

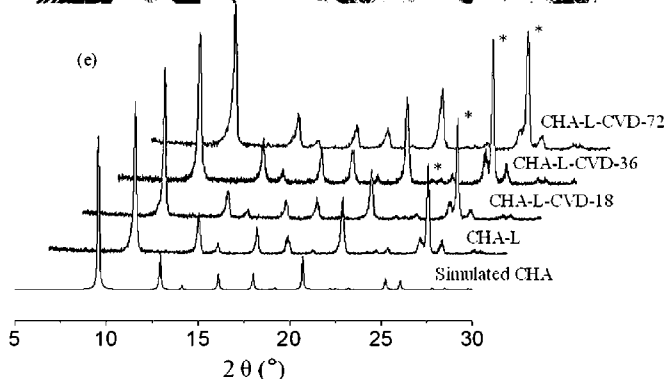
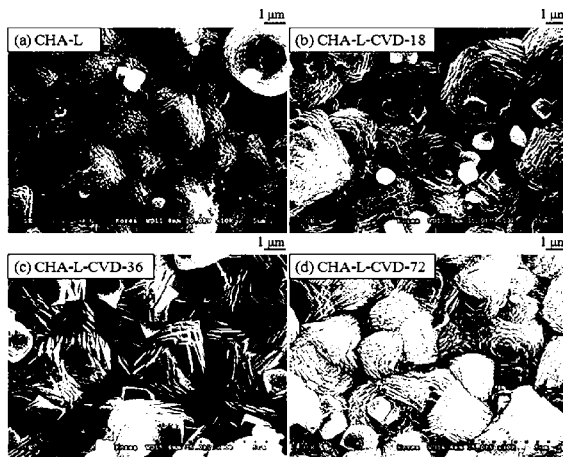


- (51) 국제특허분류:
B01D 71/02 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/012278
- (22) 국제출원일: 2015년 11월 16일 (16.11.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0165182 2014년 11월 25일 (25.11.2014) KR
- (71) 출원인: 고려대학교산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145 고려대학교, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최정규 (CHOI, Jungkyu); 02804 서울시 성북구 종암로 23길 35, 213-101, Seoul (KR). 김은주 (KIM, Eun-Joo); 08355 서울시 구로구 개봉로 1길 188, 101-603, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 이처영 (LEE, Cheo Young) 등; 06133 서울시 강남구 테헤란로 123 11층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CHABAZITE ZEOLITE SEPARATOR HAVING PORE SIZE CONTROLLED USING CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 화학기상증착법을 이용하여 기공 크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막 및 그 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a chabazite zeolite separator with a controlled pore size, and a method for manufacturing the same, wherein the surface and internal size of pores of the chabazite zeolite separator are elaborately controlled through chemical vapor deposition. Hence, the defects present in the chabazite zeolite separator are filled and thus removed, and the pore size is effectively controlled, so unlike hydrophilic separators exhibiting excellent CO₂/N₂ separating performance only in dry conditions, the surface of the chabazite zeolite separator with a controlled pore size, according to the present invention, is hydrophobic, and thus can maintain excellent CO₂/N₂ separating performance even under conditions where moisture is present, thereby effectively capturing carbon dioxide from nitrogen under various environmental conditions.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, **공개:**
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막 및 그 제조방법에 관한 것으로서 화학기상증착을 통한 카바자이트 제올라이트 분리막의 기공표면과 내부의 크기를 정교하게 제어하는 것을 특징으로 하며, 이로 인해, 상기 카바자이트 제올라이트 분리막 내에 존재하는 결함(defect)을 메꿔 제거하고, 기공크기를 효과적으로 제어함으로써, 건조한 조건에서만 우수한 CO_2/N_2 분리성능을 나타내는 친수성 분리막들과는 달리, 본 발명에 따른 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 표면은 소수성을 나타내므로 수분이 존재하는 조건에서도 우수한 CO_2/N_2 분리성능을 유지할 수 있으므로, 다양한 환경 조건에서 이산화탄소를 질소로부터 효과적으로 포집할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 화학기상증착법을 이용하여 기공 크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 기공 크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 화학기상증착법을 이용하여 카바자이트 제올라이트 분리막의 기공크기를 제어하는 방법 및 이로부터 제조된 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 일반적으로, 제올라이트는 촉매, 분리, 경수연화 및 흡착 등을 포함하는 넓은 범위에서 사용되고 있는 물질이다. 상기 제올라이트 내의 리지드(rigid)한 분자 크기의 기공 구조는 가스 분자들의 크기 및 형태에 따라 구별하고 분리할 수 있기 때문에 분리분야에 사용된다.
- [4] 이러한 제올라이트의 고유한 분자체 특성은 후연소 공정에서 배출되는 $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ 를 포함하는 혼합물과 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 를 포함하는 천연가스 혼합물로부터 CO_2 를 선택적으로 분리하는 가능성을 가진다.
- [5] 또한, 제올라이트 중 8원고리(8-MRs)의 기공 크기는 CO_2 보다 크고 N_2 또는 CH_4 와 유사하거나 이들보다 작기 때문에 CO_2 분리에 적합한 크기를 가진다. 특히, CO_2 , N_2 및 CH_4 의 분자 크기 각각 0.33nm, 0.364nm 및 0.38nm인 반면, 8원 고리의 최대 크기는 약 0.43nm이다(D.W. Breck, Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use. 1974: John Wiley & Sons, Inc.).
- [6] 다수의 8원고리 제올라이트 멤브레인은 혼합물로부터 CO_2 를 포집하려는 시도에서 고안되었다. 특히 8원고리 제올라이트 중 DDR, SSZ-13(CHA type) 및 SAPO-34(CHA type) 멤브레인과 같은 제올라이트 또는 유사 제올라이트 멤브레인은 CO_2 분리에 대해 고성능을 나타낸다고 알려져 있다. 8원고리 제올라이트 중에 실리카로만 구성된 Si-CHA 제올라이트의(M.J. Diaz-Caban, P.A. Barrett, M.A. Camblor, *Chem. Commun.* 1998, Issue 17, 1881-1882) 기공 크기는 약 0.37nm×0.42nm이므로 CO_2 와 N_2 의 크기 차이에 의해 분리할 수 있다. Si-CHA의 8원고리 기공크기를 사용하여 N_2 로부터 CO_2 를 크기에 차이에 의해 분리할 수 있지만, H_2O (0.265nm)는 더 작기 때문에 H_2O 로부터 CO_2 를 크기 차이에 의해 분리하는 것은 매우 어렵다. 또한, CHA 제올라이트를 통해 H_2O 유량(flux)을 최소화하기 위해서는, CHA 프레임 워크에 있는 알루미늄 원소가 친수성 특성을 유도한다고 여겨지기 때문에 이러한 친수성 특성을 최소화하여야 하며, 따라서 실리카로만 구성되는 것이 바람직하다(J. Choi, S. Ghosh, Z.P. Lai, M. Tsapatsis, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006, 45, 1154-1158;

대한민국 등록특허 10-1499905호; 대한민국 등록특허 10-1460322호).

[7]

[8] 지금까지 8-MR이나 유사한 기공구조를 갖는 소수성의 실리카 제올라이트 분리막을 통해 수분이 존재할 때에도 높은 CO_2/N_2 분리 능력을 지닌 분리막의 제작 방법을 개발하려는 노력은 매우 부족하였다. 이러한 접근 방법 보다는 CO_2 의 친수성 있는 제올라이트 구조 내부로의 높은 흡착 능력에 기반하여 CO_2/N_2 분리 능력을 확보하려는 방향으로 개발되었으나, 고온에서는 CO_2 와 제올라이트 구조와의 상호 작용이 저하되므로, 주로 낮은 온도의 한정된 조건에서만 CO_2 와 N_2 를 분리시킬 수 있다는 문제가 존재한다. 또한, 제올라이트 분리막에 제공되는 feed 내에 수분이 존재하게 되면, 수분과의 흡착 경쟁에서 밀리게 되어 CO_2 의 우선적인 흡착 능력이 줄어들게 됨에 따라 CO_2/N_2 분리 능력이 감소하게 된다는 문제점이 존재한다.

[9]

[10] 이에, 본 발명자들은 상기 종래기술의 문제점을 개선하고자 예의 노력한 결과, 실리카 카바자이트 제올라이트 입자에 화학기상증착법을 사용하여 카바자이트 제올라이트 분리막 내에 존재하는 결함(defect)을 제거하고, 기공크기를 효과적으로 제어함으로써 건조한 조건뿐만 아니라 수분이 존재하는 조건에서도 CO_2/N_2 의 분리성능을 향상시킬 수 있는 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막을 제조할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

[11]

[12] **발명의 요약**

[13] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 수분 조건하에서도 우수한 CO_2/N_2 분리능력을 갖도록, 분리막 내에 형성된 결함을 줄이고, 기공내부 및/또는 기공입구의 크기를 제어한 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법을 제공하는 것이다.

[14] 본 발명의 다른 목적은 분리막 내에 존재하는 기공의 크기를 효과적으로 제어하고 동시에 결함에 의한 투과도 영향을 줄임으로써, CO_2/N_2 분리계수 및 CO_2 투과도가 향상된 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막을 제공하는 것이다.

[15]

[16] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 또한, (I) 기질 또는 지지체; 및 실리카 카바자이트 제올라이트 입자의 현탁액에 초음파를 적용하여 기질 또는 지지체에 판상형 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 증착시킨 씨드 균일층을 형성하는 단계; (II) 상기 씨드 균일층이 형성된 기질 또는 지지체를 수열처리하여 성장시켜 실리카 카바자이트 제올라이트 분리막을 제조하는 단계; 및 (III) 상기 카바자이트 제올라이트 분리막에 기상의 실리카 전구체를 주입하면서 화학기상증착(CVD)시키는 단계를 포함하는 화학기상증착법을

이용한 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법을 제공한다.

[17] 본 발명은 또한 기질 또는 지지체 상에 형성된 실리카 카바자이트 제올라이트를 포함하는 다수의 기공을 갖는 분리막의 기공내부 및/또는 기공입구의 표면에 실리카가 증착되어 있어 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막을 제공한다.

[18] 본 발명은 또한 상기 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막을 이용한 CO₂ 함유가스 혼합물로부터 CO₂를 분리하는 방법을 제공한다.

[19]

도면의 간단한 설명

[20] 도 1은 본 발명에 따른 초음파를 이용한 선택적으로 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자만을 증착하는 방법을 도식적으로 표시한 개념도이다.

[21] 도 2a는 본 발명에 따른 화학기상증착 방법을 도식적으로 표시한 개념도이다.

[22] 도 2b는 분리막에 대한 기체 투과성능을 측정하기 위해 도입한 시스템을 도식적으로 표시한 개념도이다.

[23] 도 3은 본 발명에 따른 실리카 카바자이트 제올라이트를 화학기상증착을 통해 기공내부 또는 기공입구의 표면에 실리카가 증착된 모습을 도식적으로 나타낸 예시도이다.

[24] 도 4는 제조예 1로부터 제조된 CHA-L 입자 및 제조예 2로부터 제조된 CHA-H 입자의 SEM 이미지이고, 도 5는 이들 각각에 대한 XRD 패턴이다.

[25] 도 6은 제조예 1로부터 제조된 CHA-L 입자 및 제조예 2로부터 제조된 CHA-H 입자의 SEM 이미지(도 4)로부터 측정된 입자크기 분포도를 나타낸 그래프이다.

[26] 도 7은 제조예 1로부터 제조된 CHA-L 입자 및 제조예 2로부터 제조된 CHA-H 입자의 CO₂(a1, b1)와 N₂(a2, b2) 각각에 대한 흡착등온선(adsorption isotherms)을 나타낸 그래프이다.

[27] 도 8은 화학기상증착법을 수행하는 시간(6-96 h)에 따른 실시예 1로부터 제조된 CHA-L-CVD 입자 및 실시예 2로부터 제조된 CHA-H-CVD 입자의 무게 변화량을 측정한 것이다.

[28] 도 9는 실시예 1로부터 제조된 CHA-L-CVD-48, 96 입자의 SEM과 TEM 이미지 및 XRD 패턴이다.

[29] 도 10a는 ~47 kPa CO₂ 분압하에서 상기 실시예 1의 실리카 카바자이트 제올라이트(CHA-L-CVD-x)(x=6,12,24,28,96 h) 입자와 화학기상증착을 하지 않은 제조예 1의 실리카 카바자이트 제올라이트(CHA-L) 입자의 일시적인 무게변화를 통해 CO₂ 확산속도를 조사하기 위한 TGA 그래프이다. 이 때, 내삽된 그래프는 323K에서 제조예 1로부터 제조된 CHA-L 입자의 CO₂에 대한 흡착등온선이다.

[30] 도 10b는 실시예 1로부터 제조된 CHA-L 입자와 실시예 1로부터 제조된

CHA-L-CVD-48 입자의 CO₂에 대한 흡착등온선을 나타낸 그래프이다.

- [31] 도 11은 비교예 1로부터 제조된 CHA-L 분리막(a), 실시예 2로부터 제조된 CHA-L-CVD-18(b), CHA-L-CVD-36(c) 및 CHA-L-CVD-72 분리막(d)의 SEM 이미지이다.
- [32] 도 11e는 비교예 1로부터 제조된 CHA-L 분리막, 실시예 2로부터 제조된 CHAL-CVD-18, CHA-L-CVD-36 및 CHA-L-CVD-72 분리막의 XRD 패턴이다. 여기서, 별표(*) 표시된 피크는 알파알루미나 디스크(α -Al₂O₃ disc)를 나타낸다.
- [33] 도 12는 비교예 1로부터 제조된 CHA-L 분리막(a)과 실시예 2로부터 제조된 CHA-L-CVD-36 분리막(b)의 단면에 대한 SEM 이미지이다. 또한, 이에 대한 에너지 분산형 X-선 분석을 상기 이미지 내에 도시하였다.
- [34] 도 13은 비교예 1로부터 제조된 CHA-L 분리막(a1, a2), 실시예 2로부터 제조된 CHA-L-CVD-18(b1, b2), CHA-L-CVD-36(c1, c2) 및 CHA-L-CVD-72 분리막(d1, d2)의 온도에 따른 CO₂/N₂ 분리특성을 나타낸 그래프이다. 이 때, 왼쪽 그래프는 건조한 조건하에서 측정한 것이고, 오른쪽 그래프는 습한 조건하에서 측정한 것이다.
- [35] 도 14는 실시예 2로부터 제조된 CHA-L-CVD-36 분리막과 종래 NaY 분리막 및 SAPO-34 분리막의 CO₂/N₂ 분리계수와 CO₂ 투과도를 비교한 그래프이다.
- [36]
- [37] 발명의 상세한 설명 및 구체적인 구현에
- [38] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법 및 이하에 기술하는 실험 방법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [39] 본 명세서에서 용어 "카바자이트 제올라이트 분리막"은 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 증착하고, 이를 씨드(핵)로 하여 2차성장시켜 제조된 카바자이트 제올라이트 "그레인(grain) 혹은 결정 혹은 결정립"을 의미하는 것으로, 통상적으로, 이들 간 명칭은 서로 혼용되고 있기 때문에, 본 발명에서는 보다 분명하고 명확하게 하고자, 카바자이트 제올라이트 분리막 내에 포함된, 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 증착하고, 이를 2차성장시켜 제조된 것을 의미함을 정의하며, 상기 "카바자이트 제올라이트 분리막"은 "카바자이트 제올라이트 분리막" 혹은 "카바자이트 제올라이트 그레인"이라고 하기로 한다.
- [40]
- [41] 본 발명은 선택적으로 얇은 입자들을 기질 또는 지지체 위에 증착시키고 이를 씨드 균일층으로 하여 성장시킨 후에 카바자이트 제올라이트 분리막의 기공내부 및/또는 기공입구에 실리카를 증착시키는 화학기상증착 공정을 통해, 기공내부 및/또는 기공입구의 크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막을 제조할 수 있으며, 분리막 내에 존재하는 결함(defect)을 제거하고, 기공크기를

효과적으로 제어함으로써 건조한 조건뿐만 아니라 수분이 존재하는 조건에서도 CO₂/N₂의 분리성능을 향상시킬 수 있는 것을 확인하고자 하였다.

