(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0050363
(43) 공개일자 2015년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/02 (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0138958
(22) 출원일자 2014년10월15일
심사청구일자 2014년10월15일
(30) 우선권주장
1020130131072 2013년10월31일 대한민국(KR)

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
조철희
대전광역시 유성구 어은로 57 , 107동 601호 (어은동, 한빛아파트)
한문희
대전광역시 서구 둔산북로 175, 7동 606호 (둔산동, 햇님아파트)
판카즈 샤르마
대전시 유성구 대학로 99 (나노공학연구소)
(74) 대리인
특허법인다울

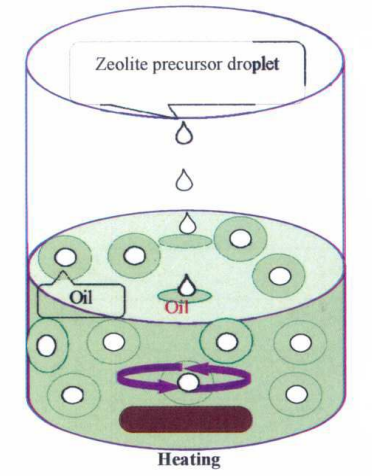
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **제올라이트 나노입자 합성 방법 및 이에 의해 합성된 제올라이트 나노입자**

(57) 요 약

본 발명은 제올라이트 나노입자 합성 방법 및 이에 의해 합성된 제올라이트 나노입자를 개시한다. 본 발명의 목적을 달성하기 위한 제올라이트 나노입자 합성 방법은, 제올라이트 수열용액 및 수불용성 용매를 준비하는 단계; 상기 수불용성 용매를 지속적으로 교반하면서, 상기 수불용성 용매에 상기 제올라이트 수열용액을 첨가하는 단계; 및 상기 제올라이트 수열용액이 첨가된 수불용성 용매를 교반하면서 유지하는 결정화 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2012-0008912
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 거대과학기술개발-기후변화대응기술개발
연구과제명 친수성 제어된 초박형 마이크로기공성 무기질 이산화탄소 분리막 개발
기 여 율 1/1
주관기관 충남대학교
연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

제올라이트 수열용액 및 수불용성 용매를 준비하는 단계(단계 1);

상기 수불용성 용매를 지속적으로 교반하면서, 상기 수불용성 용매에 상기 제올라이트 수열용액을 첨가하는 단계(단계 2); 및

상기 제올라이트 수열용액이 첨가된 수불용성 용매를 교반하면서 유지하는 결정화 단계(단계 3)를 포함하는 제올라이트 나노입자 합성 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제올라이트 수열용액은 테트라메틸암모늄 실리케이트 수용액, 수산화테트라메틸암모늄 5수화물, 수산화나트륨 수용액 및 탈이온수를 혼합한 것을 특징으로 하는 제올라이트 나노입자 합성 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 수불용성 용매는 퍼플루오로 화합물을 포함하는 용매인 것을 특징으로 하는 제올라이트 나노입자 합성 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 단계 1의 수불용성 용매는 가열된 것을 특징으로 하는 제올라이트 나노입자 합성 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 단계 2는, 상기 제올라이트 수열용액을 상기 수불용성 용매에 방울 형태로 떨어뜨리는 것을 특징으로 하는 제올라이트 나노입자 합성 방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 단계 2는, 드롭퍼를 이용하는 것을 특징으로 하는 제올라이트 나노입자 합성 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 단계 3은 50 내지 85℃에서 2 내지 48시간동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 제올라이트 나노입자 합성 방법.

청구항 8

청구항 1 내지 7 중 어느 한 항의 방법으로 합성된 제올라이트 나노입자.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 제올라이트 나노입자는 입자의 직경이 100nm 이하인 것을 특징으로 하는 제올라이트 나노입자.

청구항 10

상기 청구항 1 내지 7중 어느 한 항의 방법으로 합성된 제올라이트 나노입자를 포함하는 수불용성 용매로부터 제올라이트 결정을 분리하는 단계;

상기 분리된 제올라이트 결정을 탈이온수 하에서 세척하는 단계; 및

상기 세척된 습한 제올라이트 결정을 건조하는 단계를 포함하는 제올라이트 제조 방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 건조하는 단계는 45 내지 90℃의 온도에서 2 내지 48시간동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 제올라이트 제조 방법.

청구항 12

청구항 10 또는 11의 방법으로 제조된 제올라이트.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 제올라이트 나노입자 합성 방법 및 이에 의해 합성된 제올라이트 나노입자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 제올라이트 수열용액을 교반중인 가열된 수불용성 용매에 첨가한 후 제올라이트 수열용액이 첨가된 수불용성 용매를 교반하면서 유지함으로써 제올라이트 나노입자를 합성하는 방법 및 이에 의해 합성된 제올라이트 나노입자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 제올라이트(zeolite)는 SiO_4 와 AlO_4의 사면체가 기하학적 형태로 결합하여 규칙적인 삼차원적 골격 구조를 갖는 알루미나-실리카의 결정분자체로, 상기 사면체들은 산소를 서로 공유하여 연결되며 골격은 홈(channel)을 갖고 또한 서로 연결된 공동(cavity)을 갖는 특징이 있다. 다른 알루미노규산염 (aluminosilicate)의 결정에 비하여 공동이 크고, 이온교환성이 우수하기 때문에 촉매, 흡착제, 분자체, 이온교환제 등 다양한 용도로 사용되고 있다.

[0003] 제올라이트는 천연에서 산출되는 제올라이트와 합성된 제올라이트가 있는데 순도나 구조적인 제약으로 인하여 천연산 제올라이트의 용도는 특별한 부분에 제한되어 있는 반면 합성 제올라이트의 용도는 더욱 확대되고 있는

실정이다. 합성된 제올라이트가 다양한 용도로 응용되기 위해서는 경제적인 합성방법뿐 아니라 합성된 제올라이트의 결정크기, 분포 및 형태를 임의대로 조절할 수 있어야 하기 때문에 제올라이트의 합성에 관한 많은 특허와 연구결과가 발표된 바 있다.

[0004] 제올라이트는 일반적으로 수열합성(hydrothermal synthesis)에 의해 제조되며, 종래의 수열합성은 제올라이트 원료 물질을 혼합 및 교반(stirring)하여 수열용액(hydrothermal solution)을 제조한 후에 고온 고압에서 안정한 수열용기 내에서 넣고 일정 온도로 가열시켜 수열반응(hydrothermal reaction)을 일으켜서 제올라이트를 합성하였다.

