(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년12월15일
(11) 등록번호 10-2477541
(24) 등록일자 2022년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B01D 53/22* (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
*B01D 69/10* (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
*B01D 71/02* (2006.01) *B01D 71/06* (2006.01)
*C01B 3/50* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*B01D 53/228* (2013.01)
*B01D 67/0088* (2022.08)
(21) 출원번호 10-2021-0038430
(22) 출원일자 2021년03월25일
심사청구일자 2021년03월25일
(65) 공개번호 10-2022-0104612
(43) 공개일자 2022년07월26일
(30) 우선권주장
1020210006761 2021년01월18일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020200054768 A
*(뒷면에 계속)*
전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자
**연세대학교 산학협력단**
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
**김대우**
서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 GS칼텍스 산학협력관 301호
**최은지**
서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 GS칼텍스 산학협력관 309호
(74) 대리인
**특허법인 플러스**

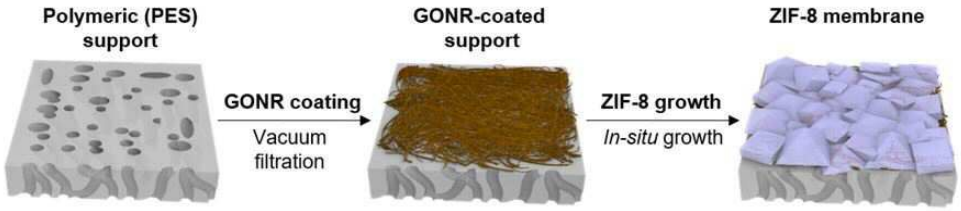
심사관 : 김훈석

(54) 발명의 명칭 **그래핀 나노리본과 금속-유기 골격체 기반의 기체 분리막 및 이의 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명은 다공성 지지체, 상기 다공성 지지체 상의 1차원 탄소체를 포함하는 제1층 및 상기 1차원 탄소체 상의 금속-유기 골격체를 포함하는 제2층을 포함하는 기체 분리막에 관한 것이다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
*B01D 69/10* (2022.08)
*B01D 69/12* (2022.08)
*B01D 71/021* (2022.08)
*B01D 71/06* (2013.01)
*C01B 3/503* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020200045966 A
KR102006927 B1
Nik Abdul Hadi, Ahmad Fauzi & Noorhana / Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering) 79:1-2 (2017) 59-63(2016.12.01.)*
한국고분자학회 학술대회 연구논문 초록집, 2020, 45권, 1호(Direct Growth of Ultrathin ZIF-8 Membrane on Graphene Nanoribbon Treated Polymeric Support for hydrogen/hydrocarbon Separation_최은지, 김대우)(2020.10.08.)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

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
공지예외적용 : 있음

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

다공성 지지체, 상기 다공성 지지체 상의 그래핀 나노리본을 포함하는 제1층 및 상기 제1층 상의 제올라이트형 이미다졸계 골격체를 포함하는 제2층을 포함하는 기체 분리막.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

삭제

### 청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 그래핀 나노리본의 종횡비는 5 내지 500인, 기체 분리막.

### 청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 제2층은 제올라이트형 이미다졸계 골격체가 제1층의 표면상에 등각적으로 코팅되어 형성된 비다공질 막인, 기체 분리막.

### 청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 제올라이트형 이미다졸계 골격체의 평균 기공 크기는 1 내지 5 nm인, 기체 분리막.

### 청구항 8

삭제

### 청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 제1층(L1)과 제2층(L2)의 두께의 비(L2/L1)는 5 내지 100인, 기체 분리막.

### 청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 다공성 고분자 지지체인, 기체 분리막.

### 청구항 11

제 1항에 있어서,

423.15K 조건에서 수소 및 메탄을 포함하는 기체 혼합물에 대한 수소 투과도가 $10^{-8}$ $mol/m^2 \cdot pa \cdot s$ 이상이며, 수소 선택도가 50이상인, 기체 분리막.

**청구항 12**

제 1항에 있어서,

298.15K 조건에서 수소 및 프로판을 포함하는 기체 혼합물에 대한 수소 투과도가 $10^{-8}$ mol/$m^2$ · pa · s 이상이며, 수소 선택도가 1000이상인, 기체 분리막.

**청구항 13**

제 1항에 있어서,

298.15K 조건에서 이산화탄소 및 메탄을 포함하는 기체 혼합물에 대한 이산화탄소 투과도가 $10^{-9}$ $molm^2$ · pa · s 이상이며, 이산화탄소 선택도가 10이상인, 기체 분리막.

**청구항 14**

다공성 지지체 상에 그래핀 나노리본을 코팅하는 단계;

$Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Al^{3+}$, $Fe^{2+}$ 및 $Cr^{3+}$에서 선택되는 금속 이온을 포함하는 금속 전구체 및 이미다졸계 화합물을 포함하는 반응 용액을 제조하는 단계; 및

상기 그래핀 나노리본이 코팅된 다공성 지지체를 상기 반응 용액에 함침하여 제올라이트형 이미다졸계 골격체를 코팅하는 단계;

를 포함하는 기체 분리막의 제조방법.

**청구항 15**

제1항, 제5항 내지 제7항 및 제9항 내지 제13항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 기체 분리막을 이용하여 기체 혼합물로부터 수소를 분리하는 것을 특징으로 하는, 수소 분리 방법.

**청구항 16**

제 15항에 있어서, 상기 기체 혼합물은 탄화수소 및 수소를 포함하는, 수소 분리방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 그래핀 나노리본과 금속-유기 골격체 기반의 기체 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 금속-유기 골격체(metal organic frameworks, MOF)는 금속이온 또는 금속 이온 클러스터가 유기 리간드와 배위결합을 통해 형성된 결정성 유무기 하이브리드 물질이다. 상기 금속-유기 골격체는 미세 다공성 구조(microporous)의 재료로, 기공 크기 및 물리/화학적 성질을 금속 원자 및 유기 리간드의 선택에 의해 조절할 수 있기 때문에, 가스 저장 및 흡수, 촉매 작용, 및 분리막으로서 응용 가능성을 가진다. 특히, MOF 분리막은 정밀한 원자 수준 크기의 기공과 결정 구조로, 차세대 고성능 가스 분리막 소재로 각광받고 있다.

[0003] 하지만, MOF 기반의 가스 분리막을 대면적으로 제조하는 것은 쉽지 않고, 대면적 제조 시 두꺼운 분리막 두께로 인하여 성능 향상에 한계가 존재한다. 초박막의 MOF 분리막은 대부분 무기 재료의 지지체에만 적용이 가능한데, 생산 비용이 높고 대량 생산에 적합하지 않다. 따라서, MOF 박막을 고분자 지지체에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자 소재는 가격경쟁력이 있는 소재로서 원가 및 제조공정 비용을 절감할 수 있지만, 고분자 지지체 상에 MOF가 균일하게 고밀도로 성장하는 것은 매우 어렵다. 이는, 고분자와 MOF간의 결합이 약하기 때문에, 고분자 지지체와 MOF 계면 결함으로 인한 성능 저하 문제가 존재하기 때문이다. 따라서, 이러한 계면의 결함을 줄이고 고분자 지지체에서 MOF를 균일하고 고밀도로 성장시켜, MOF 박막을 형성하기 위한 연구가 각광받고 있다.

