)고분자 용액에 상기 제조방법으로부터 제조된 금속-유기 골격체 나노시트를 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및 (ii)상기 혼합용액을 기판 상에 도포하고 건조하는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0051] 상기 단계 (i)에서 혼합용액은 고분자와 금속-유기 골격체 나노시트를 99:1 내지 1:4 중량비, 또는 4:1 내지 3:7 중량비, 또는 3:2 내지 1:1 중량비로 포함할 수 있다. 상기 범위를 만족하여 기체 분리막을 제조할 경우, 기체 분리막의 성능을 더욱 우수하게 할 수 있다.
- [0052] 상기 단계 (ii)에서 혼합용액의 도포 방법은 통상적으로 해당분야에 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있으나, 구체적으로, 바 코팅(bar coating) 방법을 사용할 수 있다. 바 코팅 도포 방법을 사용할 경우, 고분자 매트릭스 내에서 금속-유기 골격체 나노시트의 방향성을 더욱 평행하게 정렬할 수 있고, 이에 따라 분리막의 선택도 및 투과도를 더욱 효과적으로 향상시킬 수 있다.
- [0053] 구체적으로, 일 양태에 따른 기체 분리막은 298.15K, 1bar 조건에서 프로필렌 및 프로판을 포함하는 기체 혼합물에 대한 프로필렌 투과도가 10 Barrer 이상이며, 또는 50 Barrer 이상, 또는 100 Barrer 이상, 또는 1000 Barrer이하, 또는 500 Barrer이하일 수 있다. 또한, 일 양태에 따른 기체 분리막은 298.15K, 1bar 조건에서 프로필렌 및 프로판을 포함하는 기체 혼합물에 대한 프로필렌 선택도가 5 이상, 또는 10 이상, 또는 20 이상, 또는 25 이상, 또는 100 이하, 또는 50 이하일 수 있다.
- [0054] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0055] **[실시예 1] ZIF-8 나노시트의 제조**
- [0056] 단계 1: ZIF-8 전구체( $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8$ ) 나노시트의 제조
- [0057] 0.02 mol의 질산아연6수화물(Zinc nitrate hexahydrate,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) 수용액 100 mL에 0.01 mol의 수산화리튬(LiOH) 수용액 50 mL를 12.5 mL/h 속도로 4시간에 걸쳐 천천히 적가한 뒤, 4시간 동안 교반하였다. 그 후, 폴리에테르설폰 여과지(GVS, 0.2  $\mu m$  pore diameter)를 통해 진공 여과하여 하얀색 고체를 수득하였다. 상기 고체를 증류수로 세척하고 20  $^{\circ}C$  진공오븐에서 밤새 건조하여, 실시예 1의 ZIF-8 전구체( $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8$ ) 나노시트를

합성하였다(도 1).

[0058] 단계 2: ZIF-8 나노시트의 제조

[0059] 상기에서 수득한 ZIF-8 전구체 나노시트 0.12 g을 아세톤 50 mL에 투입하여 분산액을 제조하였다. 상기 분산액에 0.02 mol의 2-메틸이미다졸(2-MeIm) 용액(in acetone) 100 mL를 8.33 mL/h 속도로 12시간에 걸쳐 천천히 적가한 뒤, 20시간 동안 교반하였다. 그 후, 나일론 여과지(Sterlitech, 0.2  $\mu$ m pore diameter)를 통해 진공 여과하여 하얀색 고체를 수득하였다. 상기 고체를 아세톤으로 세척하고 상온의 진공오븐에서 밤새 건조하여, 두께 200 nm, 종횡비 20인 실시예 1의 ZIF-8 나노시트를 제조하였다(도 2).

[0060] [실시예 2 및 3]

[0061] 상기 실시예 1의 단계 2에서, 2-메틸이미다졸(2-MeIm) 용액의 투입속도를 각각 16.67mL/h 33.33mL/h로 변경한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여, 비교예 6 및 7의 ZIF-8 나노시트를 제조하였다.

[0062] X선 회절 분석법으로 전구체의 (200)면에서 나오는 피크의 강도를 측정하여 이용하여 상기 실시예 1 내지 3의 제조방법에 따른 ZIF-8 전환율을 분석한 결과, 2-메틸이미다졸 용액의 투입속도가 8.33mL/h인 실시예 1은 ZIF-8 전환율이 100%로 매우 우수하였지만, 투입속도가 빨라질수록 ZIF-8 전환율이 점차 열화되는 것을 확인할 수 있었다.