[0005] 이러한 종래의 수열합성에 의하면, 수열용액 내에서 제올라이트 원료 물질이 응집을 일으킴에 따라 균일한 나노 크기의 입자를 가지는 제올라이트를 합성하는 것이 어렵다는 문제점이 있었다.

[0006] 최근 들어 나노 크기의 제올라이트 입자를 합성하기 위하여, 수 마이크로미터(㎛) 내경의 모세관을 포함하는 마이크로칩(microchip)을 갖는 마이크로유체 반응기(microfluidic reactor)를 이용한 나노 크기 제올라이트 입자 합성 방법이 보고되고 있으나, 장치가 복잡하고 또한 반응기 내의 원료 속도가 2-8 ㎕/min으로 낮아서 대량생산에는 문제점이 있다. 제올라이트 제조 분야에서 나노 크기의 입자란, 직경 100㎚ 이하의 입자를 통상적으로 의미한다.

[0007] 특히 제올라이트가 촉매나 흡착제로 이용되는 경우에 입자 크기가 작을수록 반응물과 생성물, 흡착물의 침투속도가 증가하여 촉매나 흡착제의 효율이 높아지고, 제올라이트 분리막을 제조 시에 나노 크기의 제올라이트 입자를 종결정(seed crystal)으로 이용할 경우 매우 균일하고 얇은 두께의 분리층을 형성할 수 있기 때문에, 나노 크기의 입자를 가지는 제올라이트를 합성하는 방법이 필요하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 제올라이트 수열용액을 교반중인 가열된 수불용성 용매에 첨가한 후 제올라이트 수열용액과 수불용성 용매를 지속적으로 교반하면서 유지함으로써 균일한 제올라이트 나노입자 합성 방법을 제공하는데 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 합성방법에 의해 합성된 직경 100nm 이하의 제올라이트 나노입자를 분리하여 제올라이트 제조 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제올라이트 나노입자 합성 방법은, 제올라이트 수열용액 및 수불용성 용매를 준비하는 단계(단계 1); 상기 수불용성 용매를 교반하면서, 상기 수불용성 용매에 상기 제올라이트 수열용액을 첨가하는 단계(단계 2); 및 상기 제올라이트 수열용액이 첨가된 수불용성 용매를 교반하면서 유지하는 결정화 단계(단계 3)를 포함한다.

[0011] 상기 제올라이트 수열용액은 테트라메틸암모늄 실리케이트 수용액(tetramethylammonium silicate solution), 수산화 테트라메틸암모늄 5수화물(tetramethylammonium hydroxide pentahydrate), 수산화나트륨 수용액(sodium hydroxide solution) 및 탈이온수(deionized water)를 혼합한 것일 수 있으며, 또는 알루민산 나트륨 수용액(sodium aluminate solution), 물유리(sodium silicate), 수산화나트륨 및 탈이온수를 혼합한 것일 수 있다. 다만, 이에 한정되지 않고 본 발명이 속하는 기술 분야에서 공지된 제올라이트 제조를 위한 수열용액이라면 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자(이하 '통상의 기술자')가 적절하게 선택할 수 있다.

[0012] 상기 수불용성 용매(water immiscible solvent)는 퍼플루오로 화합물(perfluoro compounds)을 포함하는 용매일 수 있다. 다만, 이에 한정되지 않고 통상의 기술자가 수불용성 용매를 적절하게 선택할 수 있다.

[0013] 상기 단계 1의 수불용성 용매는 사전에 가열된 것일 수 있다. 가열된 수불용성 용매를 사용함으로써 제올라이트 나노입자 합성을 보다 균질하고, 빠르게 할 수 있다.

[0014] 상기 단계 2는 상기 제올라이트 수열용액을 상기 수불용성 용매에 방울 형태로 떨어뜨려 첨가할 수 있고, 드롭퍼(dropper)를 이용할 수 있다. 다만, 드럽퍼를 이용하는 것은 본 발명의 일 실시예에 불과하며, 상기 수열용액을 방울 형태로 수불용성 용매에 떨어뜨릴 수 있는 방법이라면 이를 포함한다.

[0015] 단계 2에 의하면, 제올라이트 수열용액이 교반되고 있는 수불용성 용매에 첨가됨으로써 서로 섞이지 않을 뿐만 아니라, 제올라이트 수열용액과 수불용성 용매의 섞이지 않는 성질(immiscibility) 때문에 수열용액은 매우 작은 방울(droplet)을 형성하게 되므로 제올라이트 수열용액의 방울(droplet) 각각은 수불용성 용매에 의해 서로 분리되어 각각의 방울형태를 유지할 수 있다.

[0016] 또한 수불용성 용매가 계속 교반되고 있는 상태에서 지속적으로 제올라이트 수열용액을 첨가하기 때문에 제올라이트 수열용액의 방울은 서로 응집되지 않는 효과가 있다.

[0017] 상기 단계 3은 50 내지 85℃에서 2 내지 48시간동안 이루어질 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니고 통상의 기술자가 제올라이트 형성에 유리한 상기 온도와 시간을 적절하게 선택할 수 있다.

[0018] 상기 단계 3에 의하면, 제올라이트 수열용액이 첨가된 수불용성 용매를 교반하면서 유지함에 따라 수불용성 용매 내에서 서로 분리된 방울 형태로 존재하는 제올라이트 수열용액이 나노 사이즈 알갱이 형태로 바뀌면서 결정화되어, 나노 크기의 입자를 가지는 제올라이트 나노입자가 합성된다.

[0019] 상기 본 발명의 제올라이트 나노입자 합성방법에 의해 합성된 제올라이트 나노입자는 입자의 직경이 100nm 이하일 수 있다.

[0020] 상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제올라이트 제조 방법은, 상기 제올라이트 나노입자 합성 방법으로 합성된 제올라이트 나노입자를 포함하는 수불용성 용매로부터 제올라이트 결정을 분리하는 단계; 상기 분리된 제올라이트 결정을 탈이온수 하에서 세척하는 단계; 및 상기 세척된 제올라이트 결정을 건조하는 단계를 포함한다. 상기 분리된 제올라이트는 분체형(powder type)일 수 있다.

[0021] 상기 건조하는 단계는 45 내지 90℃에서 2 내지 48시간동안 이루어질 수 있고 더욱 바람직하게는 60℃의 온도에서 24시간 동안 이루어질 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 제올라이트 나노입자 합성 방법 및 이를 통한 제올라이트 제조 방법은, 종래의 제올라이트 수열합성 방법에 의해 형성된 제올라이트 입자에 비해 제올라이트 입자의 크기가 나노 크기로 균일하게 형성될 뿐만 아니라 제올라이트 입자의 형상 및 형태가 균일하고, 높은 결정도를 나타내는 효과가 있다.

