(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0127386
(43) 공개일자 2014년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/02 (2006.01) *B01J 29/06* (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01) *B01D 71/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0044411
(22) 출원일자 2013년04월22일
심사청구일자 2013년04월22일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
최정규
서울 성북구 안암로 145, 화공생명공학과 (안암동5가, 고려대학교)
김은주
서울 성북구 안암로 145, 화공생명공학과 (안암동5가, 고려대학교)
카이 완
서울 성북구 안암로 145, 화공생명공학과 (안암동5가, 고려대학교)
(74) 대리인
특허법인 신지

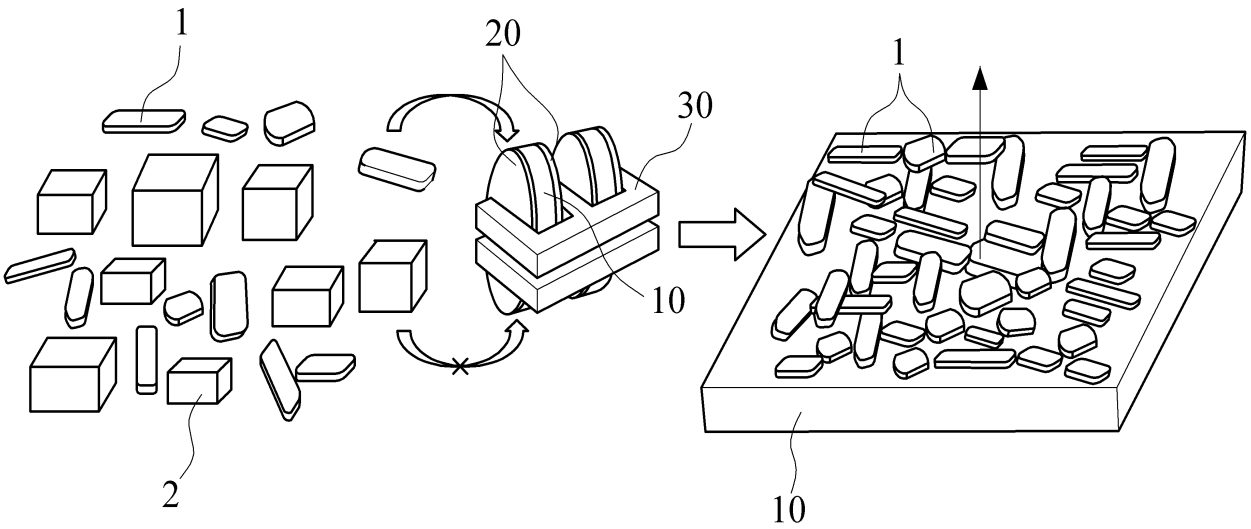
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **초음파를 이용한 무기 입자의 선택적인 물리적 증착 방법 및 이로부터 제조된 기질 상의 씨드 균일층으로부터 성장된 카바자이트 제올라이트 분리막 및 이에 사용되는 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자 및 이를 제조하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 초음파를 이용한 무기 입자의 선택적인 물리적 증착 방법 및 이로부터 제조된 기질 상의 씨드 균일층으로부터 성장된 카바자이트 제올라이트 분리막 및 이에 사용되는 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자 및 이를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 선택적으로 얇은 입자들을 기질 또는 지지대 위에 증착시킬 수 있고 또한 물리적 결합만으로도 높은 표면 범위(surface coverage)를 얻을 수 있어 이차 성장을 통해 재현성 있게 제올라이트와 같은 무기 재료 분리막을 제조하는데 큰 역할을 하는 균일한 층을 형성할 수 있는 초음파를 이용한 무기 입자의 선택적인 물리적 증착 방법 및 이로부터 제조된 기질 상의 씨드 균일층으로부터 성장된 카바자이트 제올라이트 분리막 및 이에 사용되는 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011-0032167
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	(재)한국이산화탄소포집및처리연구개발센터
연구사업명	Korea CCS 2020 사업
연구과제명	이산화탄소 선택적인 실리카 제올라이트 분리막 제조
기 여 율	1/1
주관기관	고려대학교
연구기간	2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

초음파를 이용한 무기 입자의 선택적인 물리적 증착 방법에 있어서,

적은 양의 판상 무기 입자와 많은 양의 입방체 무기 입자로 분산된 무기 입자 중 판상 무기 입자를 우선적으로 기질 또는 지지체에 도달케 하는 제1단계와,

상기 기질 또는 지지체에 상기 도달한 판상 무기 입자가 균일하게 증착되도록 초음파 처리하는 제2단계와,

상기 균일하게 증착되는 판상 무기 입자는 상기 기질 또는 지지체와 물리적 결합력으로 결합되는 제3단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 초음파를 이용한 무기 입자의 선택적인 물리적 증착 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 판상 무기 입자는 하기 수학식을 모두 만족하되,

(수학식 1)

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

(수학식 2)

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

여기서, x는 입자의 평균 길이, y는 입자의 평균 폭, z는 입자의 평균 높이인 것을 특징으로 하는, 초음파를 이용한 무기 입자의 선택적인 물리적 증착 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1단계는 기질 또는 지지체와 이를 샌드위치하고 있는 글래스 사이의 공간을 통해 상기 판상 무기 입자가 우선적으로 접근하도록 접근성을 조절함으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는, 초음파를 이용한 무기 입자의 선택적인 물리적 증착 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기질 또는 지지체는 평판형 또는 원통형인 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는, 초음파를 이용한 무기 입자의 선택적인 물리적 증착 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 무기 입자는 실리카 카바자이트(Si-CHA) 입자, 금속 입자 또는 금속 산화물이고, 상기 기질 또는 지지체는 실리콘, 글래스, 알루미나 또는 알파 알루미나(α-Al_2O_3) 디스크인 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는, 초음파를 이용한 무기 입자의 선택적인 물리적 증착 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 증착 방법으로 제조된 기질 상의 씨드 균일층으로부터 성장된 카바자이트 제올라이트 분리막으로서,

상기 무기 입자는 실리카 카바자이트(Si-CHA) 입자, 금속 입자 또는 금속 산화물이고, 상기 기질 또는 지지체는 알파 알루미나 디스크로서, 상기 기질 상의 씨드 균일층으로부터 수열 성장을 통해 2차 성장된 것을 특징으로 하는, 씨드 균일층으로부터 성장된 카바자이트 제올라이트 분리막.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 수열 성장은 100℃~190℃의 오토클레이브에서 24시간 이상 처리된 것을 특징으로 하는, 씨드 균일층으로부터 성장된 카바자이트 제올라이트 분리막.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 기질 상의 씨드 균일층을 몰 비율 100 SiO_2: 10 Na_2O: 2.5 Al_2O_3: 20 TMAdaOH: 4400 H_2O를 가진 용액에서 성장시킨 것을 특징으로 하는, 씨드 균일층으로부터 성장된 카바자이트 제올라이트 분리막.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제올라이트 분리막은 하소단계를 거친 것을 특징으로 하는, 씨드 균일층으로부터 성장된 카바자이트 제올라이트 분리막.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 하소단계는 100~500 $cc \cdot min^{-1}$ 공기 또는 산소의 흐름 하에서 0.1~10 $℃ \cdot min^{-1}$ 의 증감 속도로 500℃~700℃에서 2~24시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는, 씨드 균일층으로부터 성장된 카바자이트 제올라이트 분리막.

청구항 11

판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 제조하는 방법에 있어서,

TMAdaOH(N,N,N-trimethyl-1-adamantanammonium hydroxide)과 에탄올을 테프론 비커에 넣고 탈이온수와 혼합하는 제1과정과,

상기 제1과정의 혼합물에 테트라에틸 오르쏘실리케이트를 혼합하는 제2과정과,

상기 제2과정의 혼합물에서 실리카(SiO_2)에 대한 H_2O의 몰 비율을 조절하기 위해 가열하여 분말을 제조하는 제3과정과,

상기 제조된 분말을 미세하게 분쇄하여 전구체를 제조하는 제4과정과,

상기 전구체에 불산을 한 방울씩 적하하여 합성 전구체를 제조하는 제5과정과,

상기 합성 전구체를 약 12 내지 240시간 정도 150℃~190℃의 고온에서 가열 반응시켜 실리카 카바자이트(Si-CHA) 입자를 제조하는 제6과정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 제조하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 합성 전구체의 몰 조성은 10 SiO_2: 5 TMAdaOH: 5 HF: 10-30 H_2O인 것을 특징으로 하는, 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 제조하는 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 제5과정을 거친 합성 전구체를 균질화하기 위해 믹싱하는 과정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 제조하는 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 제5과정은 상기 전구체에 불산을 한 방울씩 적하하는 것을 특징으로 하는, 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 제조하는 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 제6과정의 가열반응은 약 155℃ 또는 190℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 제조하는 방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 제6과정을 거친 상기 카바자이트 입자를 하소시키는 제7과정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 제조하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 제7과정의 하소과정은 100~500 cc·min^{-1} 공기 또는 산소의 흐름 하에서 0.1~10℃·min^{-1} 의 증감 속도로 500℃~700℃에서 2~24시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는, 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 제조하는 방법.