[0004] 최근에는 2차원 평면구조의 단일층을 갖고, 기계적 강도 및 열적, 화학적 특성이 우수하며 박막화가 가능한 그

래핀 소재에 주목하여, 다공성 고분자 지지체 위에 그래핀을 전사하고 복합막을 제조한 사례가 있다. 하지만, 이차원 입자의 조밀한 적층 구조 및 이로 인해 형성되는 상대적으로 긴 투과유로로 인해 기체에 대한 투과도가 우수 하지 못하다는 문제점이 존재한다.

[0005] 한편, 산화그래핀을 다공성 고분자 지지체 위에 코팅하여 분리막으로 활용하게 되면, 분리하려는 목적 물질에 대한 선택도나 투과도를 향상시킬 수 있어 산화그래핀을 활용하는 연구가 계속 진행 중에 있다. 하지만, 산화그래핀으로 코팅하여 분리막을 제조하더라도 투과도를 보다 향상시켜야 하는 문제는 여전히 남아있는 실정이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) KR 10-2006927 B1

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 우수한 기체 투과도 및 선택도를 동시에 구현할 수 있는 금속-유기 골격체 기반의 기체 분리막 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 상술된 목적을 위해, 본 발명은 다공성 지지체, 상기 다공성 지지체 상의 1차원 탄소체를 포함하는 제1층 및 상기 제1층 상의 금속-유기 골격체를 포함하는 제2층을 포함하는 기체 분리막을 제공한다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 1차원 탄소체는 히드록실기, 에폭시기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 극성 관능기를 포함하는 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 1차원 탄소체의 극성 관능기는 1차원 탄소체의 에지(edge)에 편재하는 그래핀계 화합물일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 그래핀계 화합물은 그래핀 나노리본일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 1차원 탄소체의 종횡비는 5 내지 500일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제2층은 금속-유기 골격체가 제1층의 표면상에 등각적으로 코팅되어 형성된 비다공질 막일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 금속-유기 골격체의 평균 기공 크기는 1 내지 5 nm일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 금속-유기 골격체는 제올라이트형 이미다졸계 골격체일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제1층(L1)과 제2층(L2)의 두께의 비(L2/L1)는 5 내지 100일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 다공성 지지체는 다공성 고분자 지지체일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 기체 분리막은 423.15K 조건에서 수소 및 메탄을 포함하는 기체 혼합물에 대한 수소 투과도가 $10^{-8}$ mol/$m^2$ · pa · s 이상이며, 수소 선택도가 100이상일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 기체 분리막은 298.15K 조건에서 수소 및 프로판을 포함하는 기체 혼합물에 대한 수소 투과도가 $10^{-8}$ mol/$m^2$ · pa · s 이상이며, 수소 선택도가 1000이상일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 기체 분리막은 298.15K 조건에서 이산화탄소 및 메탄을 포함하는 기체 혼합물에 대한 이산화탄소 투과도가 $10^{-9}$ mol/$m^2$ · pa · s 이상이며, 이산화탄소 선택도가 10이상일 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명은 다공성 지지체 상에 1차원 탄소체를 코팅하는 단계; 금속 전구체 및 헤테로고리형 화합물을 포함하는 반응 용액을 제조하는 단계; 및 상기 1차원 탄소체가 코팅된 다공성 지지체를 상기 반응 용액에 함침하여 금속-유기 골격체를 코팅하는 단계;를 포함하는 기체 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 기체 분리막을 이용하여 기체 혼합물로부터 수소를 분리하는 것을 특징으로 하는, 수소 분리 방법을 제공한다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 기체 혼합물은 탄화수소 및 수소를 포함하는 것일 수 있다.

## 발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 기체 분리막은 다공성 지지체 상에 그래핀 나노리본 층 및 비다공질 금속-유기 골격체 박막으로 이루어진 다층 구조를 포함함으로써, 우수한 기체 투과도 및 선택도를 동시에 구현할 수 있다. 구체적으로, 그래핀 나노리본은 1차원 구조이기 때문에, 기체의 투과는 방해하지 않으면서 금속-유기 골격체 입자가 다공성 지지체로 침투하는 것을 억제할 수 있다. 또한, 금속-유기 골격체의 균일한 성장 및 고밀도의 성장을 가능하도록 하여, 그래핀 나노리본 층 상에 비다공질 금속-유기 골격체 박막을 형성할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명에 따른 기체 분리막은 기존의 무기 다공성 지지체 대신에 다공성 고분자 지지체를 사용함에도 불구하고 우수한 기체 투과도 및 선택도를 동시에 구현할 수 있으며, 생산 비용의 절감 및 대량 생산에 적용이 용이하다.

[0026] 즉, 본 발명에 따른 기체 분리막은 저비용으로 고순도의 기체를 효과적으로 분리할 수 있고, 기체 분리막에 채용되는 금속-유기 골격체의 종류에 따라 다양한 기체의 분리가 가능하다. 특히, 본 발명에 따른 기체 분리막은 탄화수소 기체 대비 수소에 대해 우수한 선택성 및 높은 투과도를 나타내는 바, 고순도의 수소를 경제적으로 생산할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 기체 분리막(ZIF-8/GONR/PES)의 제조 방법을 도시화 한 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 기체 분리막(ZIF-8/GONR/PES)의 단면도이다.

도 3은 MWCNT 및 GONR의 FT-IR 측정 결과이다.

도 4는 (a)MWCNT 및 (b)GONR의 XPS측정 결과이다.

도 5는 (a)PES, (b)-(c)GONR/PES및 (d)-(e)ZIF-8/GONR/PES(실시예 1)의 상층부 표면 SEM 측정 결과이다.

도 6은 (a)ZIF-8/Si(비교예 1) 및 (b)ZIF-8/GONR/PES(실시예 1)의 상층부 표면 SEM 측정 결과이다.

도 7은 (a)ZIF-8/PES(비교예 2) 및 (b) ZIF-8/GONR/PES(실시예 1)의 단면 SEM 및 단면 SEM-EDX mapping(Zn) 측정 결과이다.

도 8은 본 발명에 따른 기체 분리막 A(ZIF-8/GONR/PES)의 단면 TEM 및 단면 TEM-EDX mapping(C, Zn, N) 측정 결과이다.

도 9는 본 발명에 따른 기체 분리막 A(ZIF-8/GONR/PES)의 단일 기체 투과도 측정 결과이다.

도 10은 본 발명에 따른 기체 분리막 A(ZIF-8/GONR/PES)의 혼합 기체($H_2/CH_4$) 투과도 측정 결과이다.

도 11은 본 발명에 따른 기체 분리막 A(ZIF-8/GONR/PES)의 혼합 기체($H_2/C_3H_8$) 투과도 측정 결과이다.

도 12는 본 발명에 따른 기체 분리막 A((ZIF-8/GONR/PES)의 혼합 기체($CO_2/CH_4$) 투과도 측정 결과이다.

도 13은 본 발명에 따른 기체 분리막 A(ZIF-8/GONR/PES)의 단일 기체 및 혼합 기체 시스템에서, $H_2$에 대한 선택도를 비교한 그래프이다.

도 14는 본 발명에 따른 기체 분리막 A(ZIF-8/GONR/PES)의 $H_2$ 투과도에 탄화수소 기체가 미치는 영향을 테스트한 결과이다.