[0023] 또한 본 발명의 제올라이트 나노입자 합성 방법 및 이를 통한 제올라이트 제조 방법은, 마이크로 칩(microchip)을 이용하는 마이크로유체 반응기(microfluidic reactor)를 이용한 종래의 나노크기 제올라이트 수열합성 방법에 비하여 대량으로 나노크기 제올라이트를 생산할 수 있으므로 경제성이 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 제올라이트 나노입자 합성 방법을 개략적으로 나타낸 그림이다.

도 2는 실시예 2 내지 11 및 비교예 1 내지 2에 대해 측정된 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 패턴이다.

도 3은 실시예 2 내지 11 및 비교예 1 내지 2에 대해 측정된 SEM 이미지이다.

도 4는 실시예 2 내지 11 및 비교예 1 내지 2의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지이다.

도 5는 실시예 2 내지 11 및 비교예 1 내지 2에 대한 PSD(Particle Size Distribution) 히스토그램이다.

도 6은 실시예 4, 실시예 7 및 실시예 10에 대한 기공 크기 분포(pore size distribution)을 SF(Saito-Foley) 및 HK(Horvath-Kawazoe) 방법으로 분석한 그래프이다.

도 7은 실시예 4와 비교예 1의 (a)투과 전자 현미경(TEM)이미지, (b)고해상도 투과 전자 현미경(HRTEM) 이미지 및 (c)PSD 히스토그램을 비교한 도면이다. (좌측부터 순서대로 (a),(b),(c)를 나타낸다.)

도 8은 실시예 7와 비교예 2의 (a)투과 전자 현미경(TEM)이미지, (b)고해상도 투과 전자 현미경(HRTEM) 이미지 및 (c)PSD 히스토그램을 비교한 도면이다. (좌측부터 순서대로 (a),(b),(c)를 나타낸다.)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하에 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명할 것이다. 다음에서 설명되는 실시예들은 여러 가지 다양한 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의

실시예는 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 기술적 사상을 명확히 전달하기 위하여 제공되는 것이다.

[0026] **실시예 1: 제올라이트 나노입자 합성**

[0027] 도 1은 본 발명의 제올라이트 나노입자를 합성하는 방법을 개략적으로 나타낸 그림이다.

[0028] 단계 1의 제올라이트 수열용액을 제조하기 위하여, 우선 테트라메틸암모늄 실리케이트 수용액(15-20wt%, ≥ 99.99%, Aldrich사), 수산화테트라메틸암모늄 5수화물(98%, Alfa Aesar사), 수산화나트륨 수용액(97%, Junsei Chemical사) 및 탈이온수를 상온에서 혼합하여 제올라이트 전구체 수용액을 제조하였다. 상기 제올라이트 전구체 수용액을 제조한 다음, 1시간 동안 상기 제올라이트 전구체 수용액을 더 혼합한 후, 알루미늄 이소프로프산화물(aluminum isopropoxide, ≥98%, Aldrich사)를 상기 제올라이트 전구체 수용액에 첨가하였다. 상기 알루미늄 이소프로프산화물이 제올라이트 전구체 수용액에 완전히 용해될 때까지 교반하여 투명한 제올라이트 수열용액을 제조하였다. 수열용액을 제조한 후에 상온에서 24 시간 동안 숙성(aging) 단계를 거쳤다.

[0029] 단계 1의 수불용성 용매는 퍼플루오로 화합물을 포함하는 Fluorinert FC-40(Sigma Life Science사, 이하 'FC-40'이라함)를 이용하였고, 50mL의 FC-40을 250mL의 글라스 비커(glass beaker)에 담고, 자력식 가열 교반기(magnetic hot plate stirrer)에 올려 가열하여 가열된 FC-40을 준비하였다.

[0030] 단계 2는 제올라이트 수열용액 및 가열된 FC-40을 준비한 다음, 50mL의 FC-40이 담긴 250mL의 글라스 비커를 지속적으로 자력 교반(magnetic stirring)하면서 대략 34g의 제올라이트 수열용액을 드랍퍼를 이용하여 FC-40이 담긴 글라스 비커에 떨어뜨려 첨가하여 이루어졌다.

[0031] 제올라이트 수열용액을 FC-40이 담긴 글라스 비커에 떨어뜨리면, FC-40과 제올라이트 수열용액은 서로 불용성이고 FC-40이 담긴 글라스 비커를 지속적으로 자력 교반하기 때문에, 첨가된 제올라이트 수열용액은 FC-40내에서 방울(droplet) 형태를 형성하였고, 각각의 제올라이트 수열용액 방울은 서로 응집되지 않고 각각의 형태를 유지하였다.

[0032] 단계 3은, 단계 2후 85℃에서 제올라이트 수열용액이 모두 첨가된 FC-40을 자력 교반하면서 2시간 동안 유지하여 결정화(crystallization)함으로써 제올라이트 나노입자를 합성하였다.

[0033] **실시예 2: LTA-1 제올라이트 제조**

[0034] 상기 실시예 1의 제올라이트 나노입자 합성 후, 차갑게 한 후에 분별 깔대기(separating funnel)을 이용하여 수분을 포함하는 LTA 제올라이트 입방 나노입자를 FC-40으로부터 분리하였다. 분리된 수분을 포함하는 LTA 제올라이트 입방 나노입자는 원심분리(centrifugation)와 초음파 배스(ultrasonic bath)를 이용한 재분산(redistribution)을 적어도 4번 이상 반복 수행하여 세척하였다. 최종적으로 50±2℃의 온도에서 24시간 동안 건조하여 LTA-1 제올라이트를 제조하였다.

[0035] **실시예 3: LTA-2 제올라이트 제조**

[0036] 상기 실시예 1의 결정화 단계에서 85±2℃의 온도에서 4시간 동안 결정화하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1 및 2와 동일한 방법으로 LTA-2 제올라이트를 제조하였다.

[0037] **실시예 4: LTA-3 제올라이트 제조**

[0038] 상기 실시예 1의 결정화 단계에서 85±2℃의 온도에서 5시간 동안 결정화하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1 및 2와 동일한 방법으로 LTA-3 제올라이트를 제조하였다.

[0039] **실시예 5: LTA-4 제올라이트 제조**

[0040] 상기 실시예 1의 숙성 단계에서 25±2℃의 온도에서 4시간 동안 유지하고, 상기 실시예 1의 결정화 단계에서 85±2℃의 온도에서 2시간 동안 결정화하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1 및 2와 동일한 방법으로 LTA-4 제올라이트를 제조하였다.