[0063] [비교예 1 및 2]

[0064] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 수산화리튬(LiOH) 수용액 대신에 하기 표 2에 기재된 염기 수용액을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 비교예 1 및 2의 ZIF-8 나노시트를 제조하였다. 그 물성은 도 3 및 하기 표 2에 도시하였다.

[0065] [비교예 3 내지 5]

[0066] 상기 실시예 1의 단계 2에서, ZIF-8 전구체 나노시트 및 2-메틸이미다졸 의 용매로 아세톤 대신에 하기 표 1에 기재된 용매를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여, 비교예 3 내지 5의 ZIF-8 나노시트를 제조하였다. 그 물성은 도 4에 도시하였다.

표 1

	실시예 1	비교예 3	비교예 4	비교예 5
용매	아세톤	메탄올	DMF	물

[0068] 평가 1. 형상 분석

[0069] 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM, IT-500HR JEOL)을 이용하여 실시예와 비교예의 ZIF-8 전구체 나노시트 및 ZIF-8 나노시트의 형상을 분석하여 도 1 내지 5에 도시하였다. 또한, ZIF-8 전구체 나노시트 합성에 사용된 알칼리 수용액 종류에 따른 ZIF-8 전구체 나노시트의 종횡비를 분석하여 하기 표 2에 기재하였다.

[0070] 도 1 및 2를 참조하면 본 발명의 실시예에 따른 제조방법은 높은 종횡비를 가지는 ZIF-8 나노시트를 제공할 수 있으며, ZIF-8 전구체 나노시트의 형상을 효과적으로 유지하면서 ZIF-8 나노시트로 전환됨을 확인할 수 있다.

[0071] 반면에, 도 3을 참조하면 LiOH 대신에 NaOH와 KOH를 사용할 경우 결정구조는 동일하더라도 종횡비가 현저히 저하된 ZIF-8 전구체 나노시트가 제조되는 것을 알 수 있다. 또한, 도 4를 참조하면 ZIF-8 전구체 나노시트에서 ZIF-8 나노시트로의 전환 과정에서 케톤계 용매를 사용하지 않을 경우, 전환 효율이 떨어지거나 ZIF-8 전구체 나노시트의 형상이 무너지는 것을 알 수 있다.

표 2

	실시예 1	비교예 1	비교예 2
염기 수용액	LiOH	NaOH	KOH
ZIF-8 전구체 나노시트 종횡비	70	20	20

[0073] [실시예 4] 기체 분리막의 제조

[0074] 6FDA-DAM 폴리이미드(중량평균분자량 240,000 Da, 한국화학연구원)를 N-메틸-2-피롤리돈(NMP, N-Methyl-2-pyrrolidone)에 용해하여 20 wt%의 6FDA-DAM 용액을 제조하였다. 또한, 이와 별도로 분산의 용이성을 확보하기 위해 14 wt%의 6FDA-DAM 저점도 NMP 용액을 제조하였다. 상기 14 wt%의 6FDA-DAM 용액에 실시예 1의 ZIF-8 나노시트 0.2667 g을 투입하여 분산시킨 뒤, 상기 20 wt%의 6FDA-DAM 용액과 혼합하였다. 결과적으로 얻어진 ZIF-8/6FDA-DAM 혼합용액은 용매를 제외한 고분자와 ZIF-8 나노시트 중량비가 6:4 였다. 상기 혼합용액을 유리기관 상에 바코터(bar coater, Yoshimitsu, YBA-7)를 이용하여 도포하였다. 그 후, 진공오븐에서 80℃에서 1시간, 100℃에서 1시간, 120℃에서 1시간, 200℃에서 16시간 건조하여, 두께 61  $\mu\text{m}$ 인 ZIF-8/6FDA-DMA 복합 분리막을 제조하였다(도 5 및 도6).

[0075] [비교예 6]

[0076] 실시예 1의 ZIF-8 나노시트 대신에 비교예 1에서 제조된 ZIF-8 나노시트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 실시하여 비교예 6의 복합 분리막을 제조하였다.