청구항 18

제11항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 제조하는 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는, 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 초음파를 이용한 무기 입자의 선택적인 물리적 증착 방법 및 이로부터 제조된 기질 상의 씨드 균일층으로부터 성장된 카바자이트 제올라이트 분리막 및 이에 사용되는 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자 및 이를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 선택적으로 얇은 입자들을 기질 또는 지지대 위에 증착시킬 수 있고 또한 물리적 결합만으로도 높은 표면 범위(surface coverage)를 얻을 수 있어 이차 성장을 통해 재현성 있게 제올라이트와 같은 무기 재료 분리막을 제조하는데 큰 역할을 하는 균일한 층을 형성할 수 있는 초음파를 이용한 무기 입자의 선택적인 물리적 증착 방법 및 이로부터 제조된 기질 상의 씨드 균일층으로부터 성장된 카바자이트 제올라이트 분리막 및 이에 사용되는 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 제올라이트는 촉매, 분리, 경수 연화 및 흡착 등을 포함하는 넓은 범위에서 사용되고 있는 물질이다. 그리고 제올라이트 내의 리지드한 분자크기의 기공 구조는 가스 분자들의 크기 및/또는 형태에 따라 구별하고 분리할 수 있기 때문에 분리 분야에 사용되는 것이 바람직하다. 이러한 제올라이트의 고유한 분자체 특성은 또한 혼합물, 예컨대 후 연소 공정에서 배출되는 $CO_2/N_2/H_2O$를 포함하는 혼합물과 천연가스 흐름에 있는 $CO_2/CH_4/H_2O$를 포함하는 혼합물로부터 CO_2를 선택적으로 분리하는 가능성을 가진다.

[0003] 또한 제올라이트들 중 8원 고리(MRs)의 기공 크기는 CO_2 크기 보다 더 크고 N_2 또는 CH_4 크기와 유사하거나 이들보다 작기 때문에 CO_2 분리에 적합한 크기를 가진다. 특히 CO_2, N_2 및 CH_4의 분자 크기 각각 0.33nm, 0.364nm 및 0.38nm인 반면, 8원 고리의 최대 크기는 약 0.43nm이다. 다수의 8원 고리 제올라이트 멤브레인은 혼합물로부터 CO_2를 포집하려는 시도에서 고안되었다. 특히 8원 고리 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. 이들 멤브레인 중 Si-CHA 제올라이트의 기공 크기는 약 0.370nm x 0.417nm이므로 크기 차이에 의해 CO_2와 N_2 를 분리시킬 수 있다. 8원 고리 기공 크기를 사용하여 크기에 따라 N_2 로부터 CO_2 를 분리할 수 있지만, H_2O(0.265nm)는 더 작은 분자 크기를 가지기 때문에 H_2O로부터 CO_2를 분리하는 것은 훨씬 어렵다. 또한 CHA 제올라이트를 통해 H_2O 유량(flux)을 최소화하기 위해서는, CHA 프레임워크에 있는 알루미늄 원소가 친수성 특성을 유도한다고 여겨지기 때문에 이러한 친수성 특성을 최소화하여야 하며, 따라서 실리카로만 구성되는 것이 바람직하다.

[0004] H_2O가 포함되어 있는 상태에서도 높은 CO_2분리 능력을 보일 수 있는 가능성에도 불구하고 발명자가 알고 있는 한, 실리카로만 이루어진 CHA(all-silica CHA, 이하, "Si-CHA" 또는 "실리카 카바자이트"라고도 함) 제올라이트 멤브레인은 아직까지 알려져 있지 않다. 특히 2차 성장 방법에서는 균일한 층(보통 "씨드층"이라 칭함)을 형성하는 것이 이후의 수열 성장을 통해 연속적인 카바자이트 필름을 얻는데 중요한 영향을 미친다. 그러나 서브마이크로 크기의 단순 분산된 Si-CHA 제올라이트 입자를 합성하는 것은 대단히 어려운 문제이고, 따라서 균일한 층을 형성하고 이 균일한 층을 이차 성장시켜 연속적인 필름을 얻기 어렵게 한다. 지금까지 Si-CHA 제올라이트를 합성하기에 효과적이라고 알려진 플로오라이드 매체에 있는 고체 같은 전구체가 불균일한 환경이기 때문에 단순 분산된 Si-CHA 제올라이트 합성이 어렵다(M.J. Diaz-Cabanas, P.A. Barrett,M.A. Camblor, Chem. Commun. 1998, 1881-1882.). 게다가 씨드층에서 바람직한 면외(out-of-plane) 배향성을 갖게 하는 것은 동일한 배향성을 가진 필름을 제조하고 또한 종종 필름 두께 방향으로 원하는 기공 채널을 제공함으로써 분리 성능을 향상시킬 수 있다(Z. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J.G. Nery, K. Sujaoti, M.A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R.W. Thompson, M. Tsapatsis,D.G. Vlachos, Science 2003, 300, 456-460., J. Choi, S. Ghosh, Z.P. Lai,M. Tsapatsis, Angew. Chem., Int. Ed. 2006, 45, 1154-1158.).

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) M.J. Diaz-Cabanas, P.A. Barrett,M.A. Camblor, Chem. Commun. 1998, 1881-1882.

(비특허문헌 0002) Z. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J.G. Nery, K. Sujaoti, M.A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R.W. Thompson, M. Tsapatsis,D.G. Vlachos, Science 2003, 300, 456-460.

(비특허문헌 0003) J. Choi, S. Ghosh, Z.P. Lai,M. Tsapatsis, Angew. Chem., Int. Ed. 2006, 45, 1154-1158.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 본 발명의 목적은 선택적으로 얇은 입자들을 기질 또는 지지체 위에 증착시킬 수 있고 또한 물리적 결합만으로도 높은 표면 범위(surface coverage)를 얻을 수 있어 이차 성장을 통해 재현성 있게 제올라이트와 같은 무기 재료 분리막을 제조하는데 큰 역할을 하는 균일한 층을 형성할 수 있는 초음파를 이용한 무기 입자의 선택적인 물리적 증착 방법 및 이로부터 제조된 기질 상의 씨드 균일층으로부터 성장된 카바자이트 제올라이트 분리막 및 이에 사용되는 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자 및 이를 제조하는 방법을 제공하고자 하는 것이다.

[0007] 본 발명의 상기 및 다른 목적과 이점은 바람직한 실시예를 설명한 하기의 설명으로부터 보다 분명해 질 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적은, 초음파를 이용한 무기 입자의 선택적인 물리적 증착 방법에 있어서, 적은 양의 판상 무기 입자와 많은 양의 입방체 무기 입자로 분산된 무기 입자 중 판상 무기 입자를 우선적으로 기질 또는 지지체에 도달케 하는 제1단계와, 상기 기질 또는 지지체에 상기 도달한 판상 무기 입자가 균일하게 증착되도록 초음파 처리하는 제2단계와, 상기 균일하게 증착되는 판상 무기 입자는 상기 기질 또는 지지체와 물리적 결합력으로 결합되는 제3단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 초음파를 이용한 무기 입자의 선택적인 물리적 증착 방법에 의해 달성된다.

[0009] 여기서, 상기 판상 무기 입자는 하기 수학식을 모두 만족하되,

[0010] (수학식 1)

[0011] $$0.01 \le \frac{z}{x} \le 0.5$$

[0012] (수학식 2)

[0013] $$0.1 \le \frac{x}{y} \le 10$$

[0014] 여기서, x는 입자의 평균 길이, y는 입자의 평균 폭, z는 입자의 평균 높이인 것을 특징으로 한다.

[0015] 바람직하게는, 상기 제1단계는 기질 또는 지지체와 이를 샌드위치하고 있는 글래스 사이의 공간을 통해 상기 판상 무기 입자가 우선적으로 접근하도록 접근성을 조절함으로써 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0016] 바람직하게는, 상기 기질 또는 지지체는 평판형 또는 원통형인 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 바람직하게는, 상기 무기 입자는 실리카 카바자이트(Si-CHA) 입자, 금속 입자 또는 금속 산화물이고, 상기 기질 또는 지지체는 실리콘, 글래스, 알루미나, 알파 알루미나(α-Al_2O_3) 디스크인 것을 특징으로 한다.