[0041] **실시예 6: LTA-5 제올라이트 제조**

[0042] 상기 실시예 1의 숙성 단계에서 25±2℃의 온도에서 4시간 동안 유지하고, 상기 실시예 1의 결정화 단계에서 85±2℃의 온도에서 4시간 동안 결정화하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1 및 2와 동일한 방법으로 LTA-5 제올라이트를 제조하였다.

[0043] **실시예 7: LTA-6 제올라이트 제조**

[0044] 상기 실시예 1의 숙성 단계에서 25±2℃의 온도에서 4시간 동안 유지하고, 상기 실시예 1의 결정화 단계에서 85±2℃의 온도에서 5시간 동안 결정화하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1 및 2와 동일한 방법으로 LTA-6 제올라이트를 제조하였다.

[0045] **실시예 8: LTA-7 제올라이트 제조**

[0046] 상기 실시예 1의 숙성 단계에서 25±2℃의 온도에서 4시간 동안 유지하고, 상기 실시예 1의 결정화 단계에서 85±2℃의 온도에서 24시간 동안 결정화하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1 및 2와 동일한 방법으로 LTA-7 제올라이트를 제조하였다.

[0047] **실시예 9: LTA-8 제올라이트 제조**

[0048] 상기 실시예 1의 숙성 단계에서 25±2℃의 온도에서 4시간 동안 유지하고, 상기 실시예 1의 결정화 단계에서 50±2℃의 온도에서 48시간 동안 결정화하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1 및 2와 동일한 방법으로 LTA-8 제올라이트를 제조하였다.

[0049] **실시예 10: LTA-9 제올라이트 제조**

[0050] 상기 실시예 1의 숙성 단계에서 25±2℃의 온도에서 24시간 동안 유지하고, 상기 실시예 1의 결정화 단계에서 85±2℃의 온도에서 24시간 동안 결정화하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1 및 2와 동일한 방법으로 LTA-9 제올라이트를 제조하였다.

[0051] **실시예 11: LTA-10 제올라이트 제조**

[0052] 상기 실시예 1의 숙성 단계에서 25±2℃의 온도에서 24시간 동안 유지하고, 상기 실시예 1의 결정화 단계에서 85±2℃의 온도에서 6시간 동안 결정화하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1 및 2와 동일한 방법으로 LTA-10 제올라이트를 제조하였다.

[0053] **비교예 1: LTA-11 제올라이트 제조**

[0054] 종래의 제올라이트 수열합성 방법에 의해 LTA-11 제올라이트를 제조하였으며, 더욱 구체적으로 제올라이트 수열 용액을 수불용성 용매에 첨가하는 단계 없이 상기 실시예 4의 LTA-3 제올라이트 제조와 동일한 숙성 조건 및 결정화 조건으로 LTA-11 제올라이트를 제조하였다.

[0055] **비교예 2: LTA-12 제올라이트 제조**

[0056] 종래의 제올라이트 수열합성 방법에 의해 LTA-12 제올라이트를 제조하였으며, 더욱 구체적으로 제올라이트 수열 용액을 수불용성 용매에 첨가하는 단계 없이 상기 실시예 7의 LTA-6 제올라이트 제조와 동일한 숙성 조건 및 결정화 조건으로 LTA-11 제올라이트를 제조하였다.

[0057] **실험예 1: 실시예 2 내지 11 및 비교예 1 내지 2의 X선 회절(X-ray diffraction) 패턴 비교**

[0058] 상기 실시예 2 내지 11 및 상기 비교예 1 내지 2에 대해 측정된 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 패턴을 도 2에 나타내었다.

[0059] 도 2에서 보는 바와 같이, 실시예 2 내지 11의 X선 회절 패턴은 높은 상 순도(phase purity) 및 결정도(crystallinity)를 가지는 전형적인 LTA 제올라이트 회절 패턴을 가지는 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 2(LTA-1)의 경우 반응 즉, 결정화 시간이 총 2시간에 불과하지만 높은 결정화도(degree of crystallinity) 및 높은 상 순도를 가지는 것을 알 수 있다.

[0060] 한편, 비교예 1 내지 2 역시 우수한 결정 특성을 가지고 있으나, 대응되는 실시예 4 및 실시예 7의 피크 면적(peak area)을 서로 비교할 때 결정 특성이 실시예 4 및 실시예 7 보다 낮은 것을 알 수 있다.

[0061] **실험예 2: 실시예 2 내지 11 및 비교예 1 내지 2의 SEM 이미지 비교**

[0062] 상기 실시예 2 내지 11 및 상기 비교예 1 내지 2에 대해 측정된 SEM 이미지를 도 3에 나타내었다. (도 3의 도면 배치 순서는 다음과 같다. 맨 위: LTA-1, LTA-2, LTA-3, LTA-4, 중간: LTA-5, LTA-6, LTA-7, LTA-8, 맨 아래: LTA-9, LTA-10, LTA-11, LTA-12).

[0063] 도 3에서 보는 바와 같이, 실시예 2 내지 11은 결정화 시간이 증가되면서 입방 결정의 모서리의 날카로움이 약간 변하였으며, 모든 입방 결정은 크기가 100㎚ 이하의 나노 크기인 것을 알 수 있다. 또한 모든 입방 결정은 유사한 크기 및 모양으로 균일한 형상를 유지하는 것을 알 수 있다.

[0064] 또한 실시예 2 내지 11의 SEM 이미지를 비교할 때, 결정화 온도가 낮고 결정화 시간이 길을수록 보다 작은 나노 크기의 입방 결정이 형성되는 것을 알 수 있다.

[0065] 한편, 비교예 1 내지 2는 실시예 2 내지 11과 비교할 때 입방 결정이 불규칙(irregular) 형상임과 동시에 입방 결정의 크기가 불규칙한 것을 알 수 있다.

[0066] **실험예 3: 실시예 2 내지 11 및 비교예 1 내지 2의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지 비교**

[0067] 상기 실시예 2 내지 11 및 상기 비교예 1 내지 2의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 비교한 그림을 도 4에 나타내었다. (도 4의 도면 배치 순서는 다음과 같다. 맨 위: LTA-1, LTA-2, LTA-3, LTA-4, 중간: LTA-5, LTA-6, LTA-7, LTA-8, 맨 아래: LTA-9, LTA-10, LTA-11, LTA-12)

[0068] 도 4에서 보는 바와 같이, 실시예 2 내지 11는 직경이 100㎚ 이하인 나노 크기의 제올라이트 입자가 형성되었음을 알 수 있을 뿐만 아니라 형상과 크기가 균일하게 형성되었음을 알 수 있다. 특히, 실시예 10이 입방 결정 형상의 완전성을 고려할 때에 가장 높은 결정화를 나타내었다.