[0077] [비교예 7]

[0078] 실시예 1의 ZIF-8 나노시트 대신에 등방형 ZIF-8 나노입자를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 실시하여 비교예 7의 복합 분리막을 제조하였다. 등방형 ZIF-8 나노 입자는 150 ml 메탄올( $\text{CH}_3\text{OH}$ )용액에 1.4 g의 2-메틸이미다졸(2-MeIm)과 1.4 g의 질산아연6수화물 (Zinc nitrate hexahydrate,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )을 25 ℃에서 1시간 교반시켜 제조하였다.

[0079] 평가 3. 분리막 성능

[0080] 25℃, 1bar 조건에서 Wicke-Kallenbach법을 사용하여, 실시예 및 비교예에서 제조된 분리막의 프로판( $\text{C}_3\text{H}_8$ )/프로필렌( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) 기체 혼합물로부터 프로필렌의 분리 성능을 분석하였다.

[0081] 구체적으로, 유량제어기(mass flow controller, MFCs)를 사용하여, 프로판 및 프로필렌 기체가 각각 10 ml/min의 유량으로 기체 분리막에 도입되었다. 기체 분리막의 투과부 쪽에서는 쓸개 기체(Sweep gas)인  $\text{N}_2$ 가 20 ml/min 유량으로 도입되고, 투과된 기체와 함께 혼합되어 가스 크로마토그래피(YL6500 GC, YonginCromass)로 주입되었다. GC로 투과된 기체의 농도를 분석하고, 투과도를 계산하였으며(식 1), 계산된 프로필렌의 투과도와 프로판의 투과도의 비로 선택도를 계산하였다(식 2).

[0082] [식 1]

[0083] 
$$P_i = N_i \times l / (A \times P_a)$$

[0084] 상기 식 1에서,  $N_i$ 은 투과된 기체 몰유량(mol/s)이고, A는 가스가 투과되는 막의 면적( $\text{m}^2$ ), l은 분리막 두께,  $P_a$ 는 기체 분리막 양단의 압력차(Pa)이다.

[0085] [식 2]

[0086] 
$$\text{선택도} = P_{\text{프로필렌}} / P_{\text{프로판}}$$

표 4

	실시예 4	비교예 6	비교예 7
선택도	28.5	15	12

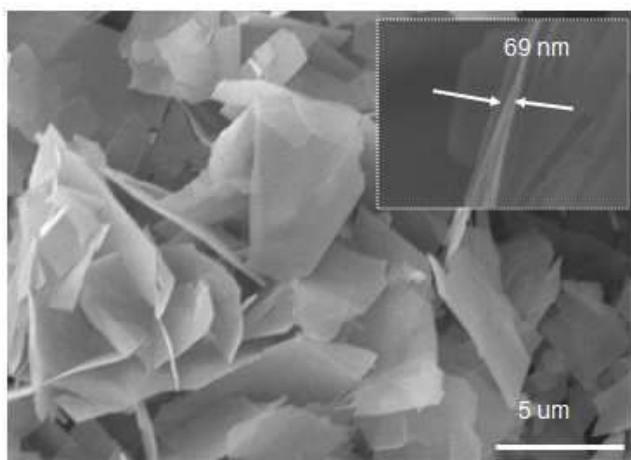
[0088] 도 6과 같이, 본 발명의 실시예에 따른 분리막은 프로필렌 기체에 대한 투과도 109.8 Barrer, 선택도 28.5를 하루 동안 유지하며, 안정적이고 우수한 성능을 구현함을 확인하였다.

[0089] 반면에, 상기 표 4를 참조하면 비교예 1의 ZIF-8 나노시트를 사용하여 제조된 비교예 8의 분리막과 ZIF-8 나노입자를 사용하여 제조된 비교예 9의 분리막은 프로필렌 기체에 대한 선택도가 현저히 저하되는 것을 알 수 있다.