도 15는 본 발명에 따른 기체 분리막 A(ZIF-8/GONR/PES)의 탄화수소 기체 투과도에 $H_2$가 미치는 영향을 테스트한 결과이다.

도 16은 본 발명에 따른 기체 분리막 A(ZIF-8/GONR/PES)의 단일 기체 및 혼합 기체의 투과 현상을 도식화 한 것이다.

도 17은 기존 ZIF-8기반 분리막과 본 발명에 따른 기체 분리막 A의 $H_2$ 투과도 및 선택도를 비교한 그래프이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] 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.

[0031] 본 발명은 다공성 지지체, 상기 다공성 지지체 상의 1차원 탄소체를 포함하는 제1층 및 상기 1차원 탄소체 상의 금속-유기 골격체를 포함하는 제2층을 포함하는 기체 분리막을 제공한다. 본 발명에 따른 기체 분리막은 유무기 복합 형태의 기체 분리막을 제공함에 따라, 분리되는 특정 기체 성분에 대해 선택도 및 투과도가 모두 뛰어난 장점을 가지며, 특히 수소 기체에 대해 선택도 및 투과도가 모두 현저한 장점을 가진다.

[0032] 이하, 본 발명에 따른 기체 분리막의 일 구성요소인, 다공성 지지체를 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0033] 다공성 지지체

[0034] 본 명의 일 실시예에 따른 상기 다공성 지지체는 기체 분리막의 지지체로 사용되는 재질이면 특별히 제한되지 않으나, 비한정적인 일 예로, 다공성 무기 지지체 또는 다공성 고분자 지지체일 수 있다. 다공성 무기 지지체로는 다공성 알루미나 지지체, 다공성 실리카 지지체 또는 다공성 알루미노실리케이트 지지체일 수 있으나, 특정 무기 소재로 제한 받지 않는다.

[0035] 구체적으로, 다공성 지지체는 다공성 고분자 지지체인 것이 바람직하고, 다공성 고분자 지지체의 재질로는 천연 고분자 또는 합성 고분자일 수 있으며, 특정 고분자로 제한 받지 않는다.

[0036] 상기 천연 고분자로는 셀룰로스계 고분자 또는 이의 유도체일 수 있으며, 상기합성 고분자의 비한정적인 예로, 폴리카보네이트계, 폴리아미드계, 폴리이미드계, 폴리올레핀계, 폴리아크릴레이트계, 폴리설폰계, 폴리에테르계 및 폴리에스테르계 등에서 선택될 수 있다. 구체적인 일 예로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐, 폴리메틸펜텐, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 비한정적으로 폴리에테르설폰을 사용하는 것이 보다 바람직할 수 있다.

[0037] 다공성 고분자 지지체는 용액 캐스팅 후 상전이법에 의해 제조될 수 있으나, 이는 일 예일뿐, 다공성 고분자 지지체를 제조하는 공지의 방법이라면 이제 제한 받지 않는다. 다공성 고분자 지지체는 대칭적 막(symmetric membrane) 또는 비대칭적 막(asymmetric membrane)일 수 있으며, 구체적으로 투과도와 선택도를 동시에 개선시킬 수 있는 면에서, 비대칭적 막일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 다공성 지지체의 기공의 평균 크기는 0.01 μm 내지 10 μm 일 수 있으며, 바람직하게는 0.05 μm 내지 5 μm일 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.1 μm 내지 3 μm일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 다공성 지지체의 기공율은 20% 내지 80%일 수 있으며, 바람직하게는 20% 내지 60%일 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 지지체는 상기 수치범위의 기공 크기 및 기공율을 가짐에 따라, 기체 분리막으로 흡착된 기체 분자가 지지체를 용이하게 투과할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 다공성 지지체의 두께는 1 μm 내지 1 cm일 수 있고, 바람직하게는 1 μm 내지 1000 μm, 보다 바람직하게 5 μm 내지 500 μm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 1차원 탄소체

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 1차원 탄소체는 히드록실기, 에폭시기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선

택되는 어느 하나 이상의 극성 관능기를 포함하는 것일 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 극성 관능기는 1차원 탄소체의 에지(edge)에 편재할 수 있으며, 1차원 탄소체 총 원자 중 극성 관능기에 함유되는 헤테로원자의 비율은 0.1 내지 50원자%, 바람직하게 0.1 내지 20원자%, 보다 바람직하게 1 내지 10원자%로 포함될 수 있으나, 이에 제한 받지 않는다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 1차원 탄소체는 상기와 같은 극성 관능기를 포함함에 따라 일정한 수준의 친수성을 가질 수 있기 때문에, 물에 대한 분산성이 우수하여 균일한 수분산 또는 수용액을 형성할 수 있으며, 수분산액 또는 수용액을 다양한 기재 또는 지지체 상에 도포함으로써, 균일한 1차원 탄소체 코팅층(제1층)을 용이하게 형성할 수 있다.

[0045] 바람직한 일 양태에 따르면, 에지(edge)에 편재하는 극성 관능기를 포함하는 상기 1차원 탄소체는 전술한 바와 같이 극성 관능기에 의한 일정한 수준의 친수성 및 탄소에 의한 소수성을 동시에 가짐으로써, 다공성 지지체의 표면 특성에 크게 의존하지 않고 균일한 1차원 탄소체 코팅층(제1층)을 형성하여, 다공성 지지체의 표면에 존재하는 기공을 효과적으로 폐쇄할 수 있다. 또한, 상기와 같은 극성 관능기는 금속-유기 골격체의 성장을 촉진시키고, 균일하고 고밀도의 금속-유기 골격체 성장을 가능하게 하기 때문에, 1차원 탄소체 코팅층 상에 견고하고 결함 없는 금속-유기 골격체 박막을 형성할 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 1차원 탄소체는 그래핀 나노리본일 수 있으며, 상기 그래핀 나노리본은 다공성 지지체 상에 균일하게 코팅되어 제1층 박막을 형성하는데 특히 바람직할 수 있다.

[0047] 그래핀 나노리본이 다공성 지지체 상에 박막을 형성함에 따라, 기체의 투과는 방해하지 않으면서 금속-유기 골격체 입자가 다공성 지지체로 침투하는 것을 억제할 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 기체 분리막은 우수한 기체 투과도 및 선택도를 동시에 구현할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제1층은 5 nm 내지 100 nm 두께로 형성될 수 있으며, 바람직하게는 10 nm 내지 60nm 두께로 형성될 수 있다. 상기 수치 범위에서, 기체의 투과는 방해하지 않으면서, 다공성 지지체의 표면에 존재하는 기공을 모두 폐쇄하여 금속-유기 골격체 입자의 침투를 효과적으로 억제할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 그래핀 나노리본은, 그래핀 나노리본 전구체에 강산 용액 및 산화제를 처리하여 제조될 수 있다. 상기 그래핀 나노리본 전구체는 다중벽 탄소 나노튜브일 수 있으며, 변형된 휴머스법(modified Hummer's method)을 통해 제조되는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 그래핀 나노리본은 i)다중벽 탄소 나노튜브 분말을 진한 황산($H_2SO_4$) 용액에 첨가하는 단계; ii)상기 혼합 용액에 산화제인 과망간산칼륨($KMnO_4$)를 첨가하는 단계; 및 iii)상기 혼합 용액에 증류수 및 중화제인 과산화수소($H_2O_2$)를 첨가하여 반응을 종결시키고, 진공 여과하는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 그래핀 나노리본의 종횡비는 5 내지 500일 수 있으며, 보다 바람직하게는 5 내지 100일 수 있다. 구체적으로, 상기 그래핀 나노리본의 단축의 길이는 1 nm 내지 5 nm일 수 있고, 장축의 길이는 5 nm내지 2500 nm일 수 있다.