[0069] 한편, 비교예 1 내지 2의 경우 제올라이트 입자의 형상과 크기가 불균일하게 형성되었음을 알 수 있다.

[0070] **실험예 4: 실시예 2 내지 11 및 비교예 1 내지 2의 PSD(Particle Size Distribution) 히스토그램 비교**

[0071] 상기 실시예 2 내지 11 및 상기 비교예 1 내지 2에 대한 PSD(Particle Size Distribution) 히스토그램을 도 5에 나타내었다.

[0072] 도 5에서 보는 바와 같이, 실시예 2 내지 11의 분포 곡선의 넓이(width of distribution curve)는 각각 0.096, 0.099, 0.098, 0.094, 0.118, 0.115, 0.104, 0.097, 0.079 및 0.104㎛로 평균 90㎚ 근처로 분포되었음을 알 수 있다.

[0073] 한편, 비교예 1 내지 2의 분포 곡선의 넓이는 각각 0.159 및 0.172㎛로 형성되어 실시예 2 내지 11에 비해 넓게 분포되었음을 알 수 있다.

[0074] **실험예 5: 실시예 4, 실시예 7 및 실시예 10의 SF(Saito-Foley) 및 HK(Horvath-Kawazoe)방법에 의한 기공 크기 분포(pore size distribution) 분석**

[0075] 상기 실시예 4, 실시예 7 및 실시예 10에 대한 기공 크기 분포(pore size distribution)을 SF(Saito-Foley) 및 HK(Horvath-Kawazoe) 방법으로 분석한 그래프를 도 6에 나타내었다.

[0076] 도 6에서 보는 바와 같이, 실시예 4, 실시예 7 및 실시예 10은 입자 크기(particle size)가 균일하게 분포 되었을 뿐만 아니라 기공 크기 역시 균일하게 분포되었음을 알 수 있다.

[0077] 실시예 4, 실시예 7 및 실시예 10의 기공의 직경은 SF방법에 의할 때 0.44㎚로 형성되었으며, HK방법에 의할 때 0.34㎚로 형성되어 제올라이트 입자가 나노 크기로 형성되었음을 알 수 있다.

[0078] **실험예 6: 실시예 4와 비교예 1의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지, 고해상도 투과 전자 현미경(HRTEM) 이미지 및 PSD 히스토그램 비교**

[0079] 상기 실시예 4와 비교예 1의 (a)투과 전자 현미경(TEM)이미지, (b)고해상도 투과 전자 현미경(HRTEM) 이미지 및 (c)PSD 히스토그램을 비교한 그림을 도 7에 나타내었다. (좌측부터 순서대로 (a),(b),(c)를 나타낸다.)

[0080] 실시예 4와 비교예 1은 제올라이트를 제조하는 방법에 있어서 제올라이트 수열용액을 수불용성 용매에 첨가하는 단계의 유무를 제외하고는, 동일한 제올라이트 수열용액, 에이징 조건 및 결정화 조건으로 제올라이트를 형성하였다.

[0081] 도 7의 (a), (b) 및 (C)의 TEM 이미지, HRTEM 이미지 및 PSD 히스토그램에서 보는 바와 같이, 실시예 1의 제올라이트 입자는 그 형상 및 크기가 비교예 1에 비해 균일할 뿐만 아니라 형태가 균일하게 형성되어 높은 결정화도를 가짐을 알 수 있다.

[0082] 특히, 비교예 1의 경우 화살표로 표시된 것과 같이 낮은 결정성을 갖는 구 모양의 입자가 있지만, 실시예 1은 이러한 구 모양의 입자가 발견되지 않음을 알 수 있다.

[0083] **실험예 7: 실시예 7과 비교예 2의 TEM 이미지, HRTEM 이미지 및 PSD 히스토그램 비교**

[0084] 상기 실시예 7와 비교예 2의 (a)투과 전자 현미경(TEM)이미지, (b)고해상도 투과 전자 현미경(HRTEM) 이미지 및 (c)PSD 히스토그램을 비교한 그림을 도 8에 나타내었다. (좌측부터 순서대로 (a),(b),(c)를 나타낸다.)

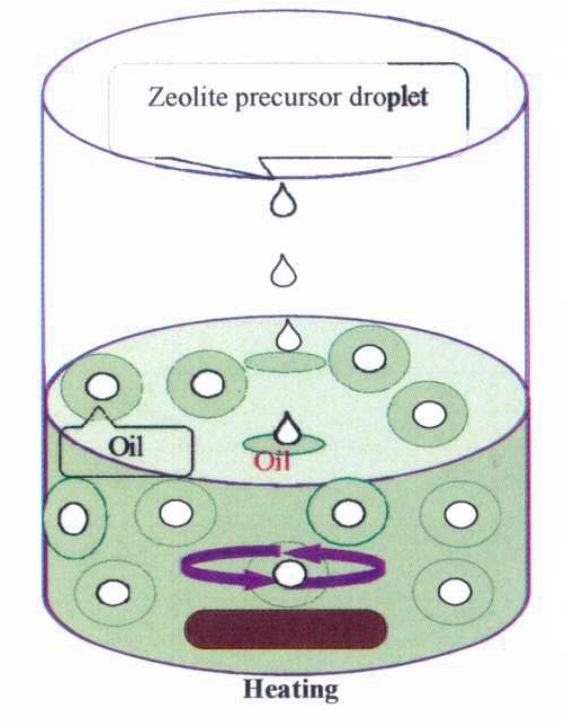
[0085] 실시예 7과 비교예 2는 제올라이트를 제조하는 방법에 있어서 제올라이트 수열용액을 수불용성 용매에 첨가하는 단계의 유무를 제외하고는, 동일한 제올라이트 수열용액, 숙성 조건 및 결정화 조건으로 제올라이트를 형성하였다.

[0086] 도 8의 (a), (b) 및 (C)의 TEM 이미지, HRTEM 이미지 및 PSD 히스토그램에서 보는 바와 같이, 실시예 7의 제올라이트 입자는 그 형상 및 크기가 비교예 2에 비해 균일할 뿐만 아니라 형태가 균일하게 형성되어 높은 결정화도를 가짐을 알 수 있다.