[0018] 또한 상기 목적은, 상술한 증착 방법으로 제조된 기질 상의 씨드 균일층으로부터 성장된 카바자이트 제올라이트 분리막으로서, 상기 무기 입자는 실리카 카바자이트(Si-CHA) 입자, 금속 입자 또는 금속 산화물이고, 상기 기질 또는 지지체는 알파 알루미나 디스크로서, 상기 기질 상의 씨드 균일층으로부터 수열 성장을 통해 2차 성장된 것을 특징으로 하는 씨드 균일층으로부터 성장된 카바자이트 제올라이트 분리막에 의해 달성된다.

[0019] 여기서, 상기 수열 성장은 100℃~190℃의 오토클레이브에서 24시간 이상 처리된 것을 특징으로 한다.

[0020] 바람직하게는, 상기 기질 상의 씨드 균일층을 몰 비율 100 SiO_2: 10 Na_2O: 2.5 Al_2O_3: 20 TMAdaOH: 4400 H_2O를 가진 용액에서 성장시킨 것을 특징으로 한다.

[0021] 바람직하게는, 상기 제올라이트 분리막은 하소단계를 거친 것을 특징으로 한다.

[0022] 바람직하게는, 상기 하소단계는 100~500 cc·min^{-1} 공기 또는 산소의 흐름 하에서 0.1~10 ℃·min^{-1} 의 증감 속도로 500℃~700℃에서 2~24시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0023] 또한 상기 목적은, 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 제조하는 방법에 있어서, TMAdaOH(N,N,N-trimethyl-1-adamantanammonium hydroxide)과 에탄올을 테프론 비커에 넣고 탈이온수와 혼합하는 제1과정과, 상기 제1과정의 혼합물에 테트라에틸 오르쏘실리케이트를 혼합하는 제2과정과, 상기 제2과정의 혼합물에서 실리카(SiO_2)에 대한 H_2O의 몰 비율을 조절하기 위해 가열하여 분말을 제조하는 제3과정과, 상기 제조된 분말을 미세하게 분쇄하여 전구체를 제조하는 제4과정과, 상기 전구체에 불산을 한 방울씩 적하하여 합성 전구체를 제조하는 제5과정과, 상기 합성 전구체를 약 12 내지 240시간 정도 150℃~190℃의 고온에서 가열 반응시켜 실리카 카바자이트(Si-CHA) 입자를 제조하는 제6과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 제조하는 방법에 의해 달성된다.

[0024] 여기서, 상기 합성 전구체의 몰 조성은 10 SiO_2: 5 TMAdaOH: 5 HF: 10-30 H_2O인 것을 특징으로 한다,

[0025] 바람직하게는, 상기 제5과정을 거친 합성 전구체를 균질화하기 위해 믹싱하는 과정을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0026] 바람직하게는, 상기 제5과정은 상기 전구체에 불산을 한 방울씩 적하하는 것을 특징으로 한다.

[0027] 바람직하게는, 상기 제6과정의 가열반응은 약 155℃ 또는 190℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0028] 바람직하게는, 상기 제6과정을 거친 상기 카바자이트 입자를 하소시키는 제7과정을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 바람직하게는, 상기 제7과정의 하소과정은 100~500 cc · min^{-1} 공기 또는 산소의 흐름 하에서 0.1~10℃ · min^{-1} 의 증감 속도로 500℃~700℃에서 2~24시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0030] 또한 상기 목적은, 상술한 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 제조하는 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자에 의해 달성된다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 따르면, 선택적으로 얇은 입자들을 기질 또는 지지대 위에 증착시킬 수 있고 또한 물리적 결합만으로도 높은 표면 범위(surface coverage)를 얻을 수 있어 이차 성장을 통해 재현성 있게 제올라이트와 같은 무기재료 분리막을 제조하는데 큰 역할을 하는 균일한 층을 형성할 수 있는 등의 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명에 따른 초음파를 이용한 무기 입자의 선택적인 물리적 증착 방법을 도식적으로 표시한 개념도.

도 2는 무기 입자의 형태를 도식적으로 표시한 개념도.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1에 따른 Si-CHA 입자의 SEM 이미지(a, b), 입방체 Si-CHA 입자 크기 분포도(c) 및 본 발명의 실시예 2에 따른 Si-CHA 입자의 SEM 이미지(d).

도 4는 Si-CHA 제올라이트의 모의 XRD 패턴(a), 도 3(a)(b)의 판상 입자의 XRD 패턴(b) 및 도 3(d) 입자의 XRD 패턴(c).

도 5는 도 3(b)에 상응하는 판상 입자의 SEM 이미지(a), SAED 패턴(b) 및 HR TEM 이미지(c).

도 6은 Si-CHA 제올라이트 층의 SEM 이미지(a)와 하소된 Si-CHA 제올라이트 분말의 XRD 패턴에 상응하는 Si-CHA 제올라이트층의 XRD 패턴(b).

도 7은 2개의 다른 위치에서 얻은 Si-CHA 제올라이트 층의 SEM 이미지.

도 8은 Si-CHA 씨드층의 평면 SEM 이미지, 단면 SEM 이미지 및 이에 상응하는 XRD 패턴(a)과 Si-CHA 씨드층(a)의 이차 성장을 통해 얻은 CHA필름의 평면 SEM 이미지, 단면 SEM 이미지 및 이에 상응하는 XRD 패턴(b).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명의 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위해 예시적으로 제시한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가지는 자에 있어서 자명할 것이다.

[0034] 본 발명에 따른 초음파를 이용한 무기 입자의 선택적인 물리적 증착 방법을 도식적으로 표시한 개념도인 도 1로부터 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 초음파를 이용한 무기 입자의 선택적인 물리적 증착 방법은, 적은 양의 판상 무기 입자와 많은 양의 입방체 무기 입자로 분산된 무기 입자 중 판상 무기 입자를 우선적으로 기질 또는 지지체에 도달케 하는 제1단계와, 상기 기질 또는 지지체에 상기 도달한 판상 무기 입자가 균일하게 증착되도록 초음파 처리하는 제2단계와, 상기 균일하게 증착되는 판상 무기 입자는 상기 기질과 물리적 결합력으로 결합되는 제3단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에서는 우수한 씨드층으로 기능할 수 있는 균일하게 배향된 Si-CHA 광상(deposit)을 얻는다. 캠블러와 공동 연구진이 발표한 전통적인 합성 프로토콜(M.J. Diaz-Cabanas, P.A. Barrett,M.A. Camblor, Chem. Commun. 1998, 1881-1882.)을 기초로 수정된 내용에 따라 Si-CHA 입자를 합성하였다. 여기서 보고된 바와 같이, 주 생산품으로 입방체에 가까운(편의상, 상세한 설명 및 특허청구범위에서 "입방체"라고 한다.) Si-CHA 입자를 확인하였으나 그 외 부산물로 판상 같은(편의상, 상세한 설명 및 특허청구범위에서 "판상"이라고 한다.) Si-CHA 입자도 함께 발견하였다. 판상 같은 Si-CHA 입자에서 넓은 면에 대해 수직 방향으로 가장

짧은 치수를 지니게 되어 면외 방향으로 배향층을 형성하는데 유리할 것이라는 사실을 고려하면, 다공성의 알파 알루미나(α-Al_2O_3) 디스크 상에 판상 같은 Si-CHA 입자만을 증착시키기 위한 방법을 개발할 수 있다는 것을 기대할 수 있다. 이것은 전통적인 코팅 방법(예컨대 딥 코팅, 스핀 코팅 등)을 사용했을 때, 대단한 도전적임과 동시에 새로운 방법을 통해 획기적인 개선사항을 만들어 낼 수 있을 것이다. 판상 같은 Si-CHA 입자가 상대적으로 적은 양으로 존재함에도 불구하고, 초음파를 이용한 방법을 통해 알파 알루미나 디스크 상에 판상 같은 Si-CHA 입자를 선택적으로 증착시킴으로써 균일한 면외 h0h(h0h-out-of-plane) 배향층을 성공적으로 구성할 수 있다. 또한 원하지 않는 효과를 제거하기 위해 입자, 층 및 필름 형태로 된 샘플들을 하소시킨다.