[42]

[43] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (I) 기질 또는 지지체; 및 실리카 카바자이트 제올라이트 입자의 현탁액에 초음파를 적용하여 기질 또는 지지체에 판상형 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 증착시킨 씨드 균일층을 형성하는 단계; (II) 상기 씨드 균일층이 형성된 기질 또는 지지체를 수열처리하여 성장시켜 카바자이트 제올라이트 분리막을 제조하는 단계; 및 (III) 상기 카바자이트 제올라이트 분리막에 기상의 실리카 전구체를 주입하면서 화학기상증착(CVD)시키는 단계를 포함하는 화학기상증착법을 이용한 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

[44]

[45] 상기 실리카 카바자이트 제올라이트 입자는 실리카 전구체, 불산, 주형제 및 물을 포함한 실리카 카바자이트 제올라이트 전구체 용액을 가열하여 제조할 수 있으며, 상기 실리카 카바자이트 제올라이트 전구체 용액은 TMAdaOH(N,N,N-trimethyl-1-adamantanammonium hydroxide), 에탄올, 물 및 에테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS)를 혼합하는 단계; 상기 혼합물을 가열하여 분말을 제조하는 단계; 및 상기 분말을 분쇄하고 불산을 적하하는 단계;을 통해 제조될 수 있다. 상기 가열은 150~200°C에서 12~240시간 동안 수행할 수 있고, 화학기상증착 반응 후에 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 100~500cc/min 공기 또는 산소의 흐름하에서 0.1~10°C/min의 증감속도로 500~700°C에서 2~72시간 동안 하소하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[46] 상기 기질 또는 지지체는 실리콘, 글래스, 알루미늄, 지르코니아(zirconia), 티타니아(titania), 세리아(ceria) 및 바나디아(vanadia)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상으로 이루어질 수 있으며, 바람직하게는 알파알루미나(α -Al₂O₃) 디스크로 구성될 수 있다.

[47] 본 발명에 있어서, 상기 실리카 카바자이트 제올라이트 입자의 제조시 첨가하는 실리카 전구체 및 상기 (III) 단계의 화학기상증착(CVD)시 첨가하는 실리카 전구체는 실란, 디메틸실란, 트리메틸실란, 테트라메틸실란, 디에틸실란, 테트라메틸 오르쏘실리케이트(TMOS), 테트라에틸 오르쏘실리케이트(TEOS), 옥타메틸트리실록산(OMTS), 옥타메틸시클로테트라실록산(OMCTS), 테트라메틸디메틸디메톡시디실란, 테트라메틸시클로테트라실록산(TOMCATS), 디메틸디메톡시실란(DMDMOS), 디에톡시메틸실란(DEMS), 메틸트리에톡시실란(MTES), 페닐디메틸실란 및 페닐실란으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[48] 본 발명에 있어서, 상기 (I) 단계를 수행한 후의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자는 하기 [수학식 1] 및 [수학식 2]를 만족할 수 있다.

[49]

[50] 수학식 1

[51]

$$0.01 \leq \frac{z}{x} \leq 0.5$$

[52] 수학식 2

[53]

$$0.1 \leq \frac{x}{y} \leq 10$$

[54]

[55] 여기서 x는 입자의 평균길이, y는 입자의 평균폭 및 z는 입자의 평균높이이다.

[56] 상기 수열처리는 100-200°C에서 24시간 이상, 바람직하게는 24~96시간, 더욱 바람직하게는 48~96시간 동안 수행할 수 있으며, 100 SiO₂: 1-100 Na₂O: 0.1-10 Al₂O₃: 20 TMAOH: 1000-40000 H₂O(물비), 바람직하게는 100 SiO₂: 10 Na₂O: 2.5 Al₂O₃: 20 TMAOH: 4400 H₂O(물비)를 포함하는 용액을 사용하여 수열처리할 수 있다. 수열처리를 한 후에 100-500cc/min 공기 또는 산소 흐름하에서 0.1-10°C/min의 증감속도로 500-700°C에서 2-72시간 동안 하소시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 (II) 단계에서 제조된 카바자이트 제올라이트 분리막은 Si/Al의 몰비율이 5 내지 1,000, 바람직하게는 5 내지 500, 더욱 바람직하게는 10 내지 100일 수 있다.

[57] 상기 화학기상증착(CVD) 반응은 50-500°C에서 6~144시간 동안 수행할 수 있다. 또한, 상기 (III) 단계 이전에 상기 (II) 단계에서 제조된 카바자이트 제올라이트 분리막을 450-550°C에서 0.5-2시간 동안 예열하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[58] 상기 (III) 단계에서 제조된 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막을 150-250ml/min 공기 흐름하에서 0.1~10°C/min, 바람직하게는 0.5°C/min의 증감속도로 500-550°C에서 하소시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[59]

[60] 본 발명은 다른 관점에서 기질 또는 지지체 상에 형성된 실리카 카바자이트 제올라이트를 포함하는 다수의 기공을 갖는 분리막의 기공내부 및/또는

기공입구의 표면에 실리카가 증착되어 있어 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막에 관한 것이다.

[61] 상기에서 기공크기가 제어된 카바자이트 분리막의 기공크기는 0.25-0.37nm, 바람직하게는 0.30-0.36nm, 더욱 바람직하게는 0.34-0.36nm일 수 있다.

[62] 상기 기질 또는 지지체는 실리콘, 글래스, 알루미나, 지르코니아, 티타니아, 세리아 및 바나디아로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상으로 이루어질 수 있으며, 바람직하게는 알파알루미나(α -Al₂O₃) 디스크로 구성될 수 있다.

[63] 상기 기공내부 및/또는 기공입구의 표면에 증착된 실리카에 의해, 상기 카바자이트 제올라이트 분리막 내에 하나 이상 존재하는 결함의 크기가 제어될 수 있다.

[64]

[65] 본 발명은 또 다른 관점에서 상기 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막을 이용한 CO₂ 함유가스 혼합물로부터 CO₂를 분리하는 방법에 관한 것이다.

[66] 상기 CO₂ 함유가스 혼합물은 천연가스, 합성가스 또는 연소전 가스 일 수 있으며, 구체적으로는 메탄 리포밍반응 이후에 생성된 가스혼합물 또는 수성가스 전이반응 이후에 생성된 가스혼합물일 수 있다.

[67]

[68] 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법은 하기 단계를 포함할 수 있다.

[69] (I) 실리카 전구체, 불산, 주형제 및 물을 혼합하여 실리카 카바자이트 제올라이트 전구체 용액을 제조하는 단계,

[70] (II) 상기 실리카 카바자이트 제올라이트 전구체 용액을 가열하여 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 제조하는 단계,

[71] (III) 상기 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 용매에 현탁하고, 초음파를 이용하여 판상형 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 선택적으로 기질 또는 지지체에 증착하여 씨드 균일층을 형성하는 단계,

[72] (IV) 상기 씨드 균일층으로부터 수열성장을 통해 2차성장시켜 카바자이트 제올라이트 분리막을 제조하는 단계,

[73] (V) 상기 카바자이트 제올라이트 분리막의 표면에 기상의 실리카 전구체를 흘려주어, 상기 카바자이트 제올라이트 분리막의 기공내부, 기공입구 및 기공입구와 기공내부 중 선택되는 어느 한 곳의 표면에 실리카를 증착시키는 화학기상증착 공정을 통해, 기공내부, 기공입구 및 기공입구와 기공내부 중 선택되는 어느 한 곳의 크기를 제어하는 단계.

[74]

[75] 우선, (I) 실리카 전구체, 불산, 주형제 및 물을 혼합하여 실리카 카바자이트 제올라이트 전구체 용액을 제조하고, (II) 상기 실리카 카바자이트 제올라이트 전구체 용액을 가열하여 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 제조한다. 이 때,

제조된 실리카 카바자이트 제올라이트 입자는 입방체에 가까운(편의상, 상세한 설명 및 특허청구범위에서 "입방체"라고 한다.) 실리카 카바자이트 제올라이트 입자와 그 외 분산물로 판상 같은(편의상, 상세한 설명 및 특허청구범위에서 "판상" 또는 "판상형"이라고 한다.) 실리카 카바자이트 제올라이트 입자가 함께 존재한다.

- [76] 상기 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 제조하기 위한 구체적인 과정은
- [77] 아래 5 단계((I-1) 내지 (I-5) 단계)를 거쳐 제조되는 것이 바람직하다.
- [78] 이 때, 상기 주형제로는 TMAdaOH(N,N,N-trimethyl-1-adamantanammonium hydroxide)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [79] 우선, (I-1) TMAdaOH(N,N,N-trimethyl-1-adamantanammonium hydroxide)과 에탄올을 테프론비커에 넣고 탈이온수와 혼합하여 혼합물을 제조한 다음, (I-2) 상기 (I-1) 단계의 혼합물에 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS)를 혼합하여 혼합물을 제조한다. 이 때, 상기 테트라에틸오르쏘실리케이트는 실리카 전구체로 혼합된 것으로, 이를 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [80] 이후, (I-3) 상기 (I-2) 단계의 혼합물에서 실리카(SiO_2)에 대한 H_2O 의 몰비율을 조절하기 위해 가열하여 분말을 제조하고, (I-4) 상기 (I-3) 단계에서 제조된 분말을 미세하게 분쇄하여 전구체를 제조한 다음, (I-5) 상기 (I-4) 단계의 전구체에 불산을 한 방울씩 적하하여 실리카 카바자이트 제올라이트 전구체 용액을 제조한다. 이후, 상기 실리카 카바자이트 제올라이트 전구체 용액을 고온에서 가열 반응시켜 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 제조한다. 이 때, 상기 가열반응 단계는 12 내지 240시간 동안, 150~190°C의 고온에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [81] 상기 실리카 카바자이트 제올라이트 전구체 용액은 몰조성은 10 SiO_2 : 5 TMAdaOH: 5 HF: 10-30 H_2O 인 것이 바람직하다.
- [82] 이후, 상기 생성된 분리막으로부터 원하지 않는 효과를 제거하기 위하여 하소하는 단계를 더 포함할 수 있는데, 이 때 하소단계는 100~500cc/min 공기 또는 산소의 흐름하에서 0.1~10°C/min의 증감속도로 500~700°C에서 2~72시간 동안 하소하는 것을 특징으로 한다.
- [83] 상기 과정을 통해 제조된 실리카 카바자이트 제올라이트 입자 중에서 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자가 넓은 면에 대해 수직방향으로 가장 짧은 치수를 지니게 되어 면외방향으로 배향층을 형성하는데 유리하기 때문에, 기질 또는 지지체 상에 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자만을 증착하는 것이 바람직하다.
- [84] 즉, 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자가 상대적으로 적은 양으로 존재함에도 불구하고, 이들만을 선택적으로 기질 및 지지체 상에 증착하기 위하여 본 발명에서는 초음파를 이용할 수 있다.
- [85] 따라서, (III) 상기 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 용매에 현탁하고, 초음파를 이용하여 판상형 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 선택적으로

기질 또는 지지체에 증착하여 씨드 균일층을 형성할 수 있다.

- [86] 상기와 같은 초음파를 이용하여 적은 양의 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 선택적으로 기질 및 지지체에 물리적 증착하는 방법을 통해 균일한 면외 hOh(hOh-out-of-plane) 배향층을 성공적으로 구성할 수 있다.
- [87] 종래의 입방체인 실리카 카바자이트 제올라이트 입자의 넓은 크기분포(1~10 μ m)는 균일한 층의 형성을 방해하기 때문에, 이후, 2차성장을 통해 효과적인 실리카 카바자이트 제올라이트 분리막을 얻기가 어렵다. 따라서, 실리카 카바자이트 제올라이트 입자 중에서 소량 생성되는 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 알파 알루미나 디스크상에 선택적으로 증착하여 균일한 면외방향으로 배향층을 형성하는 것이 바람직하다.
- [88] 이 때, 본 발명에 따른 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자는 하기 수학적 식 1, 2를 모두 만족하는 것이 바람직하다.

[89]

[90] 수학적 식 1

[91]

$$0.01 \leq \frac{z}{x} \leq 0.5$$

[92] 수학적 식 2

[93]

$$0.1 \leq \frac{x}{y} \leq 10$$

[94]

[95] 여기서 x는 입자의 평균길이, y는 입자의 평균폭 및 z는 입자의 평균높이이다.

[96] 상기 수학적 식 1에서 z/x가 0.01 미만이면 입자가 형성되지 않거나 입자가 형성되어도 부서질 염려가 있고, 부서질 경우 일정하지 않은 형태가 될 가능성이 있으므로 본 발명의 목적을 달성하기 어렵고 또한, 0.5 초과하면 입방체 입자와 형태적으로 유사하게 되기 때문에 균일한 씨드층을 형성할 수 없어, 우수한 CO₂/N₂ 분리계수를 갖는 실리카 카바자이트 제올라이트 분리막을 제조할 수 없다.

[97] 또한, 수학적 식 2에서 x/y가 0.1 미만이거나 10을 초과하면 입자의 형상이 판상보다는 막대형상에 가깝게 되는데, 이를 이용할 경우 본 발명의 목적을

달성할 수 없다.

- [98] 상기 초음파를 이용하여 판상형 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 선택적으로 기질 또는 지지체에 증착하는 단계는 보다 구체적인 3 단계를 통해 도달할 수 있는 것으로, 이를 아래에 나타내었다.
- [99] 제1단계는 적은 양의 판상형 실리카 카바자이트 제올라이트 입자와 많은 양의 입방체 실리카 카바자이트 제올라이트 입자로 분산된 실리카 카바자이트 제올라이트 입자 중에서, 판상형 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 우선적으로 기질 또는 지지체에 도달하게 하는 단계로, 보다 구체적으로 기질 또는 지지체와 이를 샌드위치하고 있는 글래스 사이의 공간을 통해 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자가 우선적으로 접근하도록 접근성을 조절함으로써 이루어진다.
- [100] 이러한, 상기 접근성은 실리카 카바자이트 제올라이트 입자의 형태에 의존적인 것으로, 수학식 1 및 수학식 2를 모두 만족하는 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자가 선택적으로 기질 또는 지지체에 도달하는 것이다. 이 때, 기질 또는 지지체는 평판형 또는 원통형인 것이 바람직하다.
- [101]
- [102] 다음, 제2단계는 상기 기질 또는 지지체에 도달한 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 균일하게 증착되도록 초음파 처리하는 단계로, 상기 초음파는 소니케이터를 이용하는 것이 바람직하다.
- [103] 마지막으로 제3단계는 상기 균일하게 증착되는 판상형 실리카 카바자이트 제올라이트 입자가 상기 기질 또는 지지체와 물리적 결합력으로 결합되어 균일층을 형성한다. 즉, 상기 3단계를 거쳐 최종적으로 기질 예컨대 알과 알루미늄 디스크 표면에 씨드가 부착되면서 동시에 균일한 층(본 명세서에서 "씨드 균일층" 또는 "씨드층"이라고도 한다.)을 형성할 수 있게 되는 것이다.
- [104] 이러한, 일련의 과정은 본 발명의 하기 도 1에 도시한 바와 같이 테프론 홀더(30)에 의해 고정된 커버 글래스(20) 사이에 배치된 기질인 알과 알루미늄 디스크(10)을 실리카 카바자이트 제올라이트 입자(판상형(1)과 입방체(2)가 혼합된 상태)를 함유하는 유리 반응기에 위치시켜, 유리 반응기를 파라필름으로 밀봉한 다음 소니케이터에 넣은 후 밀봉된 초음파를 적용함으로써 이루어진다.
- [105] 이때, 상기 기질 또는 지지체는 실리콘, 글래스, 알루미늄, 알과 알루미늄($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 디스크로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하며, 다공성이든 다공성이 아니든 모든 기질 또는 지지체가 사용될 수 있으나, 가장 바람직하게는 알과 알루미늄 디스크를 사용하는 것이다.
- [106] 이후, 원하지 않는 효과를 제거하기 위해 상기 과정을 통해 제조된 씨드 균일층을 하소하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [107] 다음으로, (IV) 상기 씨드 균일층으로부터 수열 성장을 통해 2차 성장시켜 카바자이트 제올라이트 분리막을 제조하는데, 이때, 상기 씨드 균일층을 몰비율 100 SiO_2 : 10 Na_2O : 20 TMAOH: 4400 H_2O 를 가진 용액에서 성장시키는 것을

특징으로 한다.