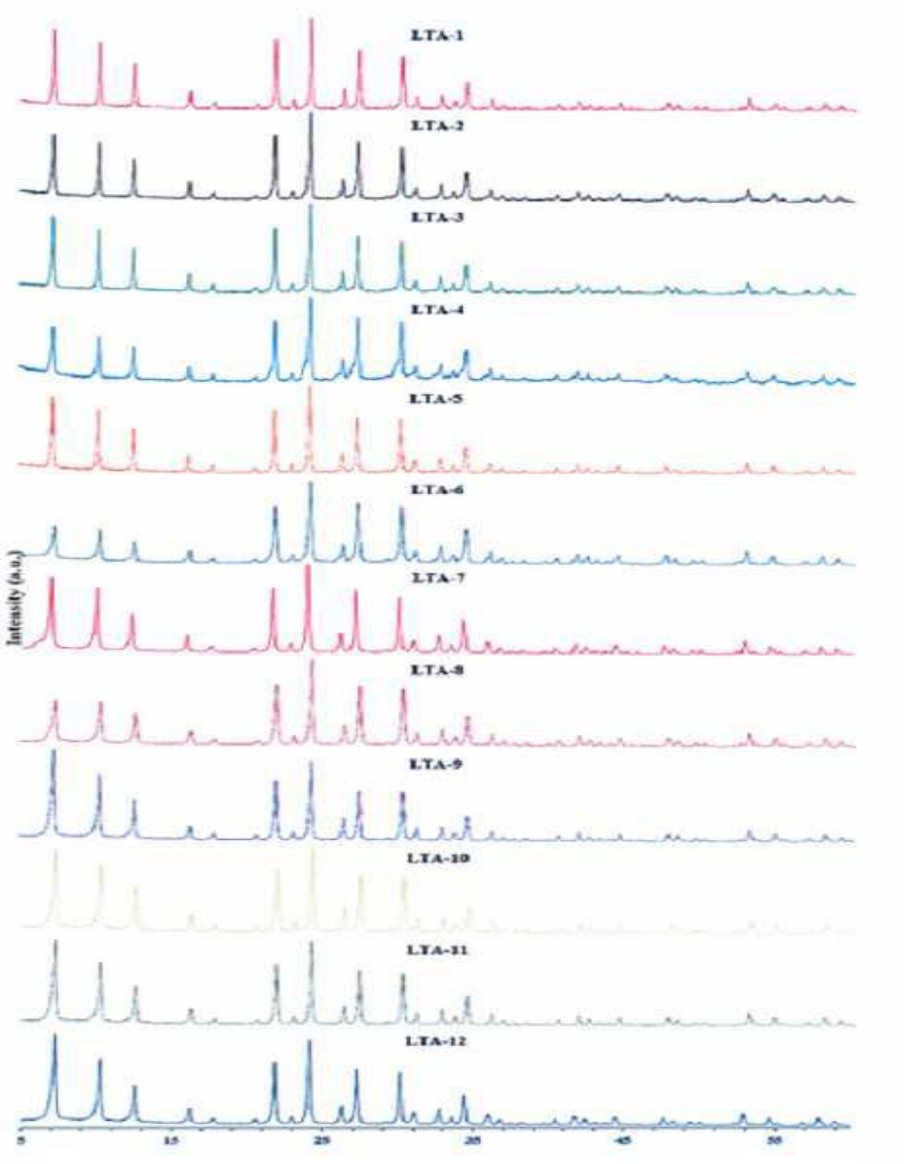
[0087] 특히, 비교예 2의 경우 화살표로 표시된 것과 같이 낮은 결정성을 갖는 구 모양의 입자가 있지만, 실시예 7은 이러한 구 모양의 입자가 발견되지 않음을 알 수 있다.