[0036] 종래의 거의 입방체인 Si-CHA 제올라이트의 넓은 크기 분포(약 1-10㎛)는 균일한 층의 형성을 방해하는데, 균일한 층을 2차 성장시켜 제올라이트 분리막을 얻는 만큼 균일한 층을 형성하는 것은 효과적인 분리막 제조를 위해 대단히 중요하다. 입방체 Si-CHA 제올라이트와 함께 합성되면서 소량의 결과물로 발견되는 판상 Si-CHA 제올라이트는 균일한 층을 구성하기 위해 사용된다. 입방체 Si-CHA 제올라이트와의 혼합물에서 판상 Si-CHA 제올라이트가 소량으로 존재한다 할지라도 알파 알루미나 디스크 상에 선택적으로 증착되어 균일한 면외 방향으로 h0h(h0h-out-of-plane) 배향층을 형성하는 것이 본 발명의 기술적 특징이라 할 수 있다.

[0037] 따라서 본 발명에 따른 상기 판상 무기 입자는 하기 수학식을 모두 만족하는 것이 바람직하다.

[0038] (수학식 1)

[0039] $$0.01 \le \frac{z}{x} \le 0.5$$

[0040] (수학식 2)

[0041] $$0.1 \le \frac{x}{y} \le 10$$

[0042] 여기서, x는 입자의 평균 길이, y는 입자의 평균 폭 및 z는 입자의 평균 높이이다. 이들 파라미터는 무기 입자의 형태를 도식적으로 표시한 개념도인 도 2에서 확인할 수 있다.

[0043] 상기 수학식 1에서 0.01 미만이면 입자가 형성되지 않거나 입자가 형성되어도 부서질 염려가 있고 부서질 경우 일정하지 않은(random) 형태가 될 가능성이 있으므로 본 발명의 목적을 달성하기 어렵고 또한 0.5 이상이면 입방체 입자와 형태적으로 유사하게 되어 본 발명의 목적을 달성할 수 없기 때문이다. 또한 수학식 2에서 0.1 미만이거나 10을 초과하면 입자의 형상이 판상 보다는 막대 형상에 가깝기 때문에 이 또한 본 발명의 목적을 달성할 수 없기 때문이다.

[0044] 본 발명에 따른 초음파를 이용한 무기 입자의 선택적인 물리적 증착 방법에서 상기 제1단계는 적은 양의 판상 무기 입자와 많은 양의 입방체 무기 입자로 분산된 무기 입자 중 판상 무기 입자를 우선적으로 기질 또는 지지체에 도달케 하는 단계로서, 보다 구체적으로는 기질 또는 지지체와 이를 샌드위치하고 있는 글래스 사이의 공간을 통해 판상 무기 입자가 우선적으로 접근하도록 접근성을 조절함으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는데, 상기 접근성은 무기 입자의 형태에 따라 달라지며 상기 수학식 1 및 수학식 2를 만족하는 판상 무기 입자가 선택적으로 기질 또는 지지체에 도달하게 되는 것이다. 상기 기질 또는 지지체는 평판형 또는 원통형인 것이 바람직하다.

[0045] 다음으로 상기 제2단계는 상기 기질 또는 지지체에 상기 도달한 판상 무기 입자가 균일하게 증착되도록 초음파 처리하는 단계로서 소니케이터를 이용하여 이 단계를 실행한다.

[0046] 마지막으로 상기 제3단계는 상기 균일하게 증착되는 판상 무기 입자가 상기 기질 또는 지지체와 물리적 결합력으로 결합되어 균일층을 형성하는 단계이다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제3단계를 거쳐 최종적으로 기질, 예컨대 알파 알루미나 디스크 표면에 씨드가 부착되면서 동시에 균일한 층(본 명세서에서 "씨드 균일층" 또는 "씨드층"이라고도 한다.)을 형성할 수 있게 되는 것이다.

[0047] 이러한 일련의 과정은 본 발명의 일 실시예로서 도 1에 도시한 바와 같이, 테프론 홀더(30)에 의해 고정된 커버 글래스(20) 사이에 배치된 기질인 알파 알루미나 디스크(10)를 Si-CHA입자(판상 같은 입자(1)와 입방체 입자(2)가 혼합된 상태)를 함유하는 유리 반응기(미도시됨)에 위치시켜, 유리 반응기를 파라필름으로 밀봉한 다음 소니케이터에 넣은 후 밀봉된 반응기에 초음파를 적용함으로써 이루어진다. 이후 최종적으로, 씨드를 가진 알파 알루미나 디스크를 하소시키는 것이 바람하다.

[0048] 바람직한 실시예에서 상기 무기 입자는 실리카 카바자이트(Si-CHA) 입자, 금속 입자 또는 금속 산화물이고, 상기 기질 또는 지지체는 실리콘, 글래스, 알루미나, 알파 알루미나(α-Al_2O_3) 디스크인 것이 바람직하며, 다공성이든 다공성이 아니든 모든 기질 또는 지지체가 사용될 수 있음은 물론이다.

[0049] 또한 본 발명에 따른 상기 증착 방법으로 제조된 균일한 씨드층을 가진 기질을 사용하여 기질 상의 씨드 균일층으로부터 성장된 카바자이트 제올라이트 분리막은, 상기 무기 입자는 실리카 카바자이트(Si-CHA) 입자, 금속 입자 또는 금속 산화물이고, 상기 기질 또는 지지체는 알파 알루미나 디스크로서 상기 기질 상의 씨드 균일층으로부터 성장된 수열 성장을 통해 2차 성장된 것을 특징으로 한다.

[0050] 바람직하게는, 상기 기질 상의 씨드 균일층을 몰 비율 100 SiO_2: 10 Na_2O: 2.5 Al_2O_3: 20 TMAdaOH: 4400 H_2O를 가진 용액에서 성장시킨 것을 특징으로 한다.

[0051] 보다 구체적으로는 상기 수열 성장은 100℃~190℃의 오토클레이브에서 24 시간 이상으로 처리되고, 상기 기질 상의 씨드 균일층을 100 SiO_2: 10 Na_2O: 2.5 Al_2O_3: 20 TMAdaOH: 4400 H_2O의 몰비를 가진 용액에 반응시켜 최종적인 카바자이트 제올라이트 분리막을 얻을 수 있으며, 생성된 분리막은 하소단계를 거치는 것이 바람직한데, 원하지 않는 효과를 제거하기 위해 하소(calcination)시키게 되는 것이다. 상기 하소단계는 구체적으로 100~500 cc·min^{-1} 공기 또는 산소의 흐름 하에서 0.1~10 ℃·min^{-1} 의 증감 속도로 500℃~700℃에서 2~24시간 동안 이루어질 수 있다.

[0052] 또한 본 발명에 따른 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자를 제조하는 방법은, TMAdaOH(N,N,N-trimethyl-1-adamantanammonium hydroxide)과 에탄올을 테프론 비커에 넣고 탈이온수와 혼합하는 제1과정과, 상기 제1과정의 혼합물에 테트라에틸 오르쏘실리케이트를 혼합하는 제2과정과, 상기 제2과정의 혼합물에서 실리카(SiO_2)에 대한 H_2O의 몰 비율을 조절하기 위해 가열하여 분말을 제조하는 제3과정과, 상기 제조된 분말을 미세하게 분쇄하여 전구체를 제조하는 제4과정과, 상기 전구체에 불산을 한 방울씩 적하하여 합성 전구체를 제조하는 제5과정과, 상기 합성 전구체를 약 12 내지 240시간 정도 150℃~190℃의 고온에서 가열 반응시켜 카바자이트(CHA) 입자를 제조하는 제6과정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0053] 보다 바람직하게는 상기 제5과정을 거친 합성 전구체를 균질화하기 위해 믹싱하는 과정을 더 포함할 수 있다. 또한 상기 제5과정은 상기 전구체에 불산을 한 방울씩 적하하는 것을 특징을 하는데 최초로 융설이 보인 후 추가로 믹싱하여 합성 전구체를 생성한다.

[0054] 또한 상기 제6과정의 가열반응은 약 155℃ 또는 190℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하고, 상기 제6과정을 거친 상기 카바자이트 입자를 하소시키는 제7과정을 더 포함할 수 있다. 원하지 않은 효과를 제거하기 위해 하소(calcination)시키게 되는 것이다. 이러한 하소 과정은 100~500 cc·min^{-1} 공기 또는 산소의 흐름 하에서 0.1~10℃·min^{-1} 의 증감 속도로 500℃~700℃에서 2~24시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

[0055] 또한 상기 합성 전구체의 몰 조성은 10 SiO_2: 5 TMAdaOH: 5 HF: 10-30 H_2O인 것이 바람직하다.

[0056] 또한 본 발명에 따른 판상의 실리카 카바자이트 제올라이트 입자는 상술한 제조하는 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 한다.