- [108] 구체적으로, 상기 수열 성장은 100~190°C의 오토클레이브에서 24시간 이상으로 처리되고, 상기 씨드 균일층을 몰 비율 100 SiO₂: 10 Na₂O: 20 TMAOH: 4400 H₂O의 몰비를 가진 용액에 반응시켜 카바자이트 제올라이트 분리막을 얻을 수 있다.
- [109] 이후, 상기 생성된 분리막으로부터 원하지 않는 효과를 제거하기 위하여 하소하는 단계를 더 포함할 수 있는데, 이때 하소 단계는 100~500 cc/min 공기 또는 산소의 흐름 하에서 0.1~10 °C/min의 증감속도로 500~700 °C에서 2~24 시간 동안 하소하는 것을 특징으로 한다.
- [110] 최종적으로, 상기 (IV) 단계로부터 제조된 상기 카바자이트 제올라이트 분리막을 상기 카바자이트 제올라이트 분리막의 표면에 기상의 실리카 전구체를 흘려주어, 상기 카바자이트 제올라이트 분리막의 기공내부, 기공입구 및 기공입구와 기공내부 중 선택되는 어느 한 곳의 표면에 실리카를 증착시키는 화학기상증착 공정을 통해, 기공내부, 기공입구 및 기공입구와 기공내부 중 선택되는 어느 한 곳의 크기를 제어한다((V) 단계).
- [111] 이 때, 상기 (IV) 단계로부터 제조된 카바자이트 제올라이트 분리막을 450-550°C에서 0.5-2시간 동안 예열함으로써, 소정의 온도로 활성화시키는 것이 바람직한데, 이는 이후에 수행하는 화학기상증착 단계에서 유입되는 기상의 실리카 전구체와 반응성이 향상되어 증착속도를 증가시키기 위해서이다. 만약 상기 활성화(예열) 온도가 낮게 되면 예열에 따른 상기 기상의 실리카 전구체와의 반응성이 낮아, 이후 화학기상증착 공정에서 상기 카바자이트 제올라이트 분리막의 기공 크기(기공내부 및 기공입구)를 원하는 기공 크기로 제어할 수 없을뿐더러, 기존에 존재하던 균열을 충분히 메꾸지 못하는 문제가 발생한다. 또한, 상기 예열 온도가 550 °C를 초과하게 되면 오히려 상기 예열 과정에 의해 상기 카바자이트 제올라이트 분리막에 손상 및 결함을 야기할 수 있다.
- [112] 또한, 상기 실리카 전구체는 실란, 디메틸실란, 트리메틸실란, 테트라메틸실란, 디에틸실란, 테트라메틸오르쏘실리케이트(TMOS), 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS), 옥타메틸트리실록산(OMTS), 옥타메틸시클로테트라실록산(OMCTS), 테트라메틸디메틸디메톡시디실란, 테트라메틸시클로테트라실록산(TOMCATS), 디메틸 디메톡시실란(DMDMOS), 디에톡시메틸실란(DEMS), 메틸트리에톡시실란(MTES), 페닐디메틸실란, 및 페닐실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 것일 수 있는데, 비용면에서 가장 저렴한 테트라에틸 오르쏘실리케이트(TEOS)을 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [113] 또한, 상기 (V) 상기 화학기상증착법(CVD) 단계는 기상의 실리카 전구체를 흘려 주면서, 50-500°C에서 6~144시간 동안 수행하는 것이 바람직한데, 가장 우수한 CO₂/N₂ 분리계수와 CO₂ 투과도를 갖기 위해서는 200°C에서 34-38 시간

동안 수행하는 것이 가장 바람직하다.

- [114] 만약 상기 화학기상증착법 단계가 상기 수치범위 미만으로 수행되면, 기상의 실리카 전구체가 상기 카바자이트 제올라이트 분리막의 기공내부와 기공입구의 표면에 제대로 증착되지 못하기 때문에, 기공의 크기를 효과적으로 제어하지 못할 뿐만 아니라, 분리막 내에 존재하는 결함도 제대로 메꾸지 못하므로, CO_2/N_2 분리계수 및 CO_2 투과도가 종래 NaY 분리막에 비해 낮아지는 문제가 발생한다. 따라서, 전체적으로 성능이 낮아지기 때문에 이산화탄소 포집을 위한 분리막 용도로 사용되기에는 제한적일 수 있다. 또한, 상기 화학기상증착법 단계가 상기 수치범위를 초과하여 수행되면 과량의 실리카가 기공내부 또는 기공입구의 표면에 과량 증착하게 되어, 분리막의 두께가 두꺼워지고, 기공의 크기가 불균일하게 제어되므로, CO_2/N_2 분리계수 및 CO_2 투과도가 현저히 저하되는 문제가 발생한다.
- [115]
- [116] 다시 말해, 상술한 바와 같이 씨드 균일층으로부터 2차 성장을 통해 제조된 카바자이트 제올라이트 분리막은 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자만을 선택적으로 증착시킴으로써, 일반적인 입방형의 제올라이트를 이용한 분리막 보다 매우 균일한 면외(out-of-plane) 배향층을 형성할 수 있고, 이를 씨드 균일층으로 하여 2차 성장시킴으로써, 재현성있게 원하는 대로 균일한 층을 형성할 수 있다.
- [117] 또한, 상기 과정을 통해 제조된 카바자이트 제올라이트 분리막은 상기 실리카 전구체를 이용한 상기 화학기상증착 방법 조건에서 기공내부, 기공입구 및 기공입구와 기공내부 중 선택되는 어느 한 곳의 크기를 정교하게 제어될 수 있고, 상기 분리막 내부에 존재하는 다량의 결함을 메꿔 제거할 수 있기 때문에, CO_2 에 대한 투과도 및 질소로부터 이산화탄소의 분리성능을 동시에 둘 다 향상시켰다.
- [118] 또한, 수분이 존재하는 습한 조건에서 최대 CO_2/N_2 분리계수가 8.8까지 도달하는 것을 확인하였고, 이는 다른 종래 분리막보다 현저히 향상된 수치로써, 특히, 기공 크기가 제어되지 않은 단순 실리카 카바자이트 제올라이트 분리막에 비해 약 3배 정도 향상된 수치이다.
- [119] 상술한 본 발명의 화학기상증착 조건에서 실리카 전구체의 화학기상증착에 의한 열분해 반응이 상기 카바자이트 제올라이트 분리막의 기공입구 표면뿐만 아니라 기공내부 표면에서도 일어나므로, 보다 정교하게 기공의 크기를 제어할 수 있다. 이를 도 3에 보다 자세히 나타내었다.
- [120] 도 3a는 기공내부 표면에 실리카가 화학기상증착을 통해 증착된 모습을 나타낸 예시도이고, 도 3b는 기공입구 표면에 실리카가 화학기상증착을 통해 증착된 모습을 나타낸 예시도이다.
- [121] 도 3에 나타낸 바와 같이, 화학기상증착을 통해 기공입구 표면에 실리카가 증착된다는 것은, 기공입구를 완전히 덮는 것이 아니라, 기공입구의 표면에

- 실리카가 증착되어 기공입구의 면적이 좁아지는 것을 의미한다.
- [122] 종래 실리카 카바자이트 제올라이트 분리막은 기공의 크기가 약 $0.37 \times 0.42 \text{ nm}$ 이어서 CO_2 와 N_2 를 분리할 수 있었으나, CO_2 와 N_2 는 분자 크기가 유사하므로 이들 서로를 분리하기에는 다소 어려움이 있었다.
- [123] 그러나, 본 발명의 화학기상증착을 통해 상기 카바자이트 제올라이트 분리막 기공의 입구 및 기공 내부에 실리카를 증착하여 기공의 크기를 정교하게 줄임으로써, CO_2 를 효과적으로 포집할 수 있도록 한다. 이때, 제어된 상기 기공의 크기는 바람직하게 0.34 내지 0.36 nm 일 수 있다.
- [124] 게다가, 상기 (IV) 단계에서 제조된 카바자이트 제올라이트 분리막은 하나 이상의 결함을 가지고 있는데, 보다 구체적으로, 상기 결함은 상기 카바자이트 제올라이트 분리막 내에 포함되는 카바자이트 제올라이트 그레인 경계(boundary)에서 형성된 것이다.
- [125] 이러한 결함으로 인해 상기 카바자이트 제올라이트 분리막은 투과도 및 분리능력이 저하된다. 따라서, 상기 (V) 단계의 실리카 화학기상증착 공정을 통해 카바자이트 제올라이트 분리막의 기공내부, 기공입구 및 기공입구와 기공내부 중 선택되는 어느 한 곳의 표면에 기공의 크기를 정교하게 제어하고, 상기 결함을 메꿔 제거함으로써, 균일한 크기의 기공을 형성하므로, 이산화탄소 분리능력이 더 향상된다. 보다 구체적으로 상기 결함의 크기는 0.1 내지 0.3 nm 로 제어되는 것이 바람직하다.
- [126] 또한, 상기와 같은 제조방법으로 제조된 본 발명에 따른 카바자이트 제올라이트 분리막은 화학기상증착을 통해 실리카가 기공내부 및/또는 기공입구 표면에 증착되어도 소수성을 띄므로, 물의 흡착량이 낮아, CO_2 보다 더 작은 크기를 갖는 H_2O 의 영향을 덜 받을 수 있기 때문에, CO_2/N_2 의 분리계수 및 CO_2 의 투과도 증가를 야기할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 기공 크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막은 N_2 로부터 CO_2 를 분리할 수 있을 뿐만 아니라, H_2O 로부터 CO_2 를 분리할 수 있는 효과적인 이산화탄소 포집 특성을 갖는 분리막을 제조할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 기공 크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막은 건조한 조건 및 습한 조건에서도 우수한 이산화탄소에 대한 투과도 및 CO_2/N_2 분리계수를 갖는다.
- [127] 상기 투과도 및 CO_2/N_2 분리계수는 카바자이트 제올라이트 분리막의 지질 또는 지지체의 종류에 따라 달라질 수 있는데, 일반적으로 이산화탄소에 대한 투과도는 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 이상이고, CO_2/N_2 분리계수가 2.0 이상으로 우수한 이산화탄소 포집 효과를 발휘한다.
- [128] 특히, 지지체로 알파 알루미나를 사용하여 기공 크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막을 제조한 경우에는 이산화탄소에 대한 투과도가 $0.1 \sim 4.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 이고, CO_2/N_2 분리계수가 $2.1 \sim 9$ 이다.
- [129] 또한, 본 발명의 다른 측면은 기질 또는 지지체;와 상기 기질 또는 지지체 상에 형성된 실리카 카바자이트 제올라이트를 포함하는, 다수의 기공을 갖는 분리막;

및 상기 기공내부 및/또는 기공입구의 표면에 증착된 실리카;를 포함하는 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막에 관한 것이다.

[130] 상기 실리카 카바자이트 제올라이트는 고함량의 실리카를 포함하는 것으로써, 보다 바람직하게는 Si/Al의 몰비율이 5 내지 500인 것일 수 있다.

[131] 보다 구체적으로, 상기 실리카 카바자이트 제올라이트는 하기 [수학식 1] 및 [수학식 2]를 만족하는 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 지지 또는 지지체 상에 증착하여, 이를 씨드 균일층으로 하여 수열 성장시켜 제조된 것일 수 있다. 이와 같이, 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 씨드로 하여 제조된 분리막은 일반적인 입방형의 제올라이트 입자를 이용한 분리막 보다 매우 균일한 면외(out-of-plane) 배향층을 형성하기 때문에, 이를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[132]

[133] 수학식 1

[134]

$$0.01 \leq \frac{z}{x} \leq 0.5$$

[135] 수학식 2

[136]

$$0.1 \leq \frac{x}{y} \leq 10$$

[137]

[138] 여기서 x는 입자의 평균길이, y는 입자의 평균 폭 및 z는 입자의 평균 높이이다.

[139] 상기 수학식 1에서 0.01 미만이면 입자가 형성되지 않거나 입자가 형성되어도 부서질 염려가 있고, 부서질 경우 일정하지 않은 형태가 될 가능성이 있으므로 본 발명의 목적을 달성하기 어렵고 또한, 0.5 초과하면 입방체 입자와 형태적으로 유사하게 되기 때문에 균일한 씨드층을 형성할 수 없어, 우수한 CO₂/N₂ 분리계수를 갖는 실리카 카바자이트 제올라이트 분리막을 제조할 수 없다.

[140] 또한, 수학식 2에서 0.1 미만이거나 10을 초과하면 입자의 형상이 판상보다는 막대 형상에 가깝게 되기 때문에, 균일한 층을 형성할 수 없다.

[141] 상기 기공 크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막은 상기 기공내부

및/또는 기공입구의 표면에 증착된 실리카에 의해, 정교하게 기공의 크기가 제어함으로써, CO₂에 대한 투과도 및 질소로부터 이산화탄소의 분리성능을 동시에 둘 다 향상시킬 수 있다. 이때, 상기 기공 크기가 제어된 실리카 카바자이트 제올라이트 분리막의 기공 크기는 바람직하게 0.34-0.36nm일 수 있다.

[142] 또한, 상기 카바자이트 제올라이트 분리막은 하나 이상의 결함을 가지고 있는데, 보다 구체적으로, 상기 결함은 상기 카바자이트 제올라이트 분리막 내에 포함되는 카바자이트 제올라이트 그레인 경계(boundary)에 의해 형성된 것이다.

[143] 이러한 결함은 상기 카바자이트 제올라이트 분리막의 투과도 및 분리능력을 저하시킨다.

[144] 그러나, 본 발명에 따른 기공 크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막은 상기 기공내부 및/또는 기공입구의 표면에 증착된 실리카에 의해, 상기 기공 크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막 내에 하나 이상 존재하는 결함을 매꿔 제거하여 균일한 크기의 기공을 형성하므로, 이산화탄소 분리성능이 더 향상된다. 보다 구체적으로 상기 결함의 크기는 0.1 내지 0.3nm로 제어되는 것이 바람직하다.

[145] 또한, 본 발명에 따른 상기 기공 크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막은 소수성을 띄므로, 물의 흡착량이 낮아, CO₂보다 더 작은 크기를 갖는 H₂O의 영향을 덜 받을 수 있기 때문에, CO₂/N₂의 분리계수 및 CO₂의 투과도 증가를 야기할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 카바자이트 제올라이트 분리막은 N₂로부터 CO₂를 분리할 수 있을 뿐만 아니라, H₂O로부터 CO₂를 분리할 수 있는 효과적인 이산화탄소 포집 특성을 갖는다.

[146] 상기 투과도 및 CO₂/N₂ 분리계수는 카바자이트 제올라이트 분리막의 지질 또는 지지체의 종류에 따라 달라질 수 있는데, 일반적으로 이산화탄소에 대한 투과도는 $1.0 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 이상이고, CO₂/N₂ 분리계수가 2.0 이상으로 우수한 이산화탄소 포집 효과를 발휘한다.