[0051] 상기 수치 범위에서, 상기 그래핀 나노리본은 우수한 표면적을 가지게 되고, 금속-유기 골격체의 성장 사이트가 넓어질 수 있다. 이에 따라, 금속-유기 골격체가 제1층의 표면상에 등각적으로 코팅되어 비다공질 막을 형성할 수 있다.

[0052] 금속-유기 골격체

[0053] 본 발명에 따른 기체 분리막은 금속-유기 골격체(MOF)의 종류에 따라 다양한 기체의 분리가 가능하다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 금속-유기 골격체는 금속 이온과 유기 리간드의 배위 결합을 통해 형성된 다공성 구조체로, 상기 금속 이온은 $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Al^{3+}$, $Fe^{2+}$ 및 $Cr^{3+}$ 등에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 금속-유기 골격체의 유기 리간드는 헤테로원소를 포함하는 헤테로고리형 유기 리간드일 수 있으며, 헤테로고리에 포함되는 헤테로원소는 질소, 산소 또는 황일 수 있다. 바람직한 헤테로고리형 유기 리간드로는, 이미다졸계 유기 리간드일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 리간드의 분자량은 50 내지 200 g/mol일 수 있고, 바람직하게는 50 내지 170 g/mol일 수 있으며, 보다 바람직하게는 60 내지 150 g/mol일 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-유기 골격체는, 보다 바람직하게, 제올라이트형 이미다졸계 골격체(Zeolitic imidazolate framework, ZIF)일 수 있으며, 구체적인 일 예로 ZIF-8, ZIF-7 및 ZIF-90에서 선택될 수 있다.

[0057] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 금속-유기 골격체의 종류로 ZIF-8을 일 예로 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 상기 ZIF-8(zeolitic imidazolate framework-8; 2-methylimidazole, zinc salt)은 금속 이온으로 $Zn^{2+}$을, 유기 리간드로 2-메틸이미다졸레이트(2-Melm)를 포함하는 금속-유기 골격체이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 기체 분리막은, 금속-유기 골격체로 상기 ZIF-8을 채용함에 따라, 특히 수소에 대한 우수한 투과도 및 선택도를 구현할 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 금속-유기 골격체의 평균 기공 크기는 1 내지 5 nm일 수 있고, 보다 바람직하게는 2 내지 4 nm일 수 있다. 상기 수치 범위에서, 본 발명에 따른 기체 분리막은 혼합 기체 시스템에서, 특히 수소에 대해 현저히 우수한 선택도를 구현할 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제2층은 금속-유기 골격체가 제1층의 표면상에 등각적으로 코팅되어 형성된 비다공질 막일 수 있다. 상기 제2층은 30 nm 내지 500nm 두께로 형성될 수 있고, 바람직하게는 50 nm 내지 400 nm일 수 있으며, 보다 바람직하게는 100 nm 내지 400nm일 수 있다.

[0061] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제1층(L1)과 제2층(L2)의 두께의 비(L2/L1)는 5 내지 100일 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 20, 보다 바람직하게는 5 내지 10일 수 있다. 상기 수치범위에서, 본 발명에 따른 기체 분리막은 수소에 대한 우수한 투과도 및 선택도를 동시에 구현할 수 있다.

[0062] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 기체 분리막은, 423.15K 조건에서 수소 및 메탄을 포함하는 기체 혼합물에 대한 수소 투과도가 $10^{-8}$ mol/$m^2$·pa·s 이상이며, 수소 선택도가 50이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 수소 투과도는 $10^{-7}$ mol/$m^2$·pa·s 이상이며, 수소 선택도가 100이상일 수 있다.

[0063] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 기체 분리막은, 298.15K 조건에서 수소 및 프로판을 포함하는 기체 혼합물에 대한 수소 투과도가 $10^{-8}$ mol/$m^2$·pa·s 이상이며, 수소 선택도가 1000이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 수소 투과도는 $3x10^{-7}$ mol/$m^2$·pa·s 이상이며, 수소 선택도가 1100이상일 수 있다

[0064] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 기체 분리막은 298.15K 조건에서 이산화탄소 및 메탄을 포함하는 기체 혼합물에 대한 이산화탄소 투과도가 $10^{-9}$ mol/$m^2$·pa·s 이상이며, 이산화탄소 선택도가 10이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 이산화탄소 투과도는 $5x10^{-9}$ mol/$m^2$·pa·s 이상이며, 이산화탄소 선택도가 20이상일 수 있다.

[0065] 요약하면, 본 발명에 따른 기체 분리막은 다공성 지지체 상에 그래핀 나노리본 층 및 비다공질 금속-유기 골격체 박막으로 이루어진 다층 구조를 포함함으로써 우수한 기체 투과도 및 선택도를 동시에 구현할 수 있다. 1차원 구조의 탄소체인 그래핀 나노리본은 기체의 투과는 방해하지 않으면서 금속-유기 골격체 입자가 다공성 지지체로 침투하는 것을 억제할 수 있다. 이에 따라, 그래핀 나노리본 층 상에 금속-유기 골격체의 균일한 성장 및 고밀도의 성장을 가능하도록 하여 비다공질 금속-유기 골격체 박막을 형성할 수 있다. 바람직하게, 본 발명에 따른 기체 분리막은 기존의 실리카 등의 다공성 무기 지지체를 사용하지 않고 다공성 고분자 지지체를 사용함에도 불구하고 우수한 기체 투과도 및 선택도를 동시에 구현할 수 있으며, 매우 높은 경제성을 구현할 수 있다.

[0066] 기체 분리막의 제조방법

[0067] 본 발명은 i)다공성 지지체 상에 1차원 탄소체를 코팅하는 단계; ii)금속 전구체 및 헤테로고리형 화합물을 포함하는 반응 용액을 제조하는 단계; 및 iii)상기 1차원 탄소체가 코팅된 다공성 지지체를 상기 반응 용액에 함침하여 금속-유기 골격체를 코팅하는 단계; 를 포함하는 기체 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0068] 제1층 형성

[0069] 구체적으로, 상기 단계 i)은 다공성 지지체 상에 1차원 탄소체를 포함하는 제1층을 형성하는 것으로, 1차원 탄소체가 포함된 분산액을 다공성 지지체에 도포하는 단계; 및 40 내지 60℃ 오븐에서 진공 건조하여 박막을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0070] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 1차원 탄소체는 그래핀 나노리본일 수 있다. 또한, 상기 분산액의 농도는

0.001 내지 0.1 mg/ml일 수 있으며, 0.001 내지 0.05 mg/ml인 것이 보다 바람직하다. 상기 수치 범위에서, 그래핀 나노리본이 균일하게 코팅된 박막을 형성할 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 분산액의 용매는, 1차원 탄소체를 분산시킬 수 있는 것이라면 특별히 제한하지 않지만, 물, 에탄올(Ethanol), 2-프로판올(2-propanol), 아세톤(Acetone), 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide) 또는 메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone)일 수 있으며, 물을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0072] 제2층 형성

[0073] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 단계 ii)는, 제2층을 형성하기 위한 반응 용액을 제조하는 것으로, 금속 전구체를 포함하는 수용액 및 헤테로고리형 화합물을 포함하는 수용액을 혼합하여 제조할 수 있다.