[0057] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명의 구성 및 그에 따른 효과를 보다 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0058] [실시예 1]

[0059] <u>1. Si-CHA 제올라이트 입자의 합성</u>

[0060] Si-CHA 제올라이트 입자는 문헌(M.J. Diaz-Cabanas, P.A. Barrett,M.A. Camblor, Chem. Commun. 1998, 1881-1882., (문헌 2) 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.

[0061] 먼저, N,N,N-trimethyl-1-adamantanammonium hydroxide(TMAdaOH, 25 wt % in H_2O, Sachem)과 에탄올(200 proof, Sigma-Aldrich)을 테프론 비커에 넣고 탈이온수와 혼합하여 잘 혼합한다. 다음으로 테트라에틸 오르쏘실

리케이트(TEOS, 98% Sigma-Aldrich)를 위 혼합물에 넣는다. 실리카(SiO_2)에 대한 H_2O의 몰 비율이 약 2.4가 될 때까지 위 테프론 비커를 가열하면서 물을 점차적으로 제거한다. 이러한 비율에서의 합성 혼합물은 거의 고체가 되고, 불산(HF)을 첨가하기 전에 막자를 사용하여 미세한 분말(고체 같은 전구체)로 분쇄한다. 다음으로 고체 같은 전구체에 불산 용액(48 wt%, Sigma-Aldrich)을 비커에 한 방울씩 적하한다. 전구체를 균질화하기 위해 추가적으로 약수저로 믹싱한다. 제조된 합성 전구체를 테프론 라이너로 옮긴 후 회전시키면서 155℃에서 반응시킨다. 약 42시간 또는 64시간 정도의 시간이 지난 후에 수돗물을 사용하여 반응을 종료시킨다. 합성된 CHA 입자를 진공 여과를 통해 회수하고 많은 양의 탈이온수로 세척한다. 합성 전구체의 최종 몰 조성물은 10 SiO_2: 5 TMAdaOH: 5 HF: 30 H_2O이다. 이러한 몰 조성물을 "조성물 t"라 하고 씬(thin) 조성물에 해당한다. 최종 CHA 입자를 200 cc·min^{-1} 공기 또는 산소의 흐름 하에서 1℃·min^{-1} 의 증감 속도로 550℃에서 12시간 동안 하소시킨다(Pluskolab, model: CRF-M20-UP).

[0062] <u>2. 알파 알루미나 디스크 상에 판상 같은 Si-CHA 제올라이트 입자의 선택적 코팅</u>

[0063] 도 1에 도시한 바와 같이, 테프론 홀더(30)에 의해 고정된 커버 글래스(20) 사이에 배치된 알파 알루미나 디스크(10)를 상기 건조되고 하소된 CHA입자(판상 같은 입자(1)와 입방체 입자(2)가 혼합된 상태) 약 0.05g을 함유하는 유리 반응기(미도시됨)에 위치시킨 다음 약 40mL의 건조 톨루엔(무수 99.8%, Sigma-Aldrich)을 유리 반응기에 넣는다. 모든 과정은 아르곤 분위기하에서 수행한다. 다음으로, 유리 반응기를 파라필름으로 밀봉한 다음 소니케이터(JEIO TECH, UC-10P)에 넣은 후 밀봉된 반응기를 약 20분 동안 초음파를 적용시킨다. 최종적으로, 씨드를 가진 알파 알루미나 디스크를 1℃·min^{-1} 의 증감 속도로 450℃에서 4시간 동안 하소시킨다.

[0064] [실시예 2]

[0065] 실시예 2는 합성 전구체의 최종 몰 조성물이 10 SiO_2: 5 TMAdaOH: 5 HF: 10 H_2O(H_2O/SiO_2 몰 비율이 1)인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다. 이러한 조성물을 "조성물 T"라 하고 씨크(thick) 조성물에 해당한다.

[0066] [실시예 3]

[0067] 상기 실시예 1을 통해 얻은 씨드를 가진 알파 알루미나 디스크를 이용하여 2차 성장을 통해 분리막을 제조한다. 문헌(H. Kalipcilar, T.C. Bowen, R.D. Noble,J.L. Falconer, Chem. Mater. 2002, 14, 3458-3464)에 기재된 조성에 기초한 100 SiO_2: 10 Na_2O: 2.5 Al_2O_3: 20 TMAdaOH: 4400 H_2O의 몰 비를 가진 용액을 사용하여 실시예 1에 따른 씨드를 가진 알파 알루미나 디스크를 약 160℃의 오토클레이브에서 약 이틀 동안 수열처리를 하였다. 최종 CHA필름을 200 cc·min^{-1} 공기 흐름 하에서 0.5℃·min^{-1} 의 증감 속도로 550℃에서 12시간 동안 하소시킨다(Pluskolab, model: CRF-M20-UP). 여기서 2차 성장을 위해 카보실 건식 실리카(Cabot Corporation, M5 grade), 수산화알루미늄(reagent grade, Sigma-Aldrich) 및 수산화나트륨(99% pellets, Sigma-Aldrich)를 각각 Si, Al 및 Na 소스로 사용한다.

[0068] 이하, 본 발명에 따른 결과를 보다 상세히 설명한다.

[0069] 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1에 따른 Si-CHA 입자의 SEM 이미지(a, b), 입방체 Si-CHA 입자 크기 분포도(c) 및 본 발명의 실시예 2에 따른 Si-CHA 입자의 SEM 이미지(d)를 보여주고, SEM 이미지 상의 스케일 바는 10㎛를 나타낸다.

[0070] 도 3a와 도 3b는 조성물 t(실시예 1, 10 SiO_2: 5 TMAdaOH: 5 HF: 30 H_2O)를 사용하여 155℃에서 42시간 동안 합성한 입자의 SEM 이미지를 보여준다. 여기서 화살표는 판상 입자를 나타내고, SEM 이미지는 Materials Studio(5.5 버전)에 있는 BFDH 방법을 통해 만들어진 거의 입방체인 입자를 도시한다. 거의 입방체인 입자의 면은 (101) 평면을 나타낸다. 여기서 종래의 Si-CHA 제올라이트 형태를 보여 주는 입방체 입자는 약 1~10㎛의 넓은 입도분포를 쉽게 확인할 수 있다. BFDH(Bravais-Friedel-Donnay-Harker) 방법은, 도 3a의 삽도에서 확인할 수 있는 바와 같이, 입방체 입자의 면이 (101) 면인 것을 알 수 있다. 현재까지는 단지 입방체 Si-CHA 입자만의 형태가 문헌들(N. Hedin, G.J. DeMartin, W.J. Roth, K.G. Strohmaier,S.C. Reyes, Microporous Mesoporous Mater.2008, 109, 327-334., E.A. Eilertsen, B. Arstad, S. Svelle,K.P. Lillerud, Microporous Mesoporous Mater. 2012, 153, 94-99., M. Trzpit, S. Rigolet, J.L. Paillaud, C. Marichal, M. Soulard,J. Patarin, J. Phys. Chem. B 2008, 112, 7257-7266., D.H. Olson, M.A. Camblor, L.A. Villaescusa,G.H. Kuehl, Microporous Mesoporous Mater. 2004, 67, 27-33.)에 보고되어 있다. 그러나 본 발명에서는 소량일지라도 도

1b에서 화살표로 지시된 입자로서 응집된 형태에서 자주 발견되는 판상 입자를 제조하였다. 즉 조성물 t의 합성 조건에서 다량의 입방체 입자와 함께 판상 같은 입자를 부수적으로 합성할 수 있었다. 도 3c는 입방체 입자가 넓은 입도분포를 가진다는 것을 보여 주며 이는 상기 문헌들에서 확인된 것들과 유사하다. 평균 입자 크기와 이의 표준편차는 각각 4.1㎛과 약 1.8㎛이다. 도 3d는 조성물 T로 합성한 입자(실시예 2)를 보여주는데, 이는 조성물 t에 비해 H_2O/SiO_2 몰 비율을 약 1로 변경한 것이다. 서브마이크로미터의 씨크 판상 입자가 다량의 결과물인 입방체 입자와 함께 제조되는데, 이는 조성물 t에서 국부적으로 줄어든 물의 함량이 판상 형태를 가진 CHA 입자를 제조하는데 더 유리하다는 것을 나타내는 것으로 판단된다.

[0071] 도 4는 Si-CHA 제올라이트의 모의 XRD 패턴(a), 도 3(a)(b)에서 보여준 입자의 XRD 패턴(b) 및 도 3(d)에서 보여준 입자의 XRD 패턴(c)을 나타낸다. Si-CHA 제올라이트의 모의 XRD 패턴(a)에서 합성된 Si-CHA 제올라이트 분말의 모의 XRD 패턴은 머큐리 소프트웨어(Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC)를 통해 만들어졌고 모리스 그룹에 의해 보고된 상응하는 결정 정보 파일(#201658)은 CCDC 웹사이트에 있는 "request a structure"를 통해 다운로드 하였다.