[147] 특히, 지지체로 알과 알루미늄을 사용하여 기공 크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막을 제조한 경우에는 이산화탄소에 대한 투과도가 0.1~4.0 X $10^{-7} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 이고, CO₂/N₂ 분리계수가 2.1~9이다.

[148]

[149] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[150]

[151] 실시예

[152] 제조예 1: Si-카바자이트 제올라이트(CHA-L) 입자의 합성

[153] 실리카 카바자이트 제올라이트(Si-CHA 또는 CHA) 입자는 문헌(M.J.

Diaz-Cabanas, P.A. Barrett, M.A. Camblor, *Chem. Commun.* 1998, 1881-1882; E.A. Eilertsen, B. Arstad, S. Svelle, K.P. Lillerud, *Microporous Mesoporous Mater.* 2012, 153, 94-99)에 기재된 방법을 기반으로 수정한 방법을 사용하여 합성하였다.

- [154] 먼저, N,N,N-trimethyl-1-adamantanammonium hydroxide(TMAdaOH, 25 wt % in H₂O, SACHEM Inc.)과 에탄올(200 proof, Sigma-Aldrich)을 테프론 비커에 넣고, 탈이온수와 혼합하였다. 다음으로 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS, 98% Sigma-Aldrich)를 상기 혼합물에 넣는다. 실리카(SiO₂)에 대한 H₂O의 몰비율이 약 2.4가 될 때까지 위테프론 비커를 가열하면서 물을 점차적으로 제거하였다. 이러한 비율에서의 합성 혼합물은 거의 고체가 되고, 불산(HF)을 첨가하기 전에 막자를 사용하여 미세한 분말(고체 같은 전구체)로 분쇄하였다. 다음으로 고체 같은 전구체에 불산용액(48 wt%, Sigma-Aldrich)을 비커에 한방울씩 적하하였다. 전구체를 균질화하기 위해 추가적으로 약수저로 믹싱하였다. 제조된 합성 전구체를 테프론 라이너로 옮긴 후 회전시키면서 160°C에서 반응시켰다. 약 42시간이 지난 후에 수돗물을 사용하여 반응을 종료시켰다. 합성된 CHA-L 입자를 진공여과를 통해 회수하고 많은 양의 탈이온수로 세척하였다.

- [155] 합성 전구체의 최종 물 조성물은 10 SiO₂ : 5 TMAdaOH : 5 HF : 30 H₂O이다.

- [156] 이러한 물조성물을 "조성물 t"라 하고 씬(thin) 조성물에 해당한다. 최종 CHA 입자를 200ml/min 공기 또는 산소의 흐름하에서 1°C/min의 증감속도로 600°C에서 12시간 동안 하소시켰다(Pluskolab, model: CRF-M20-UP).

[157]

- [158] 제조예 2: Si-카바자이트 제올라이트(CHA-H) 입자의 합성

- [159] 190°C에서 12시간 동안 반응시킨다는 점을 제외하고는 제조예 1의 제조방법과 모두 동일하게 하여 Si-카바자이트 제올라이트(CHA-H) 입자를 얻었다.

[160]

- [161] 실시예 1: 기공크기가 제어된 Si-카바자이트 제올라이트(CHA-L, H-CVD-x) 입자의 제조

- [162] 상기 제조예 1 또는 제조예 2로부터 제조된 Si-카바자이트 제올라이트(CHA-L, H) 입자 0.2g을 석영관에 넣고, 이를 가열로(tubular furnace)에 넣었다. 상기 CHA-L 또는 CHA-H 입자를 화학기상증착을 통해 기공크기를 제어하기 전에 150ml/min 아르곤 가스의 흐름하에서 5°C/min의 증감속도로 550°C에서 1시간 동안 예열하고, 이를 500°C까지 식혔다. 이후, 기상의 TEOS를 주입하는 화학기상증착 반응을 다양한 시간 동안 수행하고, 아르곤 가스의 흐름하에서 상온으로 식혀주어 기공크기가 제어된 Si-카바자이트 제올라이트(CHA-L(H)-CVD-x) 입자를 제조하였다. 이 때, x는 화학기상증착법을 수행한 시간을 나타낸 것이고, 상기 화학기상증착 공정은 도 2a에 도시된 시스템을 이용하였다.

[163]

- [164] 실시예 2: 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막(CHA-L-CVDx)의 제조
- [165] 1) 도 1에 도시한 바와 같이, 테프론홀더(30)에 의해 고정된 커버글래스(20) 사이에 배치된 알파알루미나 디스크(10)를 상기 건조되고 하소된 CHA 입자(판상 같은 입자(1)와 입방체 입자(2)가 혼합된 상태) 약 0.05g을 함유하는 유리반응기(미도시됨)에 위치시킨 다음 약 40mL의 건조톨루엔(무수 99.8%, Sigma-Aldrich)을 유리반응기에 넣었다. 모든 과정은 아르곤 분위기하에서 수행하였다. 다음으로, 유리반응기를 파라필름으로 밀봉한 다음 소니케이터(JEIO TECH, UC-10P)에 넣은 후 밀봉된 반응기를 약 20분동안 초음파를 적용시켰다. 최종적으로, 씨드를 가진 알파알루미나 디스크를 1°C/min의 증감속도로 450°C에서 4시간 동안 하소시켰다.
- [166] 2) 상기 1) 단계를 통해 얻은 씨드를 가진 알파알루미나 디스크를 이용하여 2차성장을 통해 카바자이트 제올라이트 분리막을 제조하였다. 문헌(H. Kalipcilar, T.C. Bowen, R.D. Noble, J.L. Falconer, Chem. Mater. 2002, 14, 3458-3464)에 기재된 조성에 기초한 100 SiO₂: 10 Na₂O: 2.5 Al₂O₃: 20 TMAOH: 4400 H₂O의 몰비를 가진 용액을 사용하여 상기 1) 단계로부터 제조된 씨드를 가진 알파알루미나 디스크를 약 160°C의 오토클레이브에서 약 삼일 동안 수열처리를 하였다. 최종 실리카 카바자이트 제올라이트 분리막을 200ml/min 공기 흐름하에서 0.5°C/min의 증감속도로 550°C에서 12시간 동안 하소시켰다(Pluskolab, model: CRFM20-UP).
- [167] 3) 상기 하소한 카바자이트 제올라이트(CHA-L) 분리막을 200ml/min 공기 흐름하에서 500°C에서 1시간 동안 예열하고, 상기 카바자이트 제올라이트 분리막 표면에 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS)를 200°C에서 화학기상증착(CVD) 하였다. 이 때, 상기 화학기상증착은 다양한 시간 조건(18~72시간)에서 수행하였다. 상기 화학기상증착된 카바자이트 제올라이트 분리막을 200ml/min 공기 흐름하에서 0.5°C/min의 증감속도로 550°C에서 하소시켜 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막(CHA-L-CVD-x)을 제조하였다. x는 화학기상증착을 수행한 시간조건을 나타낸다.
- [168]
- [169] 비교예 1: 기공크기가 제어되지 않은 카바자이트 제올라이트(CHA-L) 분리막의 제조
- [170] 실시예 2에서 화학기상증착 과정(3) 과정을 실시하지 않은 것을 제외하고는 실시예 2와 모두 동일하게 실시하여 카바자이트 제올라이트 분리막을 제조하였다. 이 때, 씨앗층을 형성하기 위해 건조되고 하소된 CHA 입자(판상 입자(1)와 입방체 입자(2)가 혼합된 상태)로, 상기 제조예 1의 CHA-L 입자를 이용하였다.
- [171]
- [172] 도 4는 제조예 1로부터 제조된 CHA-L 입자 및 제조예 2로부터 제조된 CHA-H

입자의 SEM 이미지이고, 도 5는 이들 각각에 대한 XRD 패턴이다.

- [173] 도 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 CHA-L, H 입자는 일반적인 실리카 카바자이트 제올라이트 입자와 동일한 입방체형 구조를 가지고 있으며, 1~10 μm 크기 범위의 분포를 갖는 입방체형 CHA 입자와 판상형 CHA 입자로 이루어져 있음을 확인하였다.
- [174] 도 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 CHA-L, H의 XRD 패턴과 원래 CHA 입자 XRD 패턴을 비교한 결과, 본 발명에 따른 CHA-L, H에 약간의 비결정질 물질이 존재하는 것을 제외하고는 모두 동일한 것을 확인하였다.
- [175] 도 6은 제조예 1로부터 제조된 CHA-L 입자(a) 및 제조예 2로부터 제조된 CHA-H 입자(b)의 SEM 이미지(도 4)로부터 측정된 입자크기 분포도를 나타낸 그래프로, 이에 따르면, 상기 CHA-L, H 입자의 평균 입자크기는 각각 $4.6 \pm 2.5 \mu\text{m}$, $5.3 \pm 2.6 \mu\text{m}$ 임을 알 수 있다.
- [176] 도 7은 제조예 1로부터 제조된 CHA-L 입자 및 제조예 2로부터 제조된 CHA-H 입자의 CO₂(a1, b1)와 N₂(a2, b2) 각각에 대한 흡착등온선(adsorption isotherms)을 나타낸 그래프이다.
- [177] 도 7에 나타낸 바와 같이, 제조예 1로부터 제조된 CHA-L 입자 및 제조예 2로부터 제조된 CHA-H 입자를 진공하에서 6시간 이상 약 200°C의 온도에서 가열함으로써 가수를 배출한 다음 흡착등온선을 측정하였다. 흡착등온선은 CO₂에 대해 303K, 323K 및 348K의 서로 다른 온도에서 측정하였고, N₂에 대해서는 283K, 293K 및 303K의 서로 다른 3개의 온도에서 측정하였다.
- [178] 제조예 1로부터 제조된 CHA-L 입자 및 제조예 2로부터 제조된 CHA-H 입자의 CO₂와 N₂ 흡착등온선이 거의 동일하므로 이들의 구조적인 유사성 또한 확인할 수 있다.
- [179] 또한, CO₂와 N₂의 흡착등온선은 각각 랑뮤어타입(Langmuir-type) 흡착등온선과 헨리의 법칙(Henry's law)에 의해 피팅하였고, 그 결과 피팅된 곡선은 실험데이터와 함께 표 1에 나타내었다. 피팅된 파라미터에 대한 상세한 정보는 95% 신뢰구간에 따라 표 1에 요약하였다. 또한 흡착열을 얻기 위해 CO₂에 대한 예측한 랑뮤어 파라미터와 N₂의 헨리상수를 사용하였다.
- [180]

[181] [표 1]

Sample	Adsorbate	Temp. (K)	q_{sat} (mol/kg)	b (kPa ⁻¹) × 10 ³	Heat of adsorption (kJ · mol ⁻¹)
CHA-L (제조예 1)	CO ₂	303	7.3 ± 0.12	3.2 ± 0.06	25 ± 1.9
		323		1.8 ± 0.03	
		348		0.92 ± 0.02	
CHA-L-CVD-48 (실시예 1)	CO ₂	303	7.6 ± 0.16	2.4 ± 0.07	23 ± 1.7
		323		1.4 ± 0.03	
		348		0.74 ± 0.02	
CHA-H (제조예 2)	CO ₂	303	8.4 ± 0.17	2.8 ± 0.07	24 ± 6.2
		323		1.6 ± 0.04	
		348		0.83 ± 0.02	
Sample	Adsorbate	Temp. (K)	K (mol · kg ⁻¹ · kPa ⁻¹) × 10 ³	Heat of adsorption (kJ · mol ⁻¹)	
CHA-L (제조예 1)	N ₂	283	2.1 ± 0.01	12 ± 7.1	
		293	1.7 ± 0.01		
		303	1.5 ± 0.01		
CHA-H (제조예 2)	N ₂	283	2.2 ± 0.02	14 ± 5.0	
		293	1.9 ± 0.01		
		303	1.5 ± 0.01		

[182]

[183] 상기 표 1의 상단은 도 7의 a1, b1에 도시된 제조예 1로부터 제조된 CHA-L 입자 및 제조예 2로부터 제조된 CHA-H 입자의 CO₂ 흡착등온선에 대한 랑뮤어 흡착상수와 포화성능을 나타낸 것이고, 여기서 상기 수치들은 95% 신뢰구간에서 나타낸 것이다.

[184] 또한, 상기 표 1의 하단은 도 7의 a2, b2에 도시된 제조예 1로부터 제조된 CHA-L 입자 및 제조예 2로부터 제조된 CHA-H 입자의 N₂ 흡착등온선에 대한 추정 헨리상수를 나타낸 것이다. 여기서 상기 수치들은 95% 신뢰구간에서 나타낸 것이다.

[185] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 제조예 1로부터 제조된 CHA-L 입자 및 제조예 2로부터 제조된 CHA-H 입자의 흡착 등온선의 열은 CO₂에 대해서 각각 25~1.9kJ/mol, 24~6.2kJ/mol이고, N₂에 대해서는 각각 12±7.1kJ/mol, 14±5.0kJ/mol로 확인되었다. 즉, 이는 종래의 문헌에 실험값과 시뮬레이션한 값이 각각 22.5kJ/mol, 23.0~23.6kJ/mol이라고 기재되어 있다는 점에서 잘 들어 맞는다.

[186] 상기와 같은 결과는 화학기상증착 공정이 실리카 카바자이트 골격과 이산화탄소간에 존재하던 고유의 상호작용에 영향을 미치지 않는다는 것도 나타낸다. 석탄 화력발전소에서 나오는 연소 배가스의 물조성을 고려함으로써, CO₂/N₂의 흡착선택도(SS)는 하기 수학식 3으로부터 구할 수 있다.

[187]

[188] 수학식 3

[189]

$$SS = \frac{n_{CO_2} / P_{CO_2}}{n_{N_2} / P_{N_2}}$$

[190]

[191] 여기서, n_i 와 P_i 는 각각 성분 i 의 흡수된 양 및 분압이다. 최종 CO_2/N_2 의 흡착선택도는 연소 배가스에 있는 CO_2/N_2 의 분압(예컨대, 13 kPa/77kPa CO_2/N_2)에서 계산되었다.

[192] 상기 수학식에 따르면, 제조예 1로부터 제조된 CHA-L 입자는 303, 323 및 348K에서 각각 16, 12, 8.5이였으며, 제조예 2로부터 제조된 CHA-H 입자는 15, 12, 9.0이였다.

[193] 이 때, 상기 제조예 1 또는 제조예 2를 이용하여 제조된 CHA 분리막은 최대 흡착선택도인 303, 323 및 348K에서 8, 6, 4-5로 평가되었으나, 이는 최소한의 침투모델을 기반으로 한 것이다.

[194] CHA 입자의 기공크기는 N_2 의 키네틱 직정보다 더 크기 때문에, N_2 를 완벽하게 차단하기는 어렵다. 따라서, 이러한 문제를 해결하기 위하여 본 발명에 따른 CHA 입자를 이용하여 제조된 CHA 분리막 CO_2/N_2 의 흡착선택도를 더욱 향상시킬 수 있도록, 기공크기를 세밀하게 간단히 조절하는 방안을 도출하였다.

[195] 도 8은 화학기상증착법을 수행하는 시간(9-96h)에 따른 실시예 1로부터 제조된 CHA-L-CVD 입자 및 실시예 1로부터 제조된 CHA-H-CVD 입자의 무게변화량을 측정한 것이다.

[196] 도 8에 따르면, 화학기상증착 공정 동안 CHA-L, H 입자의 무게는 각각 $23 \pm 4\%$, $16 \pm 3\%$ 증가하였다. 이는 표면적과 연관이 있다.

[197] 또한, 상기 결과를 통해 화학기상증착을 통해 입자 내에 실리카가 증착됨을 확인하였다.