[0074] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 반응 용액은 금속 이온 및 헤테로고리형 화합물이 1:10 내지 1:100의 몰비로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 1:20 내지 1:80일 수 있고, 1:30 내지 1:70로 포함된 것이 특히 바람직하다.

[0075] 구체적으로, 상기 반응 용액에서 금속 이온의 농도는 0.001 M 내지 0.05 M, 바람직하게는 0.01 M 내지 0.05 M로 포함될 수 있으며, 상기 반응 용액에서 헤테로고리형 화합물의 농도는 0.01 M 내지 5.0 M, 바람직하게는 0.3 M 내지 3.5 M로 포함될 수 있다.

[0076] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 단계 iii)은, 상기 제1층 상에 금속-유기 골격체를 포함하는 제2층을 형성하는 단계이다. 구체적으로, 상기 단계 ii)의 반응 용액을 40 내지 60 ℃에 두어 금속-유기 골격체 성장 용액을 제조하는 단계; 제1층이 형성된 다공성 지지체를 상기 성장 용액에 1 시간 내지 2시간 동안 함침하여 금속-유기 골격체를 성장시키는 단계; 및 증류수에 세척하고 20 내지 30 ℃ 오븐에서 밤새 건조하여 박막을 형성하는 단계를 포함한다.

[0077] 또한, 본 발명은 상기 기체 분리막을 이용하여 기체 혼합물로부터 수소를 분리하는 것을 특징으로 하는, 수소 분리 방법을 제공한다.

[0078] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 기체 혼합물은 탄화수소 및 수소를 포함할 수 있으며, 구체적으로, 본 발명에 따른 상기 탄화수소는 C1 내지 C8의 지방족 탄화수소일 수 있으며, 예시적으로 $CH_4$, $C_2H_4$, $C_2H_6$, $C_3H_6$ 및 $C_3H_8$ 등에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0079] 본 발명의 일 실시예에 따른 기체 분리막은 금속-유기 골격체의 종류에 따라 분리 가능한 기체의 종류 역시 달라질 수 있다.

[0080] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다. 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0081] **[제조예 1]** 그래핀 나노리본(graphene oxide nanoribbon, GONR) 분산액 제조

[0082] 그래핀 나노리본(GONR)은 변형된 Hummer's 방법(modified Hummer's method)를 통해 제조되었다. 다중벽 탄소나노튜브(Multi walled carbon nanotubes, MWCNT) power (2.005 g)를 98% 황산 (130 ml)에 넣은 뒤, 과망간산 칼륨($KMnO_4$) 10.2 g을 천천히 첨가하였다. 상기 혼합물을 35℃의 water bath에 넣어 32시간 동안 교반한 후, ice bath로 옮겨 증류수 150 ml와 30% 과산화수소($H_2O_2$) 40ml를 차례로 천천히 첨가하였다. 그 후에, 상기 혼합물을 진공 여과기를 사용하여 여과하고 증류수로 여러 번 씻어 잔여물을 제거하였다. 여과하여 얻어진 GONR을 증류수(200ml)에 넣고, 호모게나이저로 분산시켜 GONR 분산액을 제조하였다.

[0083] **[실시예 1]** 기체 분리막 A(ZIF-8/GONR/PES)의 제조

[0084] 단계 1: 제1층 형성 (GONR/PES)

[0085] 폴레에테르설폰(Polyethersulfone, PES) 멤브레인필터(GVS, 0.2 μm)을 다공성 고분자 지지체로 사용하였다. 상기 제조예 1에서 제조된 GONR 분산액을 0.01 mg/ml이 되도록 증류수로 희석한 뒤에, 희석한 GONR 분산액을 PES 멤브레인필터 상에 도포하여 진공여과 하였다. GONR이 도포된 PES 멤브레인필터는 60℃ 오븐에서 물이 완전히 제거될 때까지 건조하여, PES 지지체 상에 40 nm 두께의 GONR층(제1층)이 형성된 분리막(GONR/PES)을 제조하였

다.

[0086] 단계 2: 제2층 형성 (ZIF-8/GONR/PES)

[0087] 질산아연6수화물(Zinc nitrate hexahydrate, $Zn(NO_3)_26H_2O$) 5.5 g을 증류수 1L에 넣은 용액, 2-메틸이미다졸(2-Melm) 105.5 g을 증류수 1L에 넣은 용액을 25℃에서 30분간 교반하여, 0.029M의 Zinc ion(Zn)과 1.20M의 2-Melm을 제조하였다. 상기 각각의 용액을 100ml씩 혼합하여, 2-Melm/Zn의 몰비가 44.5인 혼합용액을 제조하고, 혼합용액을 50℃의 water bath에 2분 간 두어 ZIF-8 성장 용액을 제조하였다. 그 후에, 상기 단계 1에서 제조된, 제1층이 형성된 분리막(PES/GONR)을 ZIF-8 성장 용액에 1시간 동안 담궈 놓은 뒤, 증류수에 옮겨 씻어주고 25℃ 오븐에서 밤새 건조하여, 상기 제1층 상에 360 nm 두께의 ZIF-8층(제2층)이 형성된 기체 분리막 A(ZIF-8/GONR/PES)를 제조하였다. (도 1 및 도 2)

[0088] **[비교예 1]** 기체 분리막 B(ZIF-8/Si)의 제조

[0089] 상기 실시예 1의 단계 2에서 제조된 ZIF-8 성장 용액에 실리카 지지체(커버글라스, DURAN)을 1 시간 동안 담궈 놓은 뒤, 증류수에 옮겨 씻어주고 25℃ 오븐에서 밤새 건조하여, 기체 분리막 B(ZIF-8/Si)를 제조하였다

[0090] **[비교예 2]** 기체 분리막 C(ZIF-8/PES)의 제조

[0091] 상기 실시예의 단계 2에서 제조된 ZIF-8 성장 용액에, PES 멤브레인필터(GVS, 0.2 μm)를 1 시간 동안 담궈 놓은 뒤, 증류수에 옮겨 씻어주고 25℃ 오븐에서 밤새 건조하여, 기체 분리막 C(ZIF-8/PES)를 제조하였다.

[0092] **[실험예 1]** 기체 분리막의 물성 분석

[0093] 작용기 분석

[0094] 적외선 분광법(Fourier-Transform infrared spectroscopy, FT-IR) 및 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)으로 MWCNT와 실시예에서 제조된 GONR의 작용기를 분석하였으며, 그 결과를 도 3 및 도 4에 도시하였다. 도 3 및 도 4와 같이, MWCNT는 어떠한 작용기도 관찰되지 않은 반면, GONR은 히드록실기, 에폭시기 및 카르복실기의 산소 관능기를 포함하는 것을 확인하였다.