[0072] 도 4는 모의 분말 XRD 패턴과 도 3에서 보여준 합성된 입자의 XRD 패턴을 보여 준다. 이러한 XRD 패턴들은 도 3에 있는 모든 입자들이 순수한 Si-CHA 제올라이트라는 것을 보여준다. 합성 전구체가 거의 고체 상태인 것을 고려하면 몰 비율은 반응하는 동안에 균일하지 않은 상태라는 것을 상상할 수 있다. 반응시키기 전에 강하게 손으로 갈아줌으로써 거의 고체 상태인 전구체를 균일하게 할 수 있음에도 불구하고, 합성을 위한 조성물의 몰 비율, 특히 H_2O/SiO_2 비율은 여전히 국부적으로 균일하지 않을 수 있다. 이는 조성물 t에서 H_2O/SiO_2의 3/1 비율은 국부적으로 감소될 수 있고 감소된 위 비율은 Si-CHA 제올라이트의 판상 형태를 촉진시킨다는 것을 의미하는데, 이는 조성물 T(도 3d)를 사용한 합성에서 확인된 판상 같은 입자에 의해 뒷받침된다.

[0073] 도 3의 SEM 이미지들은 입방체 입자와 함께 판상 같은 입자가 소량 공존한다는 것을 보여주고, 도 4의 XRD 패턴은 도 3의 입자가 순수한 Si-CHA 결정상임을 확인시켜 준다. 그러나 도 4의 XRD 패턴은 입방체 Si-CHA 입자가 지배적으로 많은 양이 있다는 것을 확인해준다. 그러므로 입방체 입자가 판상 입자보다 더 빨리 침전될 것이라는 것에 기초하여 더 많은 양의 입방체 입자로부터 판상 입자를 분리하는 것을 연구하였다. 조성물 t로 합성한 입자에 대한 최종 XRD 패턴은, 비록 SEM 특성에 의해 입방체 입자가 여전히 남아 있다는 것을 나타낸다고 할지라도 회수된 입자는 Si-CHA 제올라이트 상으로 주로 구성된다는 것을 나타낸다. 한편, 무정형 입자도 소량의 비율로 발견된다. 반면에 조성물 T로 합성한 입자(실시예 2)에 상술한 침전 방법을 적용함으로써, 입자의 SEM 이미지는 판상 Si-CHA 입자가 더 많이 생산될 수 있다는 것을 보여 준다.

[0074] 또한 판상 입자의 특성 조사를 위해 보다 더 선택적인 방법을 사용한다.

[0075] 도 5는 도 3(b)에 상응하는 판상 입자의 SEM 이미지(a), SAED 패턴(b) 및 HR TEM 이미지(c)이다. SAED 패턴에서 빨간색으로 표시된 모의 SAED 패턴은 실험 대조군 상에 겹쳐 놓는다. HR TEM 이미지의 FFT 결과와 [111] 영역 축을 따라 투영된 구조 모델을 HR TEM 이미지(c)의 삽도에서 볼 수 있다.

[0076] 도 5a의 둥근 영역에서 얻은 SAED 패턴은 판상 입자가 순수한 Si-CHA 제올라이트라는 것을 나타낸다(도 5b). 점들의 색인을 만들어 보면, SAED 패턴에 따른 결정축은 [111]이라는 것을 알 수 있다. 빨간색으로 표시된 상응하는 모의 SAED 패턴은 실험군과 동일한데, 이는 제안된 [111] 결정 축의 유효성을 나타내는 것이다. 도 5c는 도 5a에 도시된 판상 입자의 HR TEM 이미지를 보여준다. 여기서 HR TEM 이미지의 FFT 결과는 도 5b에 있는 SAED 패턴과 유사한 점 패턴을 만든다. SAED 특성과 HR TEM 특성에 기초하여 서로 유효성이 입증된 결과를 얻을 수 있다.

[0077] 도 6은 Si-CHA 제올라이트 층의 SEM 이미지(a)와 하소된 Si-CHA 제올라이트 분말의 XRD 패턴과 더불어 CHA 제올라이트층의 XRD 패턴(b)을 나타낸다. 여기서 스케일 바는 1㎛를 나타낸다. (b)에서 별표(*)는 알파 알루미나 디스크로부터 얻은 XRD 피크를 나타낸다.

[0078] 도 6a는 초음파 지원 증착 방법을 통해 얻은 알파 알루미나 상에 증착된 Si-CHA 코팅층 SEM 상면(top-view) 이미지이다. 대부분의 알파 알루미나 표면이 종래의 입방체 입자 대신 판상 Si-CHA 입자에 의해 덮여 있다는 것을 확인할 수 있다. 증착된 Si-CHA 입자는 어느 정도 복합층을 포함하도록 밀집된 것이 분명하다. 커버 글래스와 디스크 표면 사이의 간격이 더 많이 존재하지만 큰 입방체 입자가 디스크 표면으로 접근하는 것을 효율적으로 제한하는 것을 나타낸다. 이러한 접근성 조절을 통해 더 적은 양의 판상 입자로 알파 알루미나 디스크 표면을 선택적으로 코팅하는 것이 가능하다는 것을 의미한다. 특히 심지어 더 작은 입방체 입자(1~2㎛)도 알파 알루미나 표면 또는 이미 증착된 판상 입자 위에는 증착되지 않는다. 또한 판상 Si-CHA 입자와 알파 알루미나 디스크

사이의 물리적 상호작용만으로도 균일한 층을 형성할 수 있다라는 것이 본 발명의 기술적 핵심이라 할 것이다. 그러므로 제올라이트 입자와 지지체 사이의 어떠한 화학적인 결합도 필요하지 않고 종래의 문헌에 기재된 방법인 초음파 이용 화학 증착방법(J.S. Lee, K. Ha, Y.J. Lee,K.B. Yoon, Adv. Mater. 2005, 17, 837-841., K.B. Yoon, J.S. Lee, K. Ha, Y.-J. Lee,Y. Chang (Sogang University), WO 2006/001648 A1, 2006)과도 큰 차이가 있다. 두 개의 다른 위치에서 얻은 Si-CHA 제올라이트 층의 SEM 이미지는 배율을 증가시킨 순서대로 도 7에 있다. 여기서 배율은 a1)에서부터 a4)로, 그리고 b1)에서부터 b4)의 순서로 크게 한 것이고 스케일바는 5㎛이다. 면외 배향성 또는 표면 커버리지의 유사한 또는 더 큰 범위를 가진 균일한 Si-CHA 층은 종래의 문헌에 기재된 방법인 초음파 이용 화학 증착방법(J.S. Lee, K. Ha, Y.J. Lee,K.B. Yoon, Adv. Mater. 2005, 17, 837-841., K.B. Yoon, J.S. Lee, K. Ha, Y.-J. Lee,Y. Chang (Sogang University), WO 2006/001648 A1, 2006)에 의해 형성될 수 있다. 그러나 임의의 화학 결합물질을 태워 버리고 또한 제올라이트 입자와 기질 사이에 하이드록실 기의 축합반응을 촉진하는 추가적인 하소단계로 인해 균일하게만 증착되었다면 물리적이나 화학적으로 증착된 Si-CHA 제올라이트 층에는 별반 차이가 없다. 실제로 기질 표면으로의 Si-CHA 입자의 접근성을 제어함으로써 도 6a에 도시된 균일한 Si-CHA 층을 형성하는 것이 충분하기 때문에, 화학 결합물질을 사용함으로써 표면 개질을 포함하는 복잡한 공정이 없는 본 발명은 종래의 기술에 비해 현저한 효과가 있는 것이다.