[198] 도 9는 실시예 1로부터 제조된 CHA-L-CVD-48, 96 입자의 SEM(a)과 TEM 이미지(b) 및 XRD 패턴이다. 이때, 도 9c는 실시예 1로부터 제조된 CHA-L-CVD-48, 96 입자 및 제조예 1로부터 제조된 CHA-L입자의 XRD 패턴이고, 도 9d는 실시예 1로부터 제조된 CHA-L-CVD-48, 96 입자 및 제조예 1로부터 제조된 CHA-L입자의 Si MASNMR 그래프이다.

[199] 도 9에 나타낸 바와 같이, 화학기상증착법으로 처리된 CHA-L 입자의 표면이 제조예 1의 CHA-L 입자보다 거친(rough) 것을 알 수 있다. 상기 거친 표면을

TEM으로 촬영한 결과(도 9b) 실시예 1의 CHA-L-CVD-96 입자의 표면에 화학기상증착을 통해 실리카 그래인이 불룩하게 도드라진 것(청색표시부분)을 확인하였다. 또한, 도 9a에 화살표로 표시한 부분에 판상형 CHA-L 입자도 성장하였음을 알 수 있다.

- [200] 그러나, 도 9c의 실시예 1로부터 제조된 CHA-L-CVD-48, 96 입자에 대한 XRD 패턴에는 실리카(SiO_2)의 존재가 관찰되지 않았다. 도 9d의 Si MAS NMR 그래프에서도 SiO_2 의 존재가 관찰되지 않았다. 이는 가까이 존재하는 다수의 입방형 CHA-L 입자에 의해 압도되어 CVD에 의해 성장된 SiO_2 의 존재를 나타내는 피크가 관찰되지 못한 것이다.
- [201] 카바자이트 제올라이트 분리막이 CO_2/N_2 분리계수를 향상시키고, CO_2 투과속도 감소시키면서 비용을 절감하기 위해서는 N_2 확산을 비활성화할 수 있는 기공의 입구크기를 감소시키는, 상기 분리막의 구조개선이 가장 효과적이기 때문에, 본 발명의 카바자이트 제올라이트 분리막은 화학기상증착을 이용하여 정교하게 기공입구 또는 기공내부의 크기를 제어하였다(실시예 2). 따라서, 상기 실시예 2의 카바자이트 제올라이트(CHA-L-CVD-x) 분리막과 화학기상증착을 하지 않은 비교예 1의 카바자이트 제올라이트(CHA-L) 분리막의 CO_2 확산속도를 비교하기로 하였다.
- [202] 도 10a는 ~47 kPa CO_2 분압하에서 상기 실시예 1의 카바자이트 제올라이트(CHA-L-CVD-x)(x=6,12,24,28,96 h) 입자와 화학기상증착을 하지 않은 제조예 1의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자(CHA-L)의 일시적인 무게변화를 통해 CO_2 확산속도를 조사하기 위한 TGA 그래프이다. 이때, 내삽된 그래프는 323K에서 제조예 1로부터 제조된 CHA-L 입자의 CO_2 에 대한 흡착등온선이다.
- [203] 도 10b는 제조예 1로부터 제조된 CHA-L 입자와 실시예 1로부터 제조된 CHA-L-CVD-48 입자의 CO_2 에 대한 흡착등온선을 나타낸 그래프이다.
- [204] 도 10a, b에 따르면 TEOS의 성공적인 증착을 통해 실시예 1로부터 제조된 CHA-L-CVD-x 분리막은 기공입구의 크기가 줄어들었다는 것을 알 수 있다. 즉, 실시예 1로부터 제조된 CHA-L-CVD-x 입자는 제조예 1로부터 제조된 CHA-L 입자에 비해 포화능력(saturation capacity)이 약 10% 정도 감소한 것을 알 수 있다.
- [205] 도 11은 비교예 1로부터 제조된 CHA-L 분리막(a), 실시예 2로부터 제조된 CHA-L-CVD-18(b), CHA-L-CVD-36(c) 및 CHA-L-CVD-72 분리막(d)의 SEM 이미지이다.
- [206] 도 11e는 비교예 1로부터 제조된 CHA-L 분리막, 실시예 2로부터 제조된 CHA-L-CVD-18, CHA-L-CVD-36 및 CHA-L-CVD-72 분리막의 XRD 패턴이다. 여기서, 별표(*) 표시된 피크는 알파알루미나디스크($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ disc)를 나타낸다.
- [207] 도 11a에 나타낸 바와 같이, 씨드 균일층으로부터 성공적으로 CHA-L 분리막이 제조되었음을 알 수 있고, 도 11b-d에 나타낸 바와 같이, CHA-L-CVD-18, 36, 72 분리막은 화학기상증착을 통해, 표면에 두드러진 변화를 유발하지 않고 단지

기공크기만을 제어하고 있음을 알 수 있다.

- [208] 도 11e의 XRD 패턴에서 화학기상증착을 통해 증착된 미미한 양의 실리카가 확인되었다.
- [209] 도 12는 비교예 1로부터 제조된 CHA-L 분리막(a)과 실시예 2로부터 제조된 CHA-L-CVD-36 분리막(b)의 단면에 대한 SEM 이미지이다. 또한, 이에 대한 에너지 분산형 X-선 분석을 상기 이미지 내에 도시하였다.
- [210] 도 12에 나타난 바와 같이, CHA-L 분리막과 CHA-L-CVD-36 분리막은 약 $2\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는다는 것을 알 수 있다.
- [211] 도 13은 비교예 1로부터 제조된 CHA-L 분리막(a1, a2), 실시예 2로부터 제조된 CHA-L-CVD-18(b1, b2), CHA-L-CVD-36(c1, c2) 및 CHA-L-CVD-72 분리막(d1, d2)의 온도에 따른 CO_2/N_2 분리특성을 나타낸 그래프이다. 이때, 왼쪽 그래프는 건조한 조건하에서 측정한 것이고, 오른쪽 그래프는 습한 조건하에서 측정한 것이다.
- [212] 도 13에 나타난 바와 같이, 비교예 1로부터 제조된 CHA-L 분리막은 동일한 온도에서, 기대했던 CO_2/N_2 분리계수(separation factor) 8보다 훨씬 낮은 약 1.7 ± 0.4 로 측정되었다. 이러한 이론값과 실제 측정값의 차이는 제올라이트 내에 존재하는 결함으로 인한 것이라 예상된다.
- [213] 18, 36 및 72시간 동안 화학기상증착을 수행하는 동안, 상기 CHA-L 분리막은 CO_2/N_2 분리계수(separation factor)는 2.6 ± 1.0 , 2.8 ± 0.2 및 3.4 ± 0.8 로 상승하였다. 즉, 화학기상증착은 최대 2배 가량 CO_2/N_2 분리계수(separation factor)를 증가시킨 것을 알 수 있다.
- [214] 다만, CHA-L 분리막(a1, a2)과 CHA-L-CVD-18 분리막(b1, b2)의 경우 눈에 띄는 변화는 관찰되지 않았으나, CHA-L-CVD-36 분리막(c1, c2), CHA-L-CVD-72 분리막(d1, d2)의 경우 100°C 이하에서 CO_2/N_2 분리계수는 상승하고, CO_2 및 N_2 의 투과도가 감소하는 특이한 특징이 관찰되었다. 이는 상기 분리막에 물리흡착된 물분자에 의한 방해 때문인 것으로 여겨진다.
- [215] 상기 물분자의 존재로 인해, CO_2 보다 N_2 가 이동 저항을 더 많이 받는 것을 알 수 있다. CHA-L-CVD-36 분리막(c1, c2)은 CO_2/N_2 최대 분리계수는 수분 조건에서 8.8인데 건조한 조건에서 2.8로 다른 분리막에 비해 현저히 향상된 수치를 나타내었다.
- [216] 온도가 증가할수록 분리막의 흡수 정도가 감소하여 물의 방해를 덜 받기 때문에 N_2 의 투과도가 증가하게 되고, 이로 인해 CO_2/N_2 최대 분리계수가 감소한다고 여겨진다.
- [217] 따라서, 본 발명의 CHA-L 분리막의 표면에 실리카를 형성함으로써, 물과의 친수성을 감소시키는 것이 중요하다.
- [218] 후처리 공정에서 대부분의 연소 배가스의 온도 범위는 $50\sim 75^\circ\text{C}$ 이므로, 상기 온도에서 CHA-L-CVD-36 분리막의 CO_2/N_2 분리계수를 보면 7.5 ± 0.6 이다. 이는 건조 조건에서의 예상된 수치인 6보다 높은 것이고, 상기 온도 범위에서 비교예

1의 CHA-L 분리막 CO₂/N₂ 분리계수보다 3배 향상된 수치이다.

[219] CHA-L-CVD-72 분리막의 경우에는 N₂의 투과도는 증가하고, CO₂/N₂ 분리계수는 2.7±0.4(100°C)로 감소하였다. 이때, 상기 CHA-L-CVD-72 분리막의 표면이 더 소수성이고, 물의 흡착이 낮아 N₂의 투과에 대한 H₂O의 방해가 덜하기 때문이다.

[220] 도 14는 실시예 2로부터 제조된 CHA-L-CVD-36 분리막과 종래 NaY 분리막 및 SAPO-34 분리막의 CO₂/N₂ 분리계수와 CO₂ 투과도를 비교한 그래프이고, 이들 수치를 표 2에 정리하였다.

[221]

[222] [표2]

Membrane (Si/Al)/support (pore size)	Feed conc. (kPa)	Temp (°C)	CO ₂ /N ₂ 분리계수	CO ₂ permeance10 ⁷ (mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	CO ₂ permeability (barrer)	Orien tation	Thickn ess (μm)
NaY (1.7-1.8)/ Al ₂ O ₃ 디스크(~100 nm)	43/43	25	31	0.21	220	r	~3-4
		50	16	0.78	820		
		110	3	0.62	650		
	41.7/41.7/ 2.64	25	0.5	0.0032	3.4		
		50	0.55	0.0037	3.9		
		110	7	0.0091	9.5		
SAPO-34 (N/A)/stainless steel tubes (~270 nm)	15.3/86.7	105	9.4	1.0	1540	r	~5
	14.3/79.6/ 8.2	105	9.8	0.66	990		
CHA(~20)/-Al ₂ O ₃ 디스크(~150-200 nm): CHA-L-CVD-36	50/50	30	2.8	1.4	820 ^a	r	~2
		50	2.5	1.4	840		
		100	2.1	1.3	680		
	48.5/48.5/ 3	30	8.8	0.70	420		
		50	7.5	0.95	570		
		100	3.8	1.0	590		

[223]

[224] 상기 투과율(permeability)로부터 투과도(permeance)를 구하기 위해 분리막의 두께(thickness)를 2μm로 하였다.

[225] 상기 종래 NaY, SAPO-34 분리막은 본 발명의 비교예 1과 동일한 씨드 균일층으로부터 성장시키는 방법으로 제조된 것이다.

[226] 도 14 및 표 2에 나타난 바와 같이, 건조 조건하에서 상기 NaY 분리막은 로브슨의 상계(roberson's upper bound)보다 낮지만, 우수한 분리성능을 보여준다.

[227] 상기와 같은 종래 분리막(NaY, SAPO-34)의 CO₂ 투과율 또는 CO₂/N₂ 분리계수가 본 발명의 CHA-L-CVD-36보다 높은 것도 있었으나, 습한 조건에서는 CO₂의 투과율과 CO₂/N₂ 분리계수가 급격히 감소함을 확인하였다. 이는 낮은 온도에서 NaY 제올라이트는 높은 친수성을 가지기 때문이고, 높은 온도에서는 H₂O와의 흡착특성(친수성)이 저하되기는 하지만, 여전히 H₂O는 NaY 제올라이트의 CO₂에 대한 투과도 및 CO₂/N₂ 분리계수를 감소시켰다.

- [228] 작은 양의 H₂O 유입(약 0.1kPa, 50°C 조건에서)만으로 종래 NaX(FAU)[Y. Wang, M.D. Levan, J. Chem. Eng. Data, 2009, 54, 2839-2844]와 제올라이트 5A(LTA)[Y. Wang, M.D. Levan, J. Chem. Eng. Data, 2010, 55, 3189-3195.]는 50°C에서 CO₂의 흡착량이 10배 가량 현저히 감소하였다.
- [229] 종래 SAPO-34는 CO₂/N₂ 분리계수는 우수하고, CO₂ 투과율은 높으나, 고온에서만 사용이 가능하고, CO₂의 투과도는 낮다.
- [230] 결론적으로, 건조조건과 수분조건에서와 같은 다양한 환경변화에서도 우수한 CO₂/N₂ 분리계수와 CO₂ 투과도를 유지하는 것은 본 발명에 따른 화학기상증착을 수행한 CHA-L-CVD-36인 것을 알 수 있다.
- [231] 일반적으로, 막에 의한 기체 분리에서 분리계수가 증가하면 기공크기의 축소에 의해 투과도가 감소하는 경향을 나타내는 본 발명에 따른 CHA-L-CVD-x 분리막은 분리계수 및 투과도가 동시에 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 기공크기 및 그 분포의 제어가 동시에 진행되었음을 의미하는 것이다.
- [232]
- 산업상 이용가능성**
- [233] 본 발명에 따른 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막은 실리카 전구체를 화학기상증착법을 사용하여 카바자이트 제올라이트 분리막 내에 존재하는 결함(defect)을 메꿔 제거하고, 기공크기를 효과적으로 제어함으로써, 이의 CO₂/N₂ 분리성능을 향상시킬 수 있다.
- [234] 특히, 건조한 조건에서 우수한 CO₂/N₂ 분리성능을 나타내는 친수성 분리막들과는 달리, 본 발명에 따른 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 표면은 소수성을 나타내므로 수분이 존재하는 조건에서도 우수한 CO₂/N₂ 분리성능을 유지할 수 있으므로, 다양한 환경 조건에서 이산화탄소를 질소로부터 효과적으로 포집할 수 있다.
- [235]
- [236] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.
- [237]

청구범위

- [청구항 1] (I) 기질 또는 지지체; 및 실리카 카바자이트 제올라이트 입자의 현탁액에 초음파를 적용하여 기질 또는 지지체에 판상형 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 증착시킨 씨드 균일층을 형성하는 단계;
(II) 상기 씨드 균일층이 형성된 기질 또는 지지체를 수열처리하여 성장시켜 카바자이트 제올라이트 분리막을 제조하는 단계; 및
(III) 상기 카바자이트 제올라이트 분리막의 표면에 기상의 실리카 전구체를 주입하면서 화학기상증착(CVD)시키는 단계;를 포함하는 화학기상증착법을 이용한 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 실리카 카바자이트 제올라이트 입자는 실리카 전구체, 불산, 주형제 및 물을 포함한 실리카 카바자이트 제올라이트 전구체 용액을 가열하여 제조하는 것을 특징으로 하는 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 실리카 카바자이트 제올라이트 전구체 용액은 TMAdaOH(N,N,N-trimethyl-1-adamantanammonium hydroxide)과 에탄올, 탈이온수, 테트라에틸 오르쏘실리케이트(TEOS)를 혼합하는 단계; 상기 혼합물을 가열하여 분말을 제조하는 단계; 및 상기 분말을 분쇄하고 불산을 적하하는 단계;를 통해 제조되는 것을 특징으로 하는 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서, 상기 가열은 12 내지 240시간 동안, 150~200°C에서 수행하는 것을 특징으로 하는 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 (I) 단계에서, 씨드 균일층을 형성하기 전에 상기 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 100~500cc/min 공기 또는 산소의 흐름 하에서 0.1~10°C/min의 증감속도로 500~700°C에서 2~72시간동안 하소하는 단계;를 추가로 포함하는 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 기질 또는 지지체는 실리콘, 글래스, 알루미늄, 지르코니아, 티타니아, 세리아 및 바나디아로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상으로 이루어진 것을 특징으로 하는 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 (I) 단계를 수행한 후의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자는 하기 [수학식 1] 및 [수학식 2]를 만족하는 것을 특징으로 하는 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법.