[0095] 표면 분석

[0096] 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM, IT-500HR&7610F-PLUS, JEOL)을 이용하여 PES 지지체, 실시예 1의 단계 1에서 제조된 분리막(GONR/PES) 및 실시예 1의 단계 2까지 완료되어 제조된 기체분리막 A(ZIF-8/GONR/PES)의 상층부 표면을 관찰하여 비교 분석하였다. 그 결과를 도 5에 도시하였으며, 본 발명에 따른 기체 분리막 A는 PES 지지체 상에 제1층 및 제2층이 고르게 형성되었음을 확인하였다.

[0097] 또한, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 기체 분리막 A(ZIF-8/GONR/PES)와 비교예 1의 기체 분리막 B(ZIF-8/Si)에서, ZIF-8의 성장 시간에 따른 상층부 표면을 SEM으로 관찰하고 비교 분석하여, 그 결과를 도 6에 도시하였다. 도 6의 (a)와 같이, 비교예 1의 실리카 지지체에서는 ZIF-8이 균일하게 성장하지 못하는 반면에, 도 6의 (b)와 같이, 실시예 1의 GONR층 상에서는 ZIF-8가 균일하고 빠르게 성장하여 ZIF-8 박막의 층이 형성될 수 있음을 확인하였다.

[0098] 단면 분석

[0099] SEM을 이용하여 본 발명의 실시예 1에서 제조된 기체 분리막 A(ZIF-8/GONR/PES)와 비교예 2의 기체 분리막 C(ZIF-8/PES)의 단면을 관찰하여 비교 분석하고, 그 결과를 도 7에 도시하였다. 도 7의 (b)는 기체 분리막 A 단면의 SEM-EDX(energy dispersive spectroscopy) mapping 이미지(Zn)로, 본 발명에 따른 기체 분리막 A는, PES 지지체 상에 형성된 GONR층이 ZIF-8의 침투를 억제하고, 이로 인해 GONR상에 ZIF-8 박막이 층상 구조로 형성될 수 있음을 확인하였다.

[0100] 또한, 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, Schottky)을 이용하여 본 발명에 따른 기체 분리막 A(ZIF-8/GONR/PES)의 단면을 관찰하였다. 도 8의 (a) 및 (b)는 기체 분리막 A의 단면 TEM 이미지로, 본 발명에 따른 기체 분리막 A는 PES상에 GONR이 약 40nm 두께의 박막으로 형성될 수 있으며, 각 층이 서로 안정적으로 고정되어 있음을 확인하였다. 도 8의 (c) 내지 (e)는 기체 분리막 A 단면의 C, Zn 및 N의 TEM-EDX mapping 이미지를 TEM 이미지와 비교한 것으로, 본 발명에 따른 기체 분리막 A가 안정적인 층상 구조를 이루고 있음을 확인하였다.

[0101] **[실험예 2]** 단일 기체 투과도 측정

[0102] PES 지지체, 실시예 1의 단계 1에서 제조된 분리막(GONR/PES) 및 실시예 1의 단계 2까지 완료되어 제조된 기체 분리막 A (ZIF-8/GONR/PES)에 대한 단일 기체 투과도를 측정하였다. 25℃, 1bar 조건에서, 기체의 종류는 He, $H_2$, $CO_2$, $N_2$, $CH_4$, $C_2H_4$, $C_2H_6$, $C_3H_6$ 및 $C_3H_8$을, 측정 방법은 Wicke-Kallenbach법을 사용하였다.

[0103] 유량제어기(mass flow controller, MFCs)를 사용하여, 단일 기체가 10 ml/min의 유량으로 기체 분리막에 도입되었다. 기체 분리막의 투과부 쪽에서는 쓸개 기체(Sweep gas)인 $N_2$가 20 ml/min 유량으로 도입되고, 투과된 기체와 함께 혼합되어 가스 크로마토그래피(YL6500 GC, YonginCromass)로 주입되었다. GC로 투과된 기체의 농도를 분석하고, 투과도를 하기 식 1을 통해 계산하였으며, 그 결과를 도 9에 도시하였다.

[0104] [식 1]

[0105] $P_i = N_i/(A \times P_a)$

[0106] 상기 식 1에서, $N_i$은 투과된 기체 몰유량(mol/s)이고, A는 가스가 투과되는 막의 면적($m^2$), $P_a$는 기체 분리막 양단의 압력차(Pa)이다.

[0107] 도 9와 같이, PES 지지체의 기체 투과도는 $1\times10^{-5}$-$10^{-6}$ $mol/m^2 \cdot pa \cdot s$으로 측정되었고, GONR층이 형성됨(GONR/PES)에 따라 $10^{-6}$ $mol/m^2 \cdot pa \cdot s$ 로 약간 감소하는 경향을 보였으며, 두 가지 분리막 모두 선택성은 보이지 않았다. 반면에, GONR층 상에 ZIF-8층이 형성됨(ZIF-8/GONR/PES)에 따라, $H_2$ 및 $CO_2$는 빠르게 투과하고 그 외 탄화수소 기체들은 거의 투과하지 못하여, 선택성을 가짐을 확인하였다.

[0108] 또한, 기존의 ZIF-8 기체 분리막의 Cut off range는 4.0-4.2 Å인 반면에, 본 발명에 따른 기체 분리막 A의 Cut off range는 3.4-3.6 Å에서 나타나는 것으로 보아, 본 발명에 따른 기체 분리막 A는 GONR층 상에 ZIF-8층이 견고하게 형성되었음을 알 수 있다.

[0109] **[실험예 3] 혼합 기체 투과도 측정**

[0110] 본 발명에 따른 기체 분리막 A의 혼합 기체 투과도를 측정하였다. 상기 실험예 2에서, 단일 기체 대신에 혼합 기체를 사용한 것으로 제외하고는 동일한 방법을 사용하였으며, 선택도(Selectivity)는 하기 식 2와 같이 x기체의 투과도와 y기체의 투과도의 비로 계산하였다.

[0111] [식 2]

[0112] 선택도 = $P_x/P_y$

[0113] $H_2/CH_4$ 혼합 기체 투과도 측정

[0114] 상기 실험예 2에서, 단일 기체 대신에, 동일한 부피 유량의 $H_2$ 및 $CH_4$가 각각 10 ml/min의 유량(총 20 ml/min의 유량)으로 기체 분리막에 도입되고, 온도 조건이 150℃ 인 것을 제외하고는 동일한 방법으로 실시하여, $H_2/CH_4$ 혼합 기체의 투과도 및 선택도를 계산하였다(도 10). 도 10과 같이, $H_2$에 대한 투과도 $1.43\times10^{-7}$ $mol/m^2 \cdot pa \cdot s$, 선택도 114를 하루 동안 유지하며, 안정적이고 우수한 성능을 구현함을 확인하였다.

[0115] $H_2/C_3H_8$ 혼합 기체 투과도 측정

[0116] 상기 $H_2/CH_4$ 혼합 기체 투과도 측정에서, $CH_4$ 대신에 $C_3H_8$를 사용하고 온도 조건이 25℃인 것을 제외하고는 동일한 방법으로 실시하여, $H_2/C_3H_8$ 혼합 기체의 투과도 및 선택도를 계산하였다(도 11). 도 11과 같이, $H_2$에 대한 투과도 $5\times10^{-7}$ $mol/m^2 \cdot pa \cdot s$, 선택도 1332를 하루 동안 유지하며, 안정적이고 우수한 성능을 구현함을 확인하였다.