도면

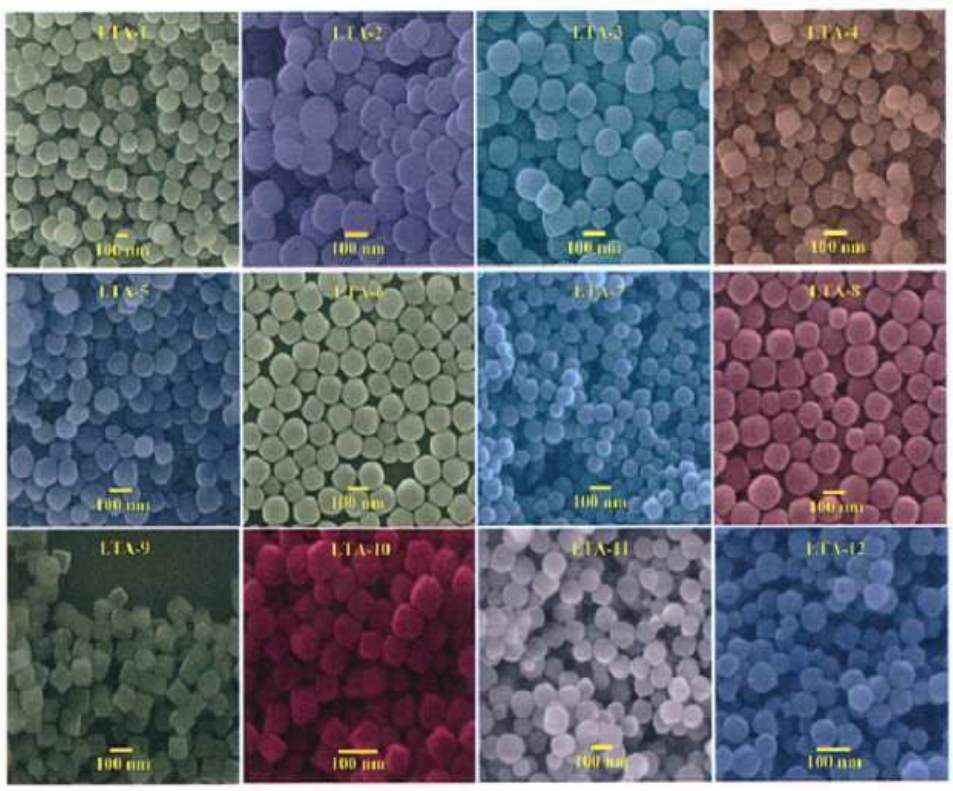
도면1



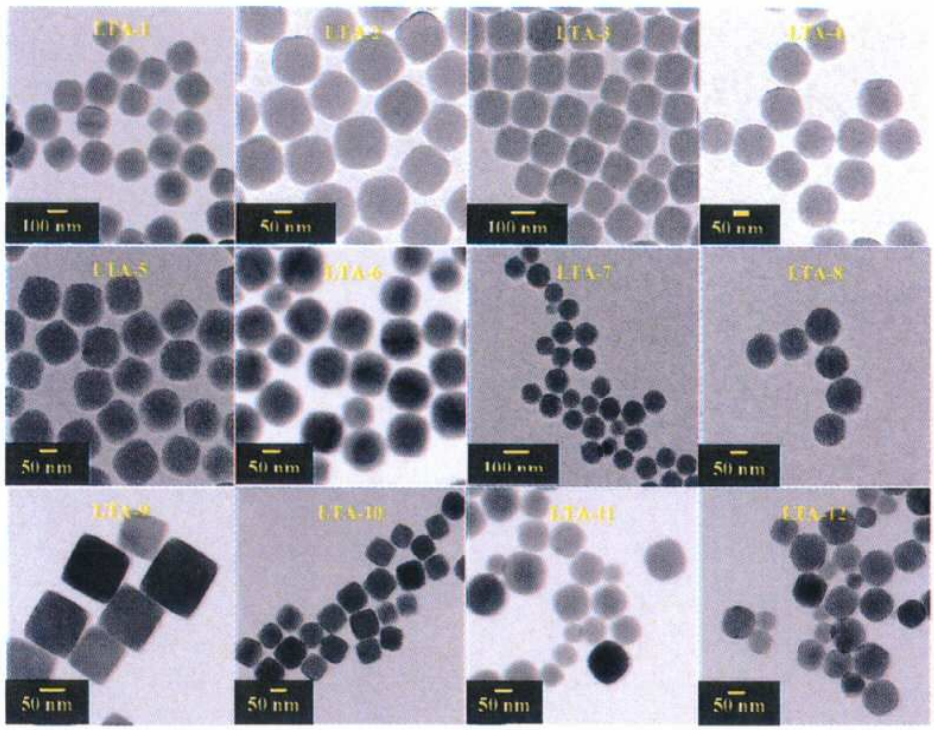
도면2


LTA-1
LTA-2
LTA-3
LTA-4
LTA-5
LTA-6
LTA-7
LTA-8
LTA-9
LTA-10
LTA-11
LTA-12
Intensity (a.u.)
5
15
25
35
45
55