[0079] 또한 도 6a는 판상 같은 입자가 알파 알루미나 디스크에 평행한 더 큰 면에 증착된 것을 보여주므로 면외 배향성을 이룰 수 있다는 것을 보여준다. 도 6b에 그에 상응하는 XRD 패턴은 Si-CHA 코팅층이 면외 방향에 수직인 *h0h*면으로 배향된 것을 확인시켜 준다. 도 6a에 도시된 Si-CHA 층을 면외 *h0h* 배향성을 지녔다라고 표현할 수 있다. SEM 특성과 XRD 특성은 판상 같은 Si-CHA 입자의 넓은 면(basal plane)이 (101)면이고 도 3에 도시된 입방체 Si-CHA 입자의 면과 같다는 것을 나타낸다. 또한 [211] 결정띠축(zone axis)에 수직인 면과 (101) 면간의 각은 6.1° 인데, 이는 도 6a에 도시된 알파 알루미나 디스크의 표면에 거의 평행하게 증착된 입자의 밑면이 (101) 면이라는 사실을 뒷받침한다. 판상 같은 입자로부터 얻은 SAED 패턴은 입방체 입자로부터 얻은 SAED 패턴에 상응한다. 이러한 사실은 기하학적으로 보자면, 판상 같은 입자의 넓은 면이 입방체 Si-CHA 입자의 단편으로 고려될 수 있음을 나타낸다. 초기 생성 단계에서 주로 Si-CHA 결정 성장에 주안점을 둔 추가적인 연구가 더 필요하지만, 판상 Si-CHA 입자의 관찰은 판상 Si-CHA 입자의 넓은 면끼리 적층되면서 결정이 성장하여 입방체 Si-CHA 입자를 형성할 수 있다는 성장 메카니즘의 개연성을 나타낸다. 이는 입방체 형태에서 얇은 판 구조가 윌헨더소나이트(willhendersonite, CHA 제올라이트와 결정구조가 같음)(D.R. Peacor, P.J. Dunn, W.B. Simmons, E. Tillmanns,R.X. Fischer, Am. Mineral. 1984, 69, 186-189.) 및 SAPO-34(얇은 판 형태의 AlPO-카네마이트의 변환을 통해 얻어짐)(A. Albuquerque, S. Coluccia, L. Marchese,H.O. Pastore, Stud. Surf. Sci. Catal. 2004, 154, 966-970.)의 결정 입자에서 보고된 것과 유사하다고 볼 수 있다.

[0080] 또한 8원 고리(MRs) 채널(0.370 nm x 0.417 nm)은 a축과 b축 모두에 존재하기 때문에, *h0h* 면에 수직 방향의 8원 고리(MRs) 채널은 a축과 b축에 대해 약 47° 정도 기울어진다. 따라서 만약 균일한 배향된 Si-CHA 층으로부터 에피텍셀하게(epitaxially) 잘 성장한다면, *h0h* 배향된 CHA 필름을 가로지를 때 통과해야 되는 길이는 a축 또는 b축이 분리막 면외 방향으로 배향되었을 때 기공을 통과해야 하는 길이에 비해 약 1.5배일 것이다. 바람직한 면외 배향성을 정량화하기 위해 CPO 지수(crystallographic preferential orientation index)를 계산하였다. 3개의 서로 다른 샘플로부터 계산된 $CPO_{(101)/(2\bar{1}0)}$ 지수는 약 24±8이었고, 이는 면외 방향으로 h0h-면이 현저한 정렬된 것을 나타낸다.

[0081] 또한, 증착물이 무정형 판상을 포함할 가능성이 있다는 것을 고려하면, 도 6a의 층을 추가 성장(inter-grow)시켜 SSZ-13 제올라이트(CHA 타입)로 만드는 것을 더 시도할 수 있다.

[0082] 도 8은 상기 실시예 1을 통해 얻은 씨드를 가진 알파 알루미나 디스크를 이용하여 2차 성장을 통해 분리막을 제조한 실시예 3의 결과이다. 여기서 (a)는 Si-CHA 씨드층의 상면 SEM 이미지, 단면 SEM 이미지 및 해당 XRD 패턴이고, (b)는 Si-CHA 씨드층(a)의 이차 성장을 통해 얻은 CHA필름의 상면 SEM 이미지, 단면 SEM 이미지 및 해당 XRD 패턴이다. SEM 이미지의 스케일 바는 1㎛에 해당하고, XRD 패턴에서 별표(*)는 알파 알루미나 디스크로부터 얻는 XRD 피크를 나타낸다. 이러한 도 8의 평면도와 횡단면도 SEM은 무정형 성분들이 존재할 가능성이 있음에도 불구하고 촘촘하게 형성된 씨드층의 이차 성장으로 1.5-2㎛ 정도 두께의 연속적인 CHA 필름을 제조할 수 있다는 것을 보여 준다. 그러나 상기 씨드층에서 이루어진 면외 h0h(h0h-out-of-plane) 배향성은 이차 성장 동안에 잘 유지되지 않는데, 이는 CHA 필름의 성장 특성을 이해하기 위해서 필름이 자라면서 면외 배향성이 어떻게 변화되는지를 추적하는 추가적인 작업이 필요함을 나타내는 것이다.

[0083] 요약하면, 본 발명은 입방체에 가까운 Si-CHA 입자와의 혼합물에서 판상 같은 Si-CHA 입자가 더 적게 존재하더

라도, 다공성의 알파 알루미나 (α-Al_2O_3) 디스크 상에 판상 같은 Si-CHA 입자를 선택적으로 증착시켜 균일한 면외 *h0h*(h0h-out-of-plane) 배향층을 형성할 수 있다. 이러한 층의 성공적인 형성은 다음 2가지 주요 요소에 기여한다. 첫째, 초음파 처리는 분산된 Si-CHA 입자가 알파 알루미나 디스크의 표면에 도달하여 연속층을 형성하는 동안에 물리적으로 그 표면에 증착할 수 있도록 해 준다. 둘째, 알파 알루미나 디스크를 샌드위칭하는 커버 글래스는 더 많지만 크기가 큰 입방체에 가까운 입자의 접근을 막으면서 더 적은 판상 같은 Si-CHA 입자가 우선적으로 그 표면에 도달하도록 해 준다. 접근성을 제어하는 것은 더 풍부한 크기가 큰 입자의 증착을 배제시키면서 더 적은 얇은 입자를 증착시키도록 해 주는데, 그렇지 않으면 균일한 층을 형성하는 것이 다른 형태와과 크기를 가진 혼합 고체를 분리한 후 얻어야 되므로 대단히 도전적인 것이 된다. 튜브 형상(예컨대 지름 1㎝, 높이 10㎝)의 지지체 상에 두께가 1㎛ 이하인 CHA 제올라이트 필름이라면, 작은 양의 입자만이 전체 표면적을 덮기에 충분하기 때문에, 최종적인 CHA 필름은 5㎎ 이하일 것이다. 따라서, 본 발명에 따른 초음파를 이용한 증착 방법은 필요한 입자가 작은 비율로 존재할 때 조차도 균일층을 형성하기 위한 효율적인 방법으로 여겨질 수 있다. h0h-배향층은 연속되는 에피텍셀 2차 성장을 통해 제조하는 배향필름을 위한 우수한 후보물질이고 h0h-배향된 연속적인 CHA필름을 합성하기 위한 노력이 진행 중이다.

[0084] 따라서 이산화탄소 포집 및 제거 사업 중 포집하는 과정에 소요되는 비용이 전체 비용의 대략 70%를 차지할 만큼 중요하므로, 이러한 관점에서 분리막을 이용한 이산화탄소 포집 분야 역시 매우 중요한 기술 분야이다. 따라서 본 발명과 같이 이산화탄소 선택적인 제올라이트와 같은 무기 분리막을 모듈화하면 생산, 저장 및 하역과 같은 작은 규모에서도 사용할 수 있을 것이다.

[0085] 본 명세서에서는 본 발명자들이 수행한 다양한 실시예 가운데 몇 개의 예만을 들어 설명하는 것이나 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정하거나 제한되지 않고, 당업자에 의해 변형되어 다양하게 실시될 수 있음은 물론이다.

산업상 이용가능성

[0086] 본 발명에 따르면 제올라이트 분리막을 제작하는데 핵심인 균일한 층을 효과적으로 제조할 수 있어 이차 성장을 이용한 제올라이트, 무기 재료 분리막 또는 필름 등의 제조에 필수적인 균일 층(layer)을 형성하는데 유용하다.