[0117] $CO_2/CH_4$ 혼합 기체 투과도 측정

[0118] 상기 $H_2/C_3H_8$ 혼합 기체 투과도 측정에서, $H_2$ 대신에 $CO_2$를 사용하고 $C_3H_8$ 대신 $CH_4$ 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 실시하여, $CO_2/CH_4$ 혼합 기체의 투과도 및 선택도를 계산하였다(도 12). 도 12과 같이, $CO_2$에 대한

투과도 $7x10^{-9}$ $mol/m^2 \cdot pa \cdot s$, 선택도 27를 하루 동안 유지하며, 안정적이고 우수한 성능을 구현함을 확인하였다.

[0119] 도 13는, 본 발명의 기체 분리막 A에 단일 기체를 도입할 때 $H_2$에 대한 선택도와 혼합 기체를 도입할 때 $H_2$에 대한 선택도를 비교하여 도시한 것으로, 혼합 기체 시스템에서 $H_2$에 대한 선택도가 현저히 우수함을 확인할 수 있다. 단일 기체를 도입할 때 $H_2$에 대한 선택도는 14 ($H_2/CH_4$) 내지 61 ($H_2/C_3H_8$)인 반면에, 혼합 기체를 도입할 때 $H_2$에 대한 선택도는 25 ($H_2/CH_4$) 내지 1332 ($H_2/C_3H_8$) 로 현저히 상승하였다.

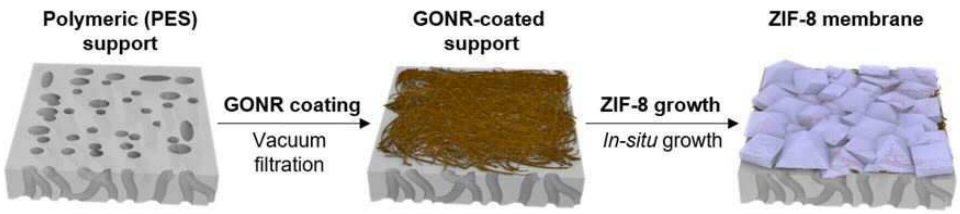
[0120] 도 14은, 본 발명의 기체 분리막 A의 탄화수소 기체 존재 유무에 따른 수소 투과도를 비교한 것으로, 수소 투과도는 탄화수소 기체 존재 유무에 큰 영향을 받지 않는 것을 확인하였다. 반면에, 도 15는 수소의 존재 유무에 따른 탄화수소 기체의 투과도를 비교한 것으로, 탄화수소 기체는 수소의 영향이 매우 큰 것을 알 수 있다. 이는, 도 16와 같이, 혼합 기체 시스템에서는 수소가 박막을 빠르게 먼저 투과하면서 상대적으로 분자가 큰 가스들은 투과 되지 못하기 때문인 것임을 알 수 있다.

[0121] 도 17은, 기존의 ZIF-8 기체 분리막과 본 발명에 따른 기체 분리막 A(ZIF-8/GONR/PES)의 $H_2$ 투과도 및 선택도를 비교한 것이다. 본 발명에 따른 기체 분리막 A는 기존의 고분자 지지체 기반의 ZIF-8 기체 분리막 대비 현저히 우수한 성능을 구현할 수 있으며, 실리카(inorganic) 기반의 ZIF-8 기체 분리막과도 유사한 성능을 구현할 수 있음을 확인하였다.

[0122] 즉, 본 발명에 따른 기체 분리막은 기존의 실리카 등의 무기 지지체 기반의 기체 분리막 보다 매우 높은 경제성을 가지며, 기존의 고분자 지지체 기반의 기체 분리막이 달성할 수 없었던 우수한 기체 투과도 및 선택도를 동시에 구현할 수 있다.

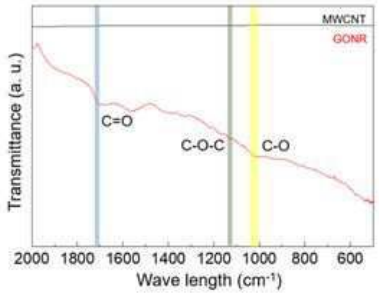
## 도면

### 도면1

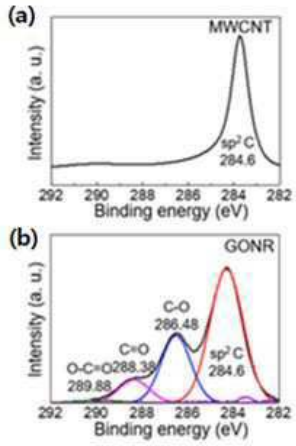



### 도면2

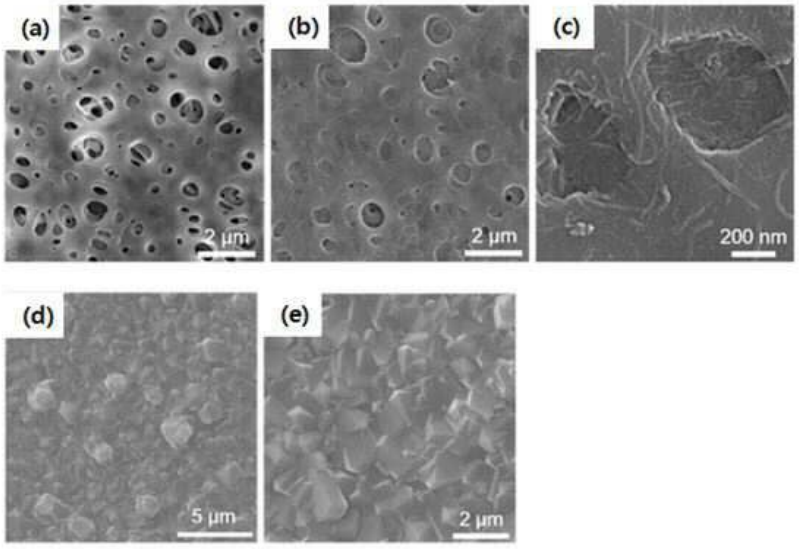
도면3


MWCNT
GONR
Transmittance (a. u.)
C=O
C-O-C
C-O
2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600
Wave length (cm-1)

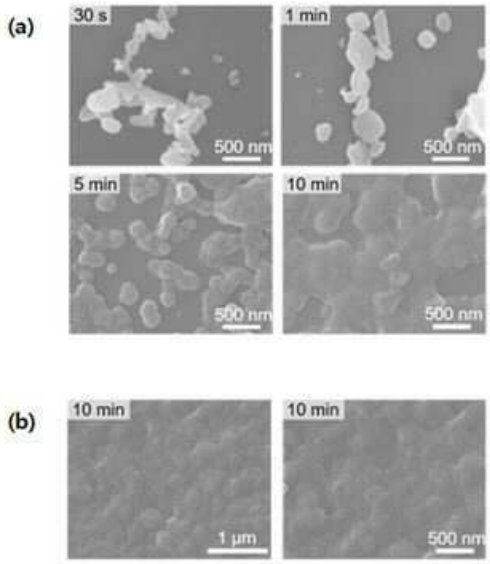
도면4


(a)
MWCNT
Intensity (a. u.)
sp2 C
284.6
292 290 288 286 284 282
Binding energy (eV)
(b)
GONR
Intensity (a. u.)
C-O
286.48
C=O
288.38
O-C=O
289.88
sp2 C
284.6
292 290 288 286 284 282
Binding energy (eV)