수학식 1

$$0.01 \leq \frac{z}{x} \leq 0.5$$

수학식 2

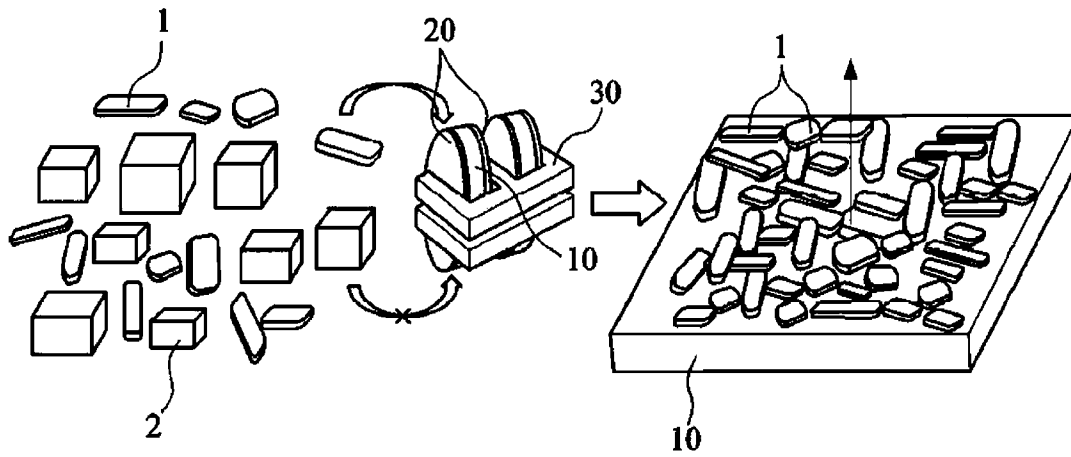
$$0.1 \leq \frac{x}{y} \leq 10$$

여기서 x는 입자의 평균길이, y는 입자의 평균폭 및 z는 입자의 평균높이이다.

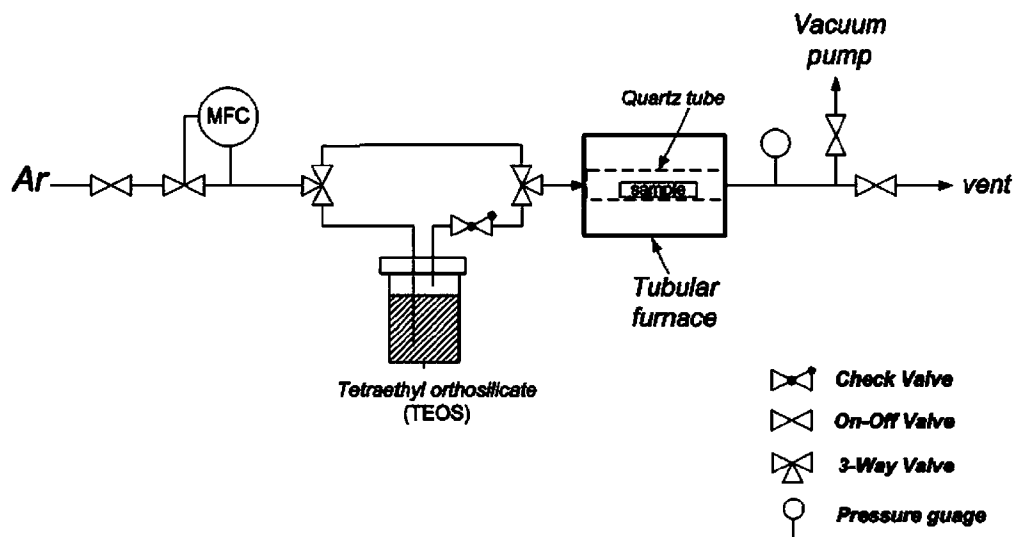
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 수열처리는 100-200°C에서 24시간 이상 수행하는 것을 특징으로 하는 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 100 SiO₂: 1-100 Na₂O: 0.1-10 Al₂O₃: 20 TMAOH: 1000-40000 H₂O(몰비)를 포함하는 용액을 사용하여 수열처리하는 것을 특징으로 하는 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 수열처리를 한 후에 100-500cc/min 공기 또는 산소 흐름하에서 0.1-10°C/min의 증감속도로 500-700°C에서 2-72시간 동안 하소시키는 단계;를 추가로 포함하는 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 실리카 전구체는 실란, 디메틸실란, 트리메틸실란, 테트라메틸실란, 디에틸실란, 테트라메틸오르쏘실리케이트(TMOS), 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS), 옥타메틸트리실록산(OMTS), 옥타메틸시클로테트라실록산(OMCTS), 테트라메틸디메틸디메톡시디실란, 테트라메틸시클로테트라실록산(TOMCATS), 디메틸디메톡시실란(DMDMOS), 디에톡시메틸실란(DEMS), 메틸트리에톡시실란(MTES), 페닐디메틸실란 및 페닐실란으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 기공크기가 제어된

- 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 (II) 단계에서 제조된 카바자이트 제올라이트 분리막은 Si/Al의 몰비율이 5 내지 1000인 것을 특징으로 하는 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서, 상기 (III) 단계 이전에 상기 (II) 단계에서 제조된 카바자이트 제올라이트 분리막을 450-550°C에서 0.5-2시간동안 예열하는 단계를 추가로 포함하는 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서, 상기 화학기상증착(CVD) 반응은 50-500°C에서 6~144시간동안 수행하는 것을 특징으로 하는 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법.
- [청구항 15] 제1항에 있어서, 상기 (III) 단계에서 제조된 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막을 150-250ml/min 공기 흐름 하에서 0.1-10°C/min의 증감 속도로 500-550°C에서 하소시키는 단계를 추가로 포함하는 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법.
- [청구항 16] 제1항에 있어서, 상기 (III) 단계를 통해, 제조된 카바자이트 제올라이트 분리막 내에 하나 이상 존재하는 결함의 크기를 제어하는 것을 특징으로 하는 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막의 제조방법.
- [청구항 17] 기질 또는 지지체 상에 형성된 실리카 카바자이트 제올라이트를 포함하는 다수의 기공을 갖는 분리막의 기공내부 및/또는 기공입구의 표면에 실리카가 증착되어 있어 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막.
- [청구항 18] 제17항에 있어서, 기공 크기는 0.25-0.37nm인 것을 특징으로 하는 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막.
- [청구항 19] 제17항에 있어서, 상기 기질 또는 지지체는 실리콘, 글래스, 알루미늄, 지르코니아, 티타니아, 세리아 및 바나디아 로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상으로 이루어진 것을 특징으로 하는 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막.
- [청구항 20] 제17항에 있어서, 상기 기공내부 및/또는 기공입구의 표면에 증착된 실리카에 의해, 상기 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막 내에 하나 이상 존재하는 결함의 크기가 제어된 것을 특징으로 하는 상기 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막.
- [청구항 21] 제17항 내지 제20항 중 어느 한 항의 기공크기가 제어된 카바자이트 제올라이트 분리막을 이용한 CO₂ 함유가스 혼합물로부터 CO₂를 분리하는 방법.
- [청구항 22] 제21항에 있어서, 상기 CO₂ 함유가스 혼합물은 천연가스, 합성가스 또는 연소전 가스인 것을 특징으로 하는 방법.

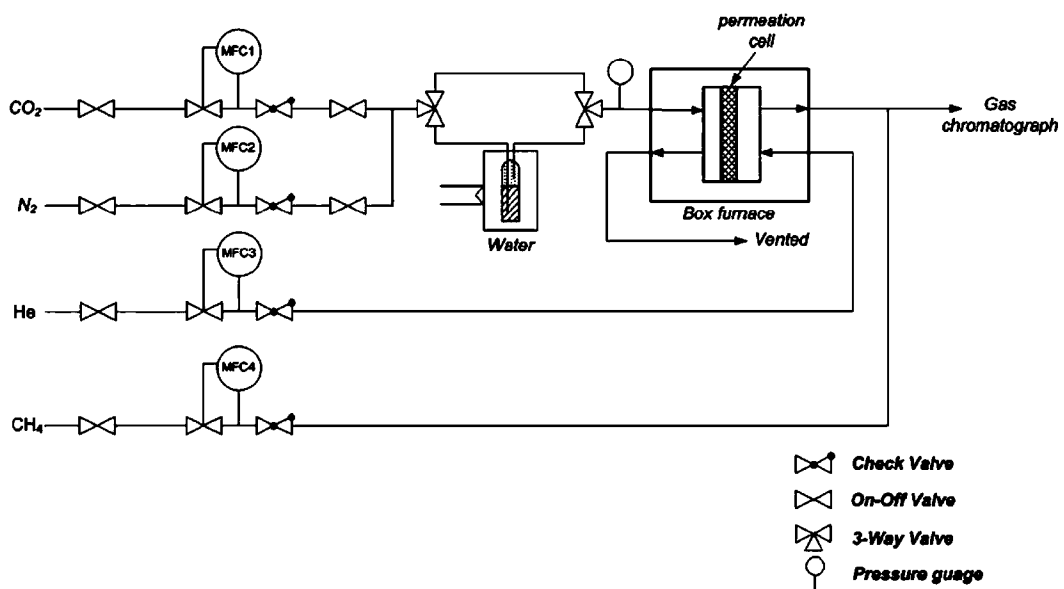
[도1]



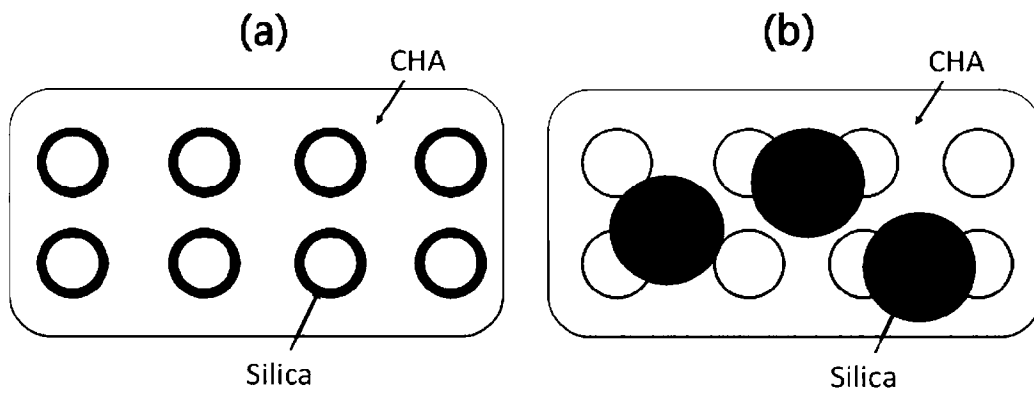
[도2a]



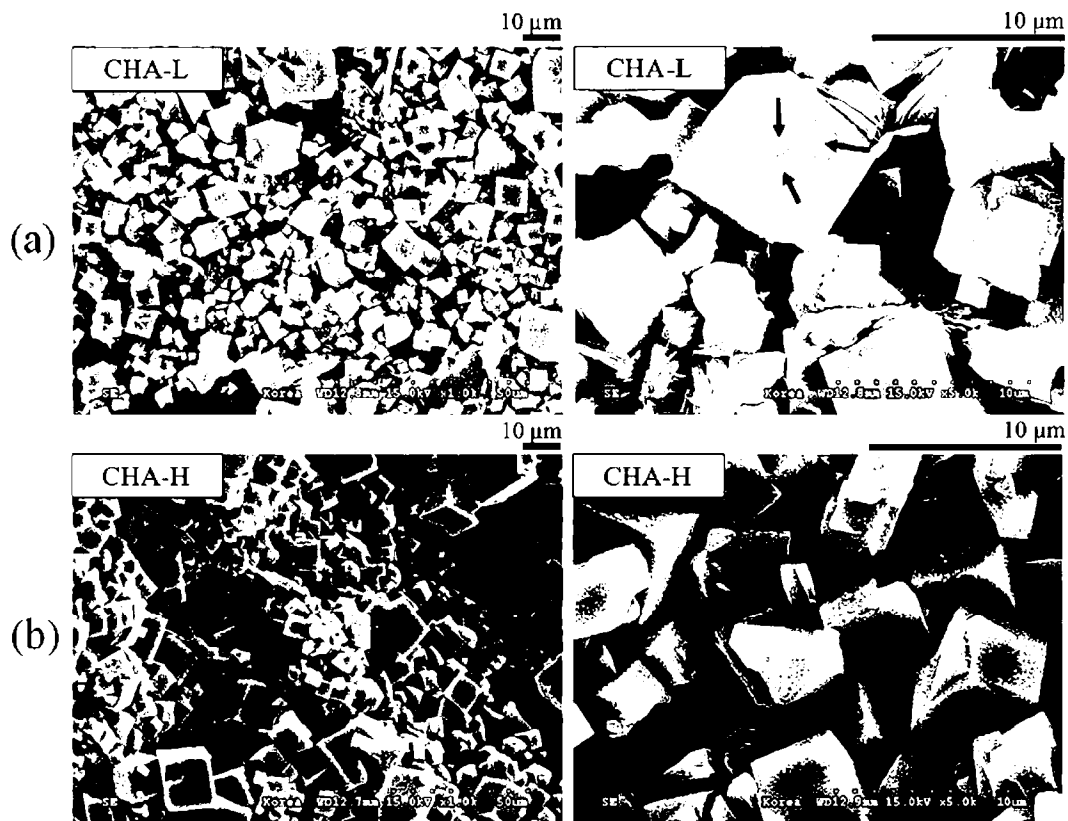
[도2b]



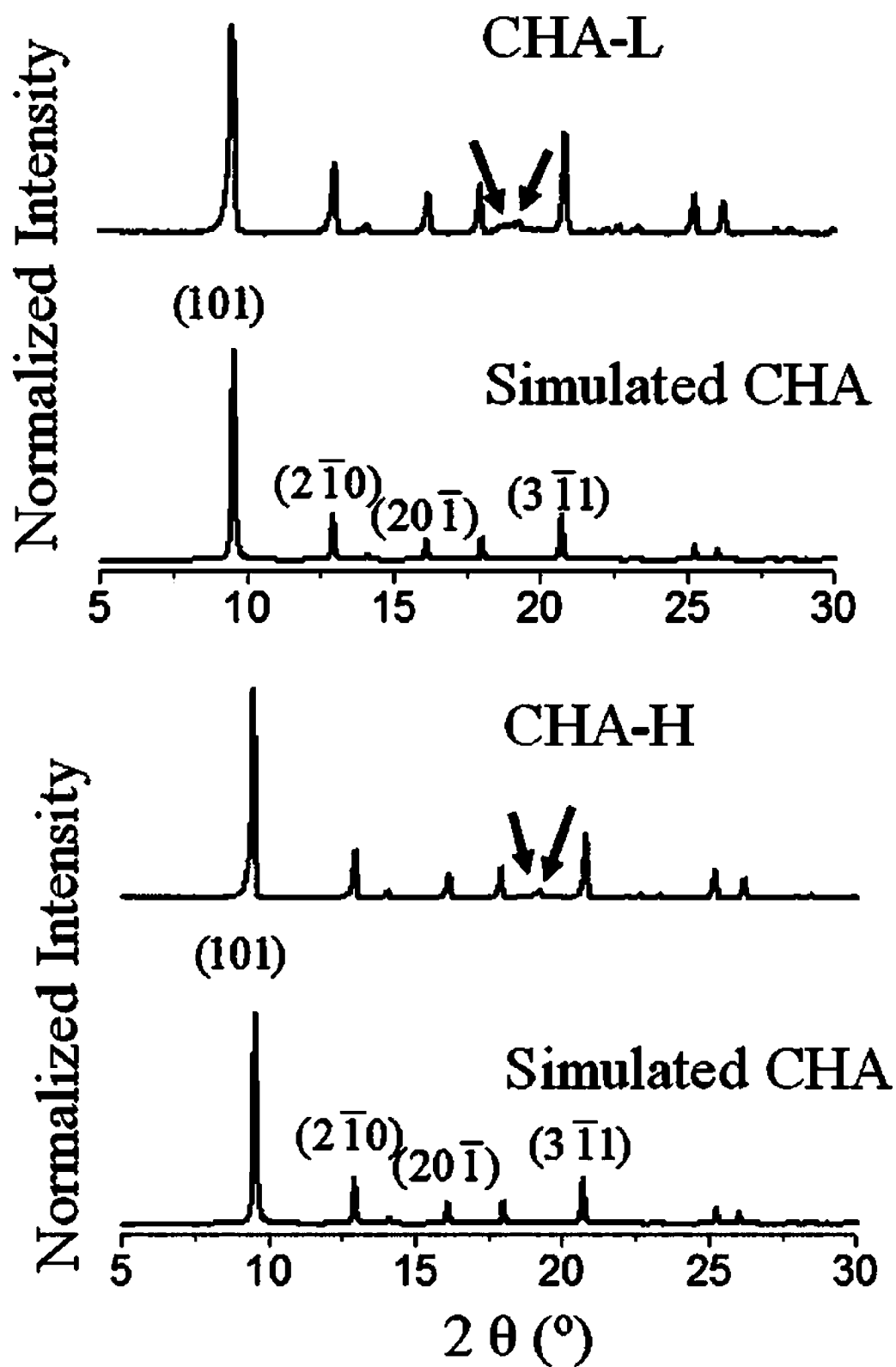
[도3]