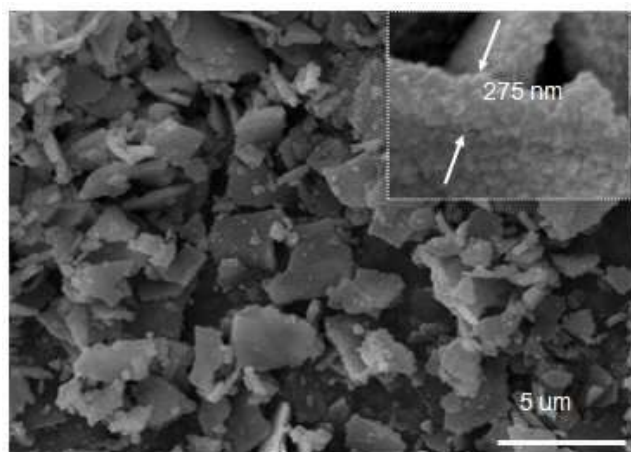
- [0090] 정리하면, 본 발명의 일 양태에 따른 제조방법은 완벽한 이차원 구조 및 우수한 순도를 가지는 ZIF-8 나노시트를 제공할 수 있으며, 이로부터 제조된 기체 분리막은 탁월한 기체 선택도 및 투과도를 동시에 구현할 수 있다. 나아가, 본 발명의 일 양태에 따른 금속-유기 골격체 나노시트의 제조방법은 공정이 매우 간단하여 대량생산에 적용이 용이하며, 산업적으로 적용 가능성이 매우 높을 것으로 기대된다.
- [0091] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0092] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

## 도면

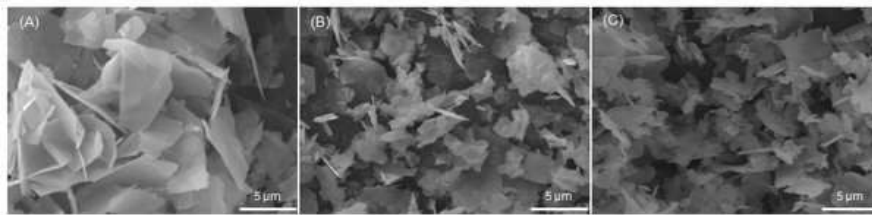
### 도면1



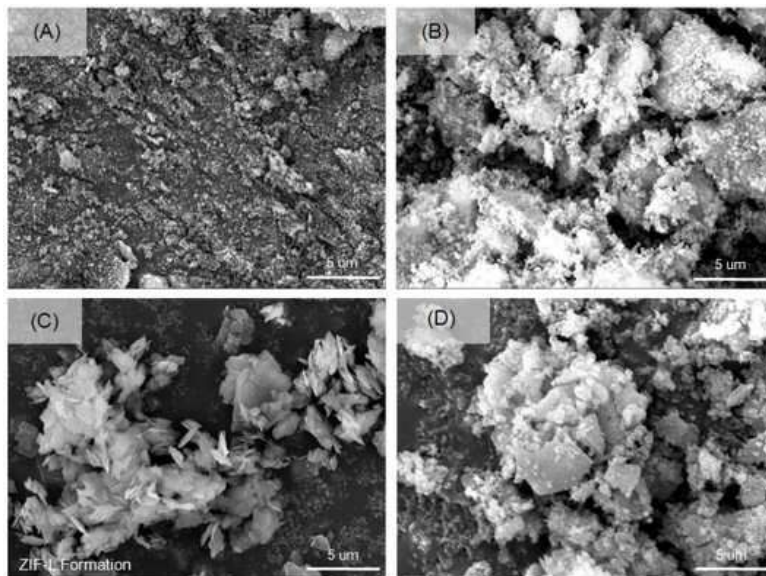
### 도면2



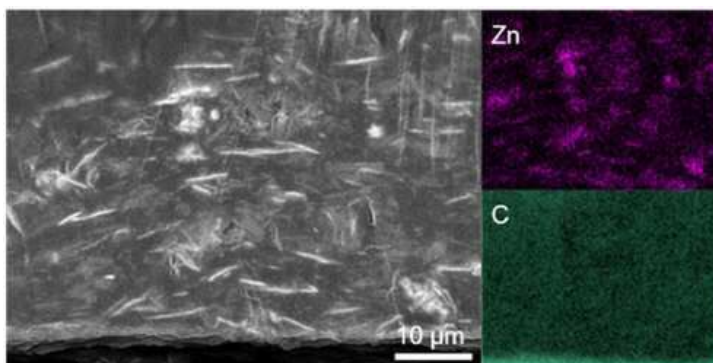
도면3



도면4



도면5



도면6