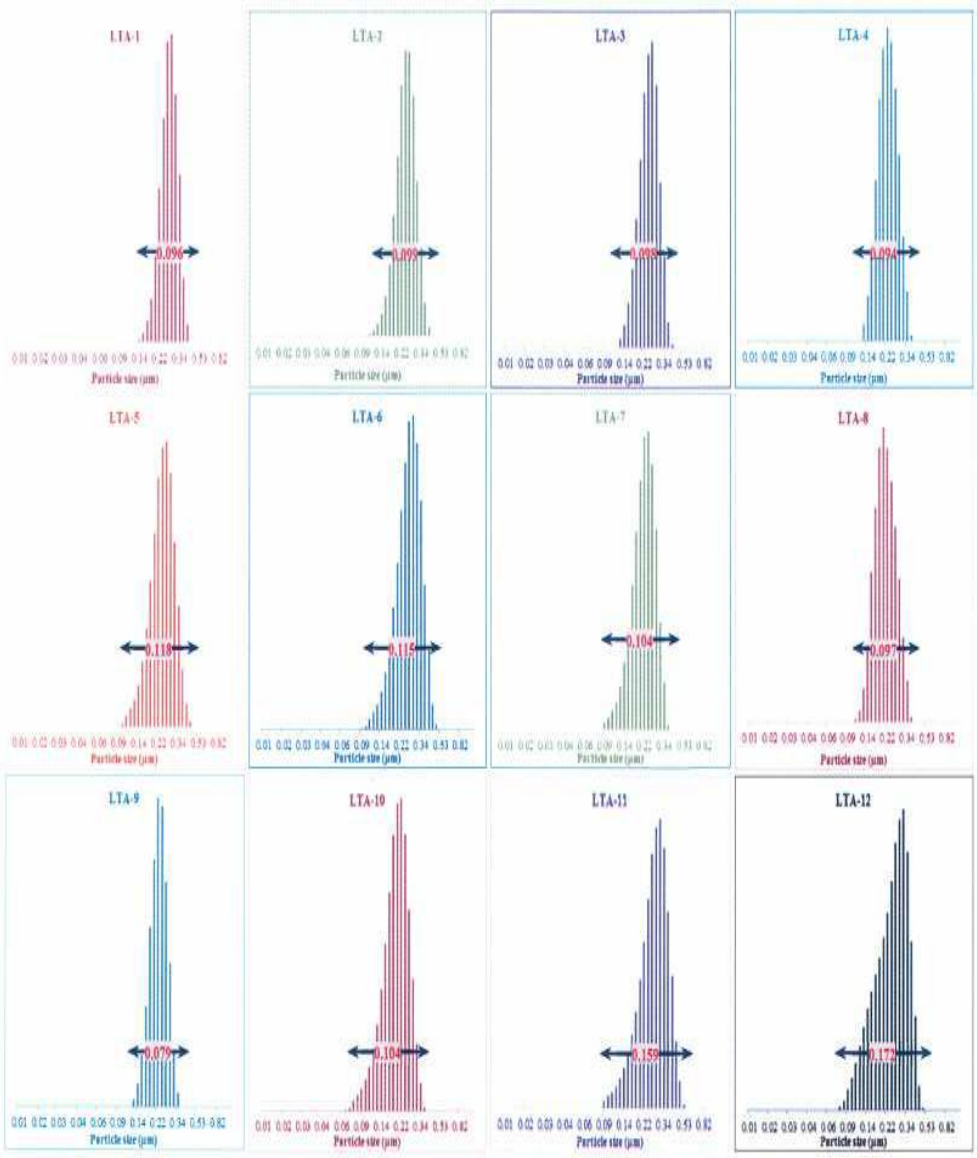
도면3


LTA-1
LTA-2
LTA-3
LTA-4
LTA-5
LTA-6
LTA-7
LTA-8
LTA-9
LTA-10
LTA-11
LTA-12
100 nm

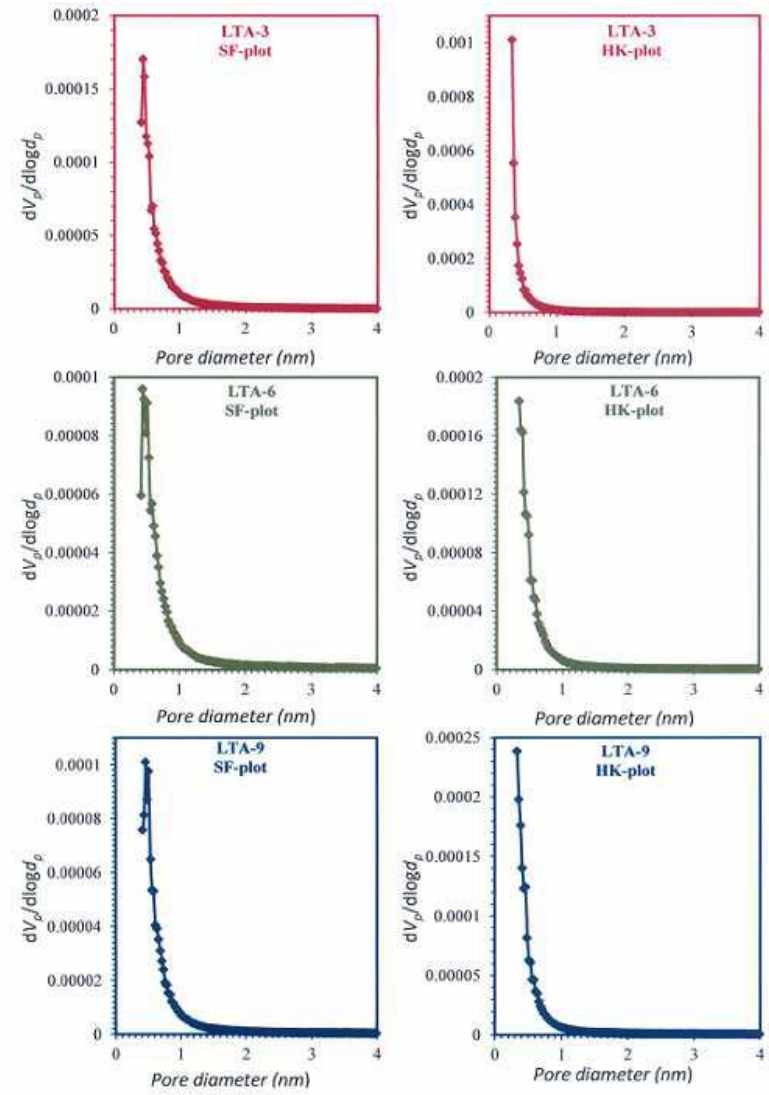
도면4


LTA-1
LTA-2
LTA-3
LTA-4
LTA-5
LTA-6
LTA-7
LTA-8
LTA-9
LTA-10
LTA-11
LTA-12
100 nm
50 nm

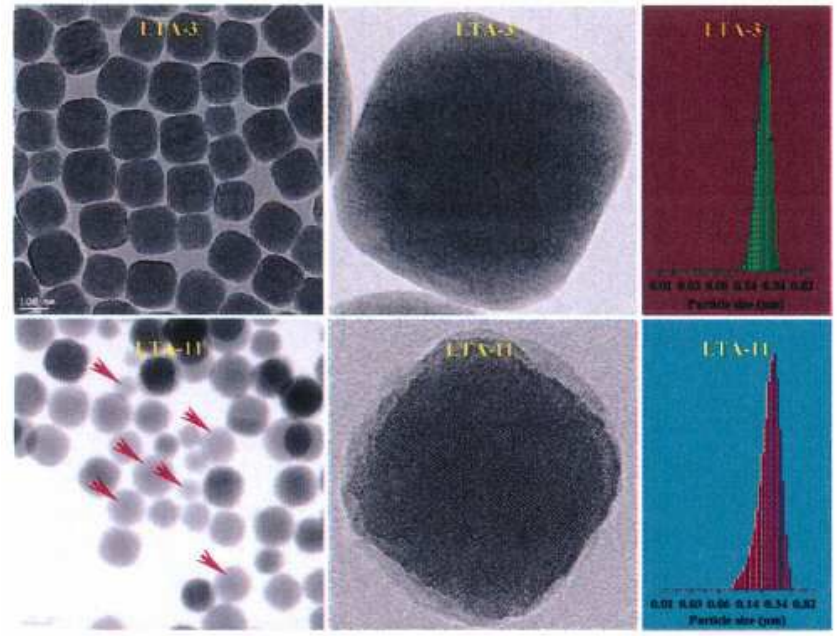
도면5


LTA-1
0.096
LTA-2
0.098
LTA-3
0.093
LTA-4
0.094
LTA-5
0.118
LTA-6
0.115
LTA-7
0.104
LTA-8
0.097
LTA-9
0.079
LTA-10
0.104
LTA-11
0.159
LTA-12
0.172
Particle size (μm)

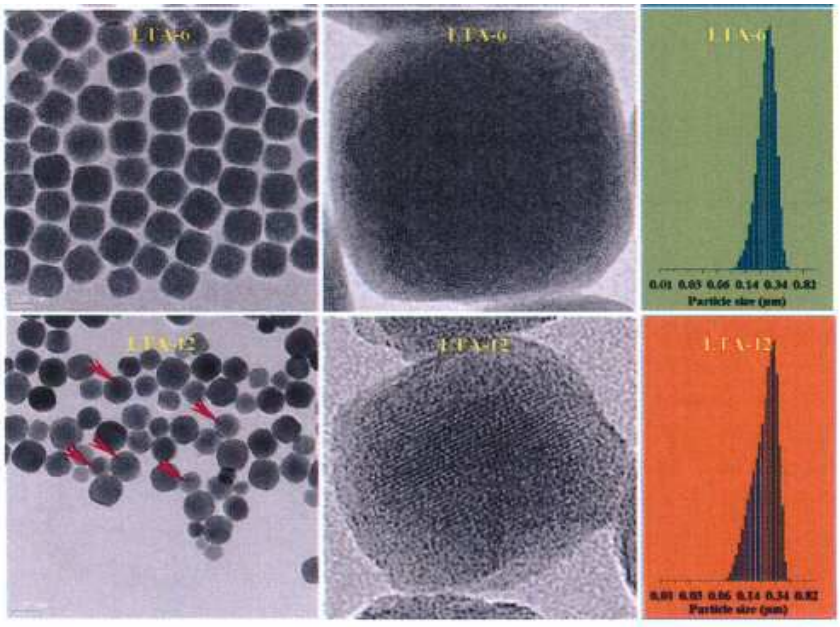
도면6


LTA-3
SF-plot
LTA-3
HK-plot
LTA-6
SF-plot
LTA-6
HK-plot
LTA-9
SF-plot
LTA-9
HK-plot
dVp/dlogdp
Pore diameter (nm)

도면7


LTA-3
LTA-3
LTA-3
LTA-11
LTA-11
LTA-11

도면8


LTA-6
LTA-6
LTA-6
LTA-12
LTA-12
LTA-12