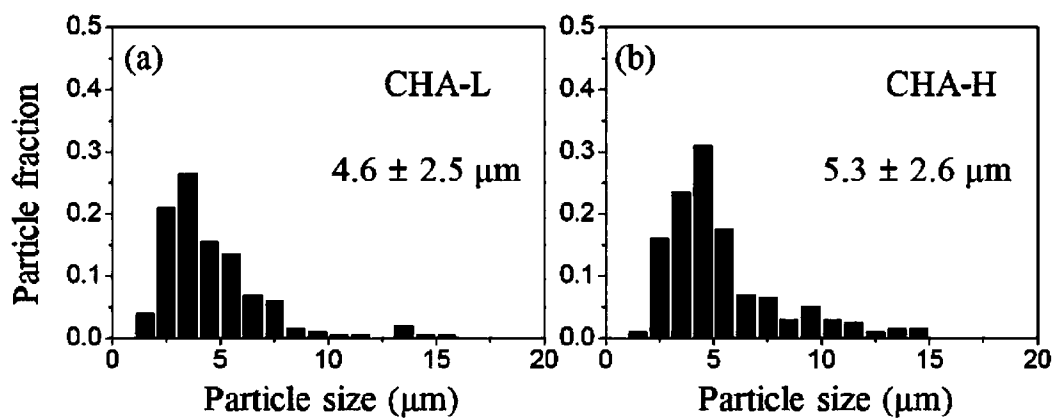
[도4]



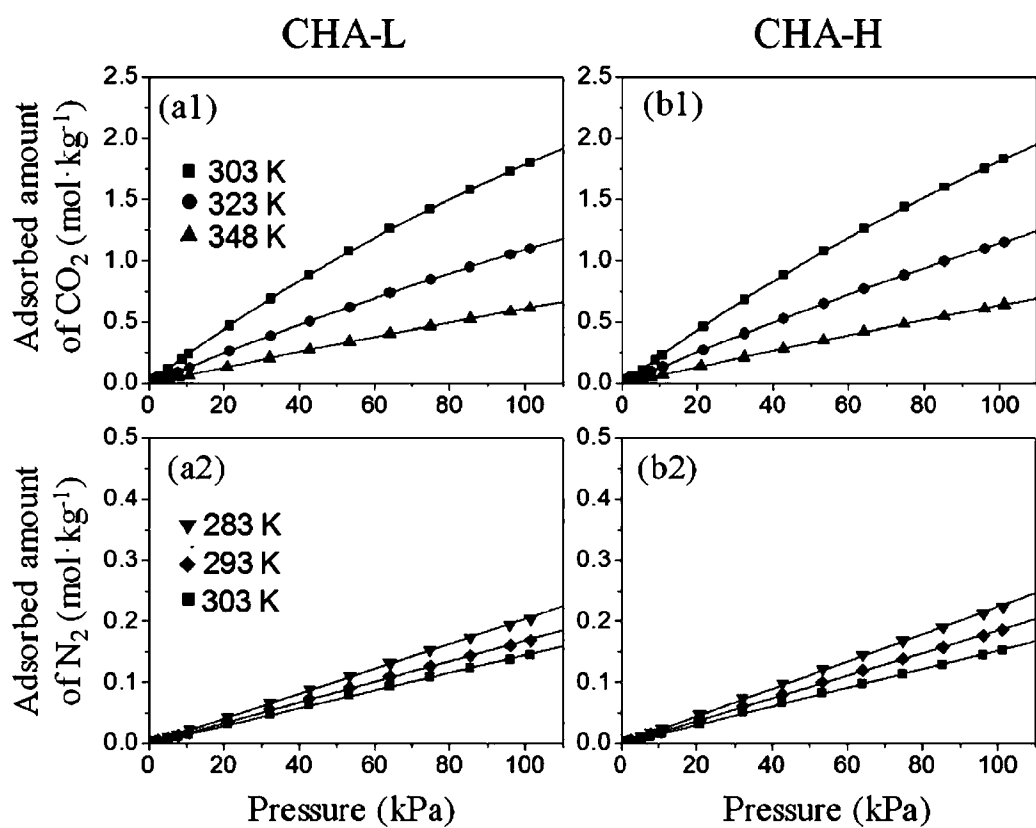
[도5]



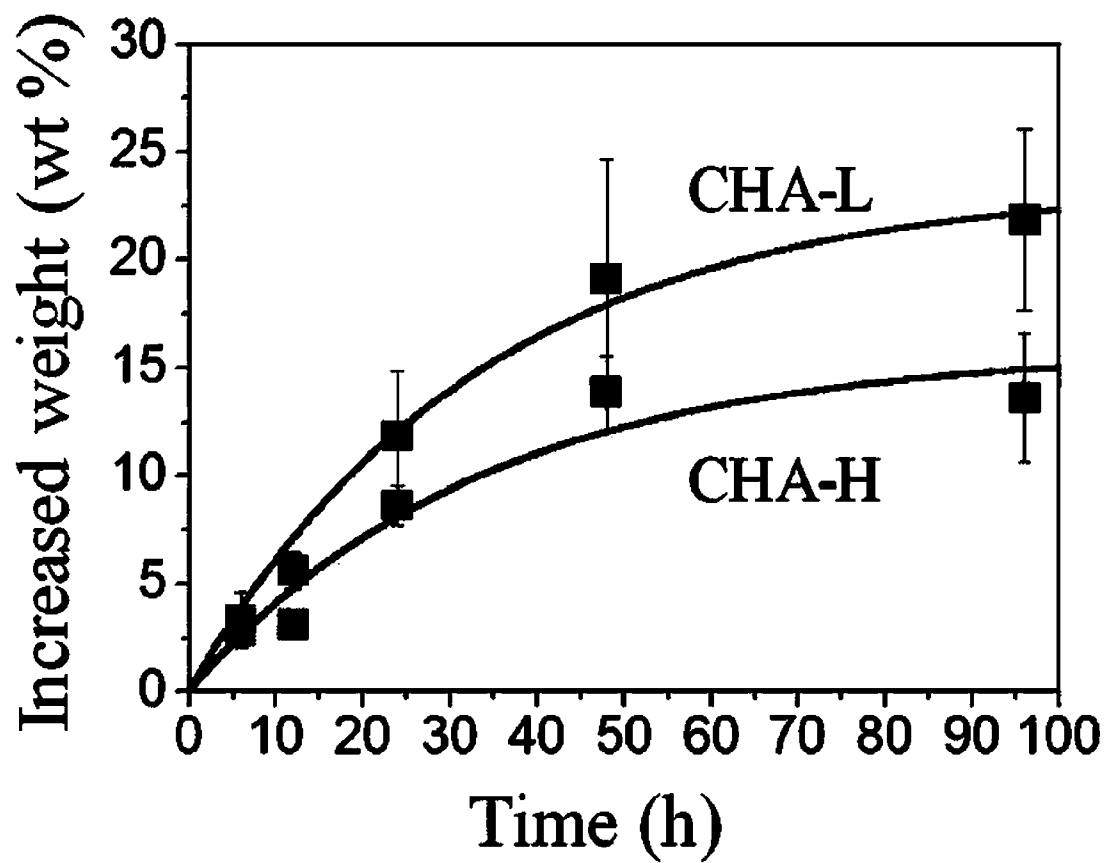
[도6]



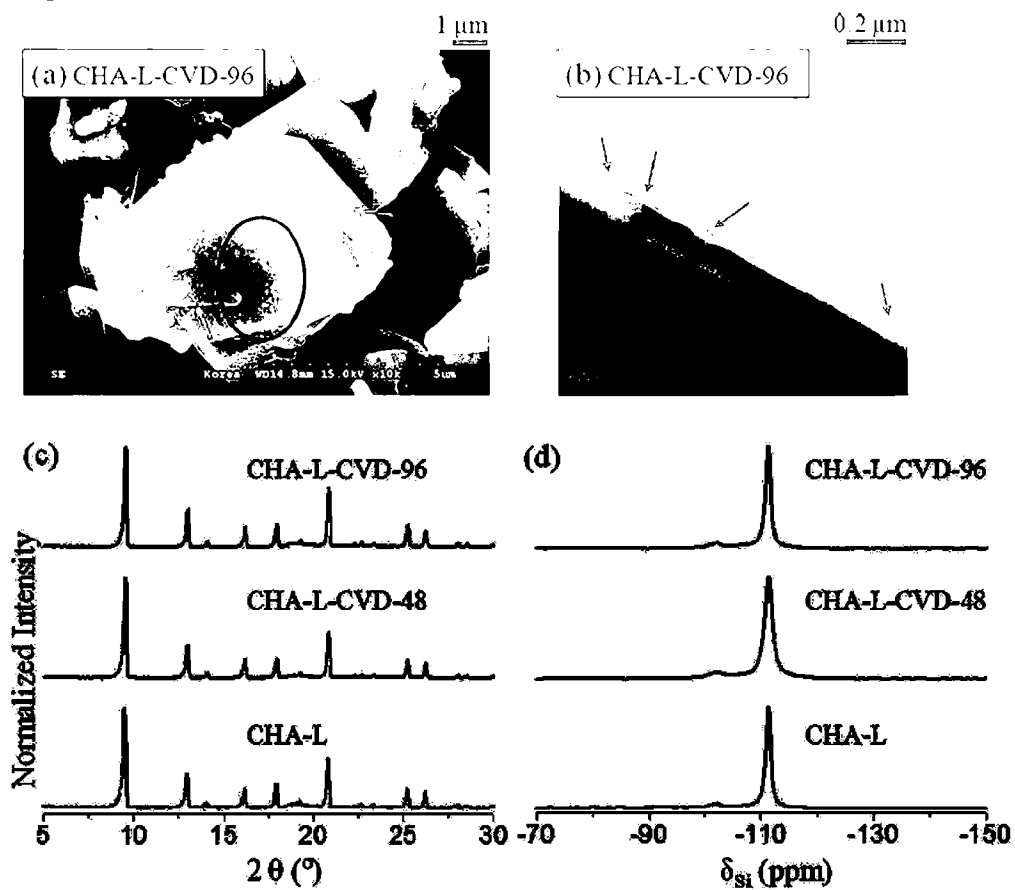
[도7]



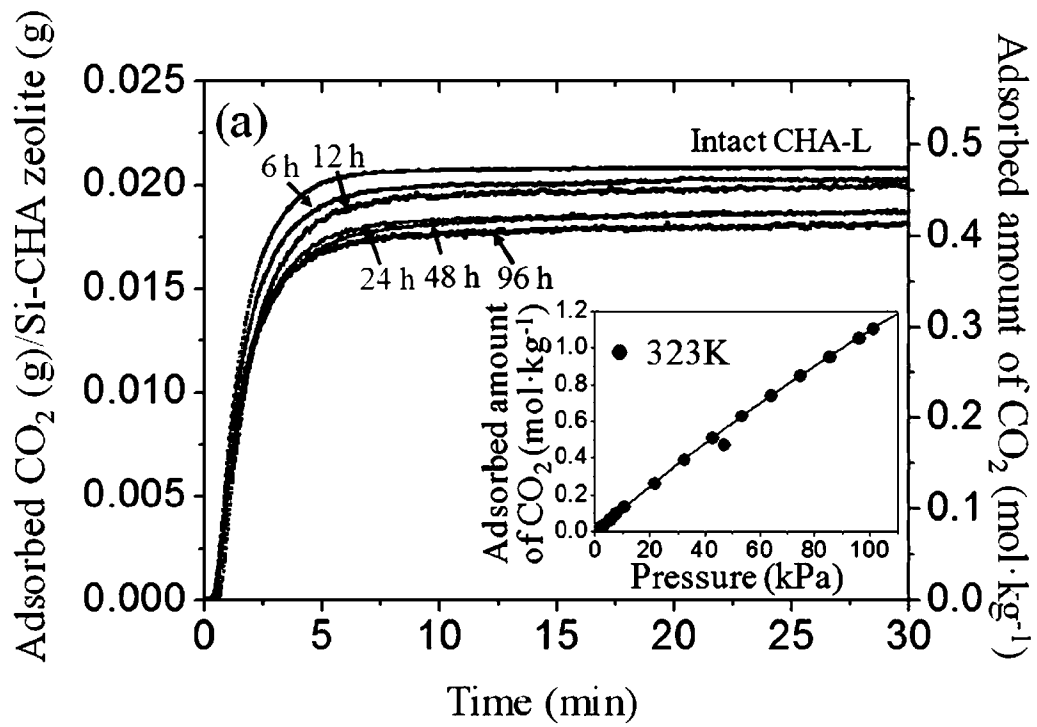
[도8]



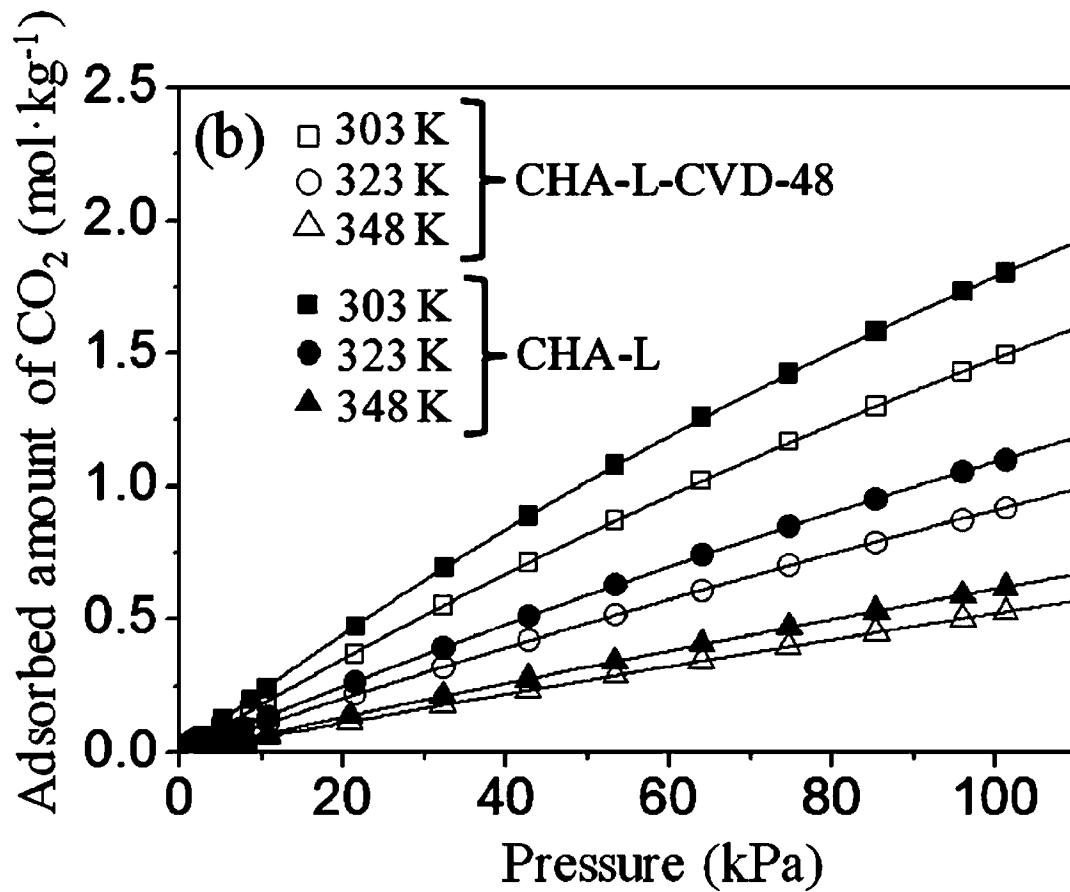
[도9]