부호의 설명

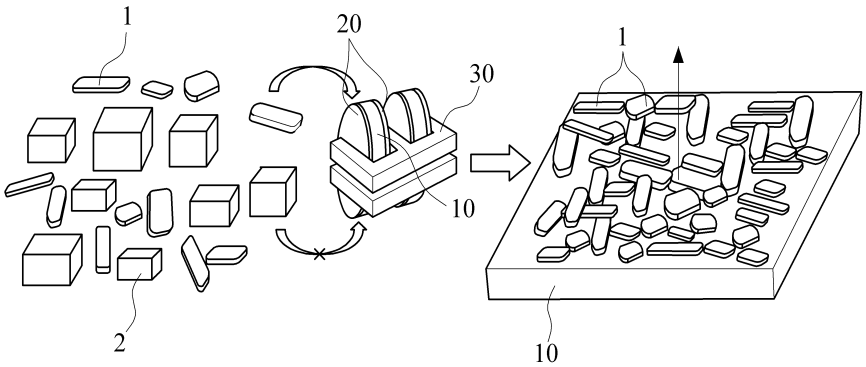
[0087] 1 : 판상 입자 2 : 입방체 입자

10 : 알파 알루미나 디스크 20 : 커버 글래스

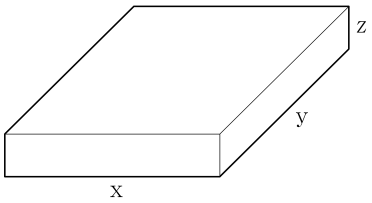
30 : 테프론 홀더

도면

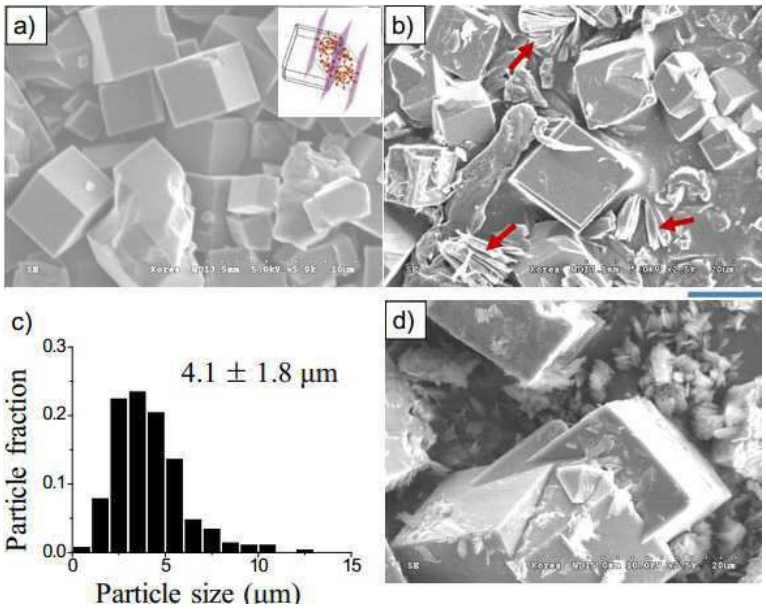
도면1



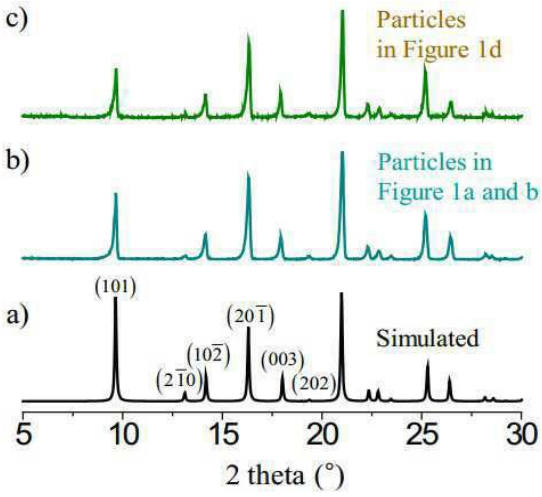
도면2


z
y
x

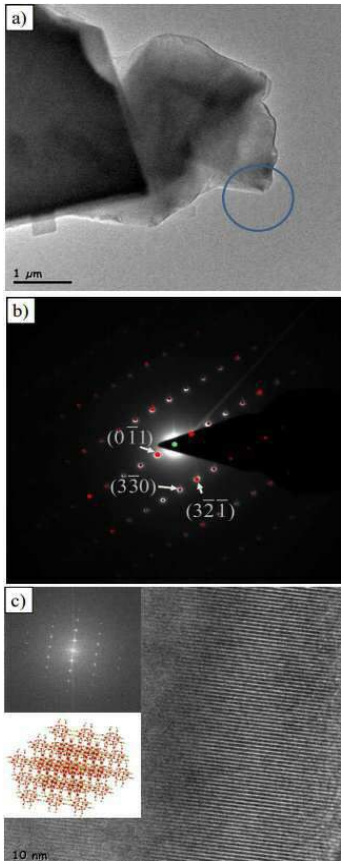
도면3


a)
b)
c)
d)
4.1 ± 1.8 μm
Particle fraction
Particle size (μm)
0.0
0.1
0.2
0.3
0
5
10
15

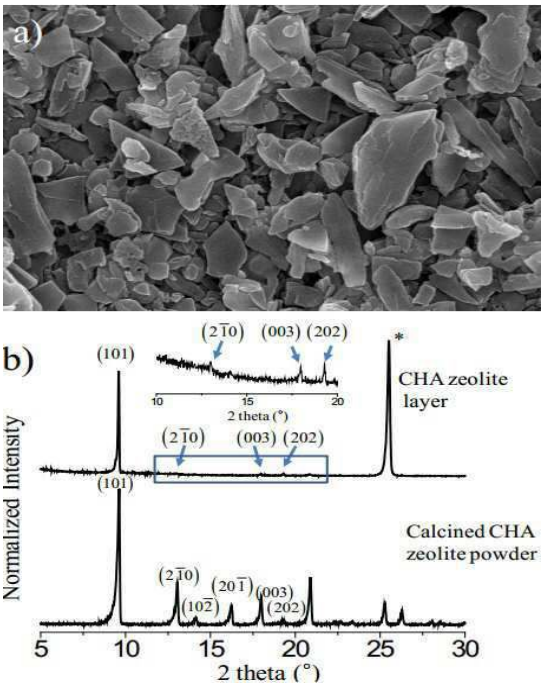
도면4


c)
Particles in Figure 1d
b)
Particles in Figure 1a and b
a)
(101)
(20$\bar{1}$)
(10$\bar{2}$)
(2$\bar{1}$0)
(003)
(202)
Simulated
5
10
15
20
25
30
2 theta (°)

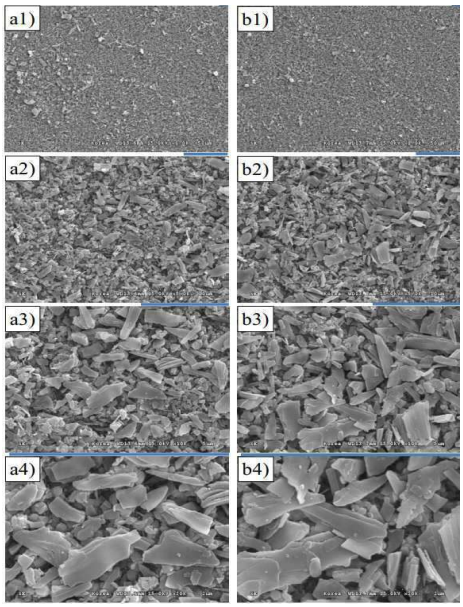
도면5


a)
1 μm
b)
(0$\bar{1}$1)
($\bar{3}\bar{3}$0)
(3$\bar{2}\bar{1}$)
c)
10 nm

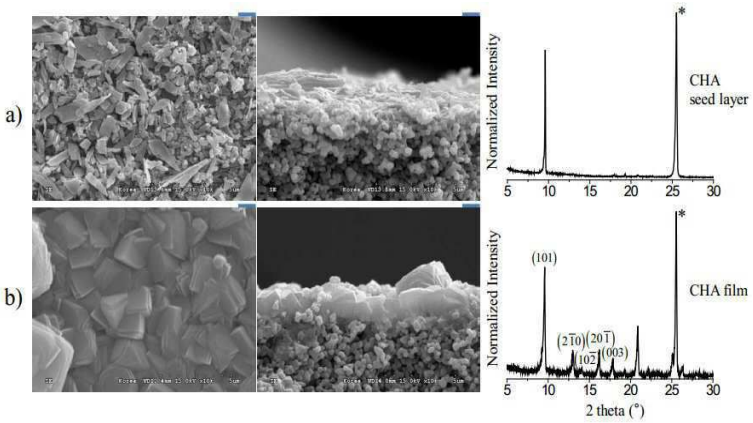
도면6


a)
b)
(101)
(2$\bar{1}$0)
(003)
(202)
*
CHA zeolite layer
2 theta (°)
Normalized Intensity
Calcined CHA zeolite powder
(10$\bar{2}$)
(20$\bar{1}$)
5
10
15
20
25
30
2 theta (°)

도면7


a1)
b1)
a2)
b2)
a3)
b3)
a4)
b4)

도면8


a)
b)
Normalized Intensity
CHA
seed layer
CHA film
(101)
(2$\bar{1}$0)(20$\bar{1}$)
10$\bar{2}$
(003)
5
10
15
20
25
30
2 theta (°)