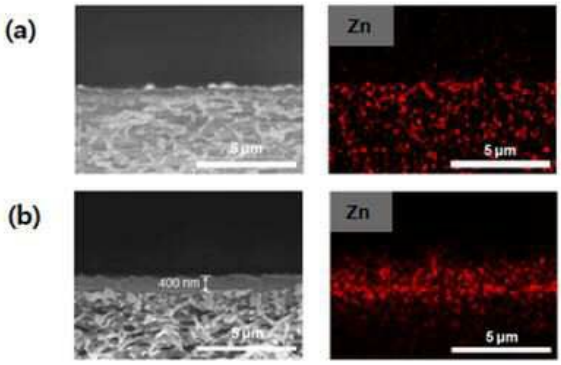
도면5


(a)
2 μm
(b)
2 μm
(c)
200 nm
(d)
5 μm
(e)
2 μm

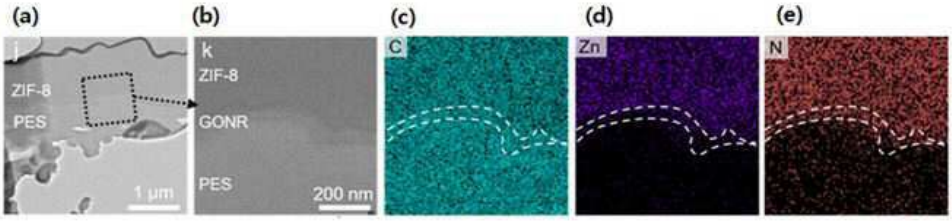
도면6


(a)
30 s
500 nm
1 min
500 nm
5 min
500 nm
10 min
500 nm
(b)
10 min
1 μm
10 min
500 nm

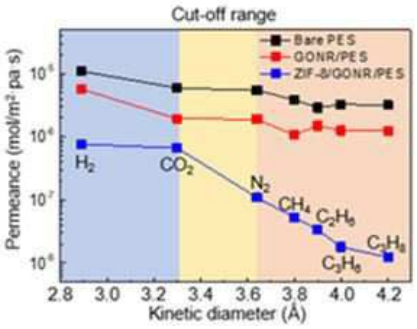
도면7


(a)
5 μm
Zn
5 μm
(b)
400 nm
5 μm
Zn
5 μm

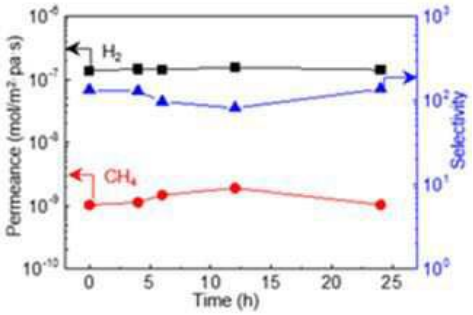
도면8


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
j
ZIF-8
PES
1 μm
k
ZIF-8
GONR
PES
200 nm
C
Zn
N

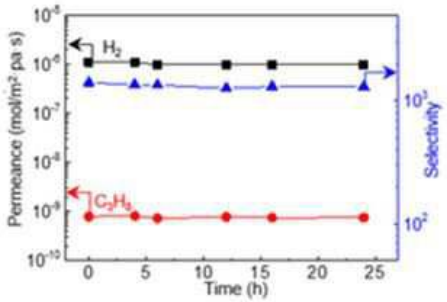
도면9



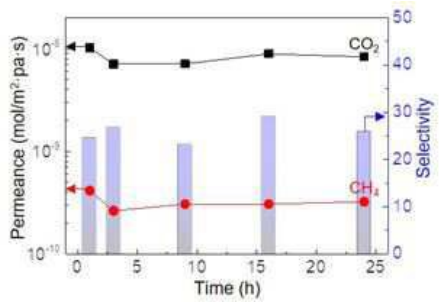

도면10



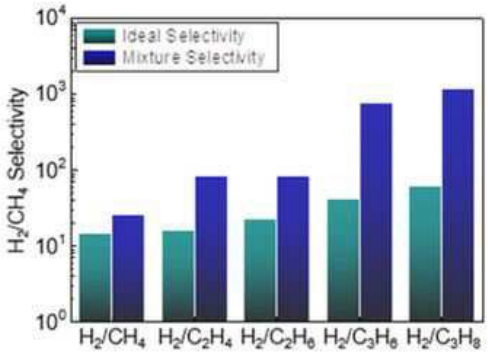

도면11



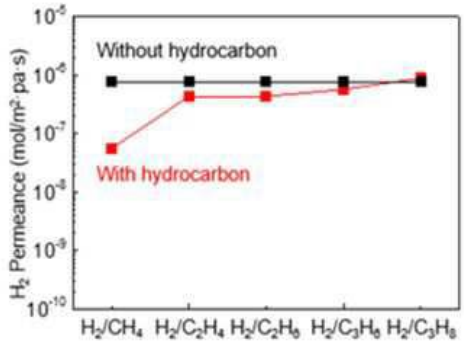

도면12



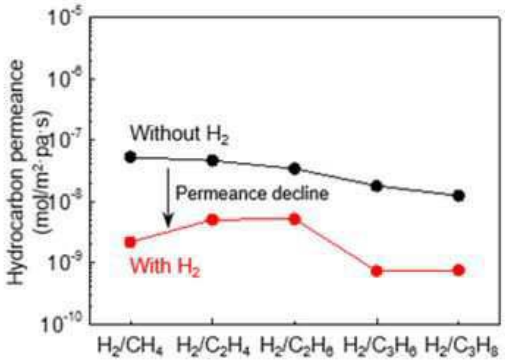
도면13



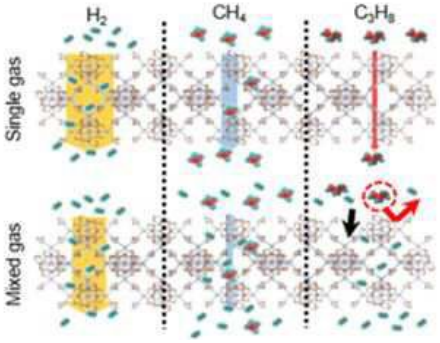

도면14



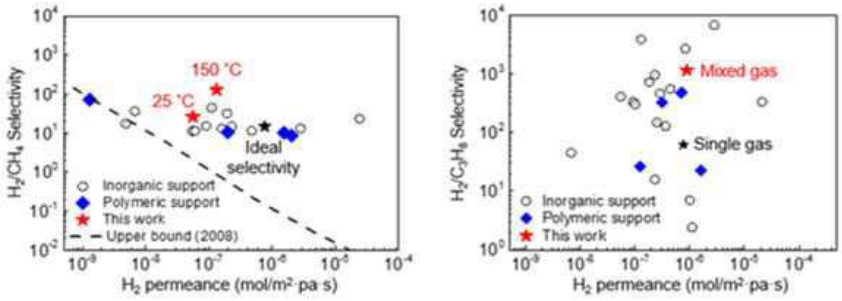

도면15




도면16



도면17


150 °C
25 °C
Ideal selectivity
Inorganic support
Polymeric support
This work
Upper bound (2008)
H2/CH4 Selectivity
H2 permeance (mol/m2·pa·s)
Mixed gas
Single gas
H2/C3H8 Selectivity