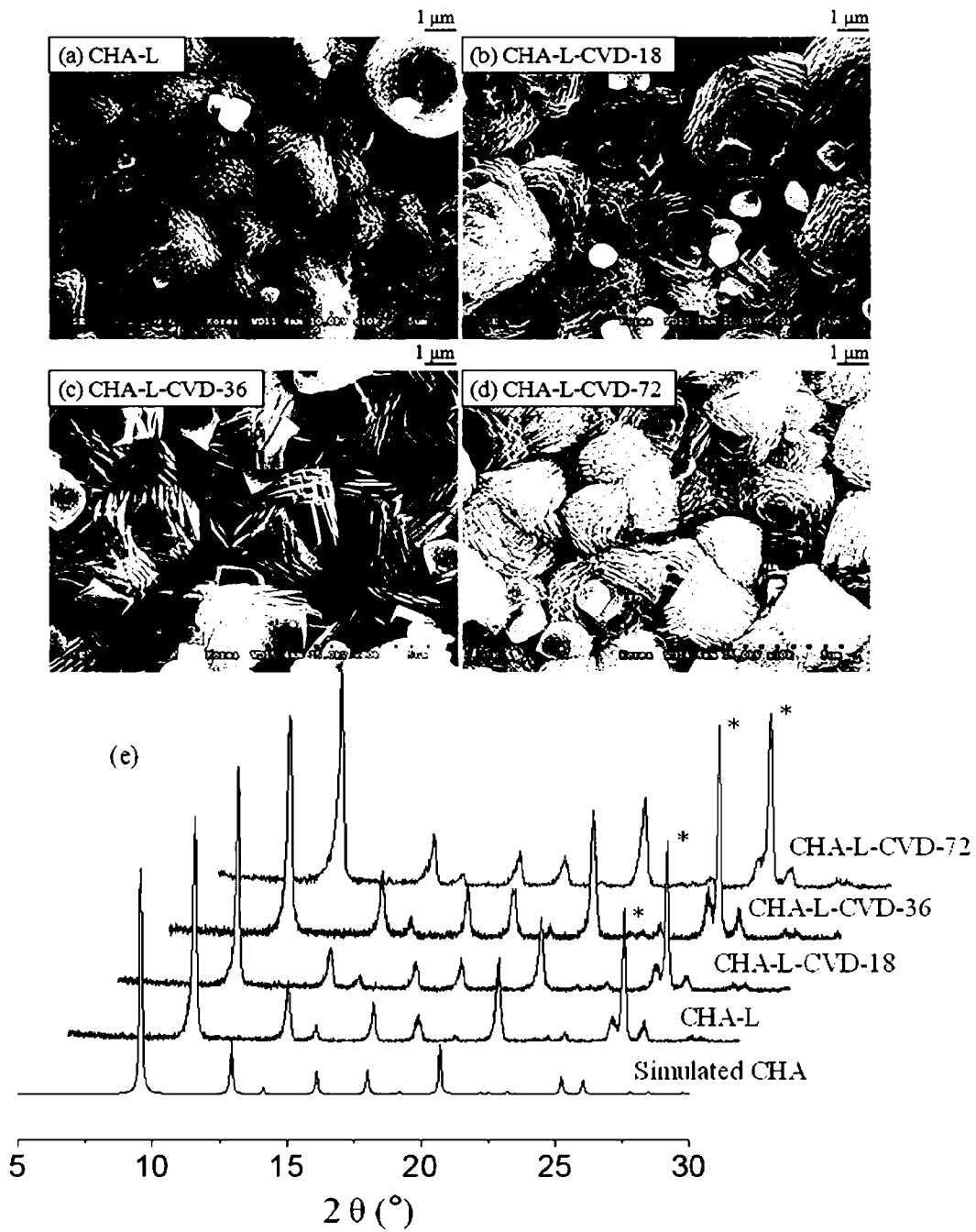
[도10a]



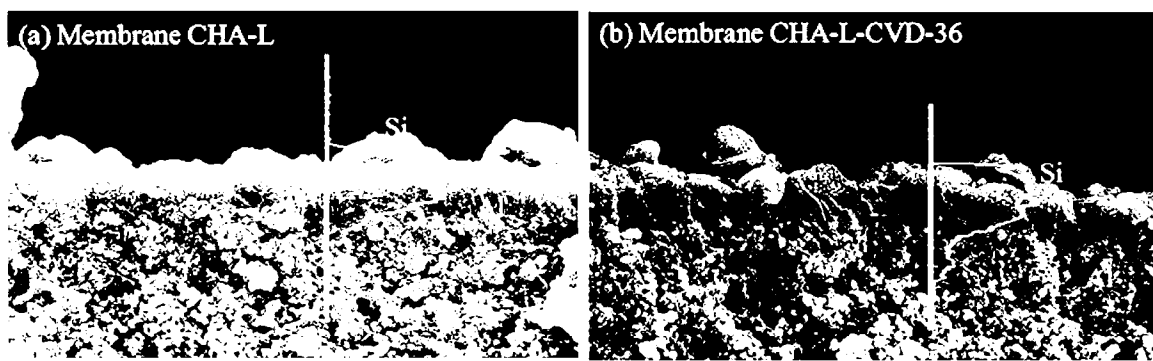
[도10b]



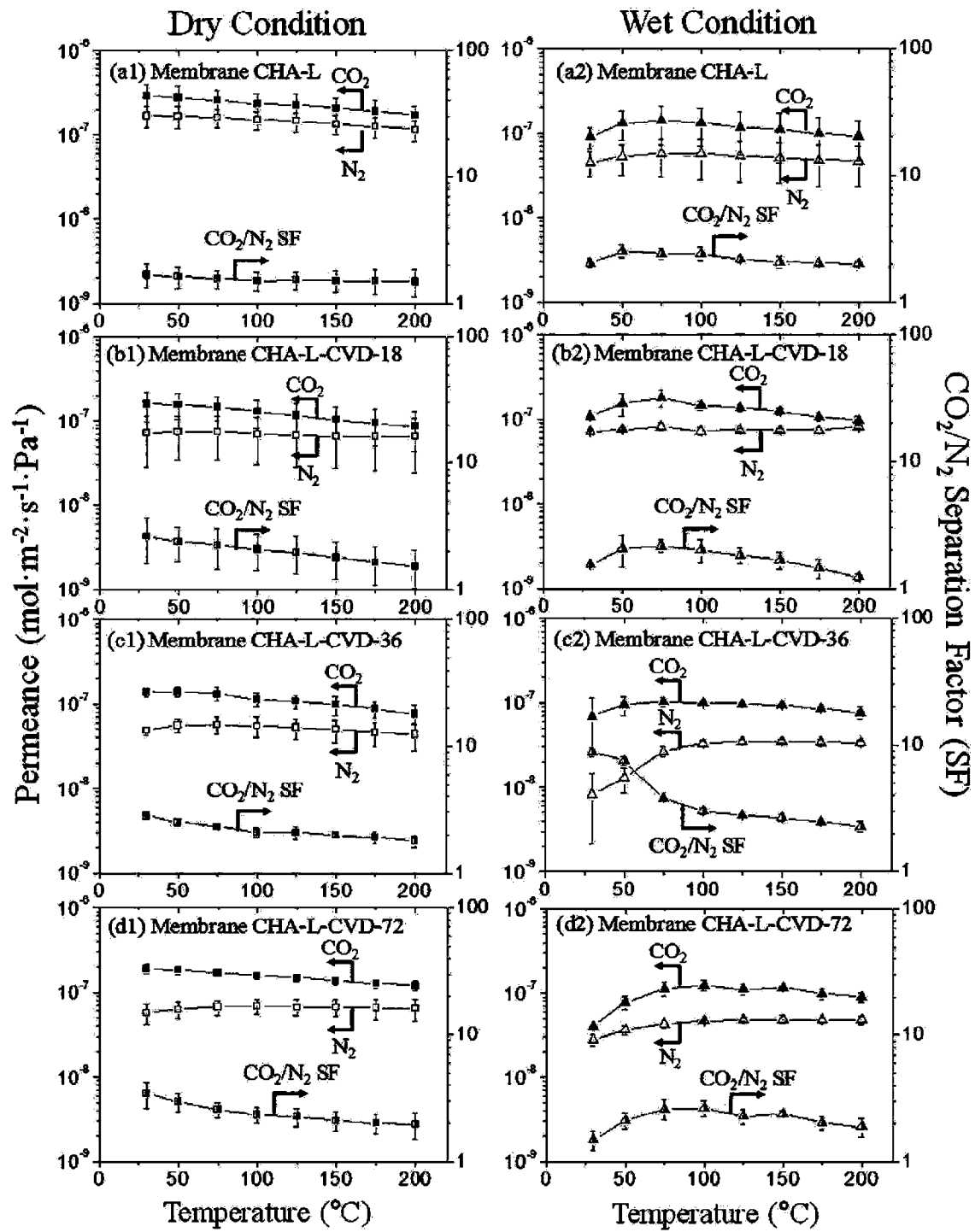
[도11]



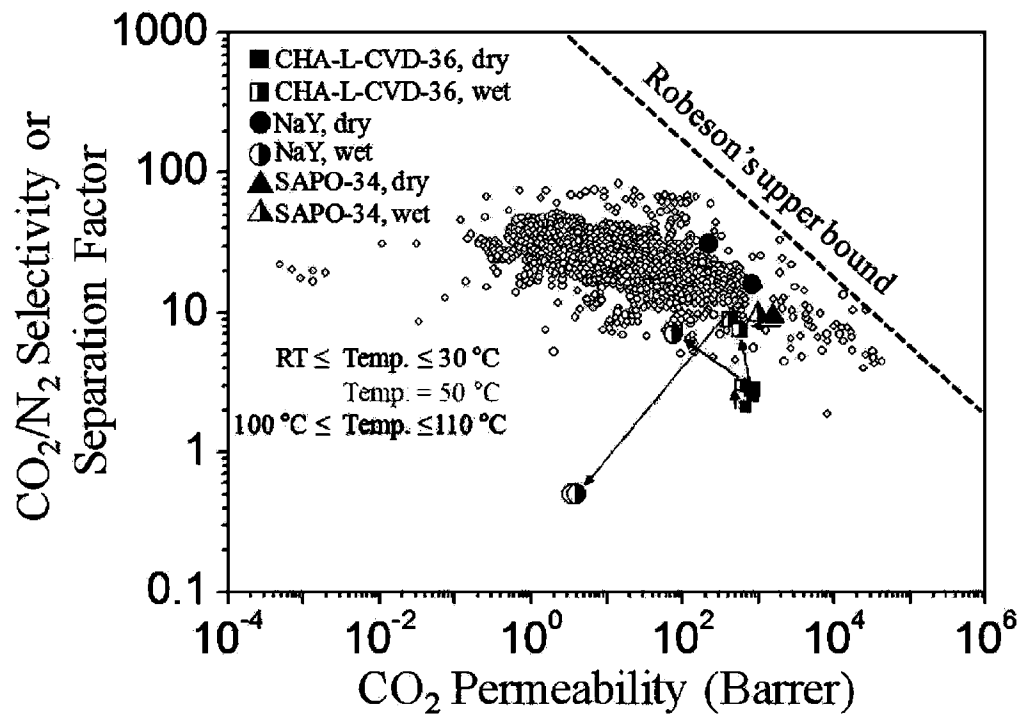
[도12]



[도13]



[도14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/012278**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B01D 71/02(2006.01)i, B01D 69/02(2006.01)i, B01D 67/00(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D 71/02; B01D 53/22; B01D 69/10; B01D 69/12; C01B 39/02; B01D 67/00; B01J 29/06; B01D 69/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: chemical vapor deposition, chabazite zeolite, separation membrane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2014-0127386 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 04 November 2014 See claims 1, 2, 5, 6, 11; paragraphs [0004], [0048], [0059]-[0063], [0084]; and figures 1-8.	1-22
A	KR 10-2012-0033736 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 09 April 2012 See claim 1; paragraphs [0002], [0007], [0010]; and figures 1, 2.	1-22
A	JP 2005-254161 A (NAKAO, Shinichi et al.) 22 September 2005 See claim 1; and figures 1, 2.	1-22
A	JP 2008-246295 A (NOK CORP.) 16 October 2008 See abstract; claim 1; and figure 1.	1-22
A	JP 2013-126649 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY et al.) 27 June 2013 See claim 1; and figure 1.	1-22



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 FEBRUARY 2016 (24.02.2016)

Date of mailing of the international search report

25 FEBRUARY 2016 (25.02.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/012278

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0127386 A	04/11/2014	KR 10-1499905 B1 US 2014-0315709 A1	12/03/2015 23/10/2014
KR 10-2012-0033736 A	09/04/2012	NONE	
JP 2005-254161 A	22/09/2005	NONE	
JP 2008-246295 A	16/10/2008	JP 4872752 B2	08/02/2012
JP 2013-126649 A	27/06/2013	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01D 71/02(2006.01)i, B01D 69/02(2006.01)i, B01D 67/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01D 71/02; B01D 53/22; B01D 69/10; B01D 69/12; C01B 39/02; B01D 67/00; B01J 29/06; B01D 69/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 화학증착, 카바자이트 제올라이트, 분리막

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2014-0127386 A (고려대학교 산학협력단) 2014.11.04 청구항 1, 2, 5, 6, 11; 단락 [0004],[0048],[0059]-[0063],[0084]; 및 도면 1-8 참조.	1-22
A	KR 10-2012-0033736 A (한국에너지기술연구원) 2012.04.09 청구항 1; 단락 [0002],[0007],[0010]; 및 도면 1, 2 참조.	1-22
A	JP 2005-254161 A (NAKAO, SHINICHI 등) 2005.09.22 청구항 1; 및 도면 1, 2 참조.	1-22
A	JP 2008-246295 A (NOK CORP.) 2008.10.16 요약; 청구항 1; 및 도면 1 참조.	1-22
A	JP 2013-126649 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY 등) 2013.06.27 청구항 1; 및 도면 1 참조.	1-22

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 02월 24일 (24.02.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 02월 25일 (25.02.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

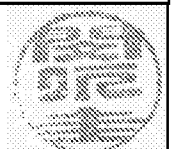
 대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0127386 A	2014/11/04	KR 10-1499905 B1 US 2014-0315709 A1	2015/03/12 2014/10/23
KR 10-2012-0033736 A	2012/04/09	없음	
JP 2005-254161 A	2005/09/22	없음	
JP 2008-246295 A	2008/10/16	JP 4872752 B2	2012/02/08
JP 2013-126649 A	2013/06/27	없음	