

제올라이트 복합 분리막의 합성 및 특성화(I): ZSM-5계 제올라이트의 합성

현상훈 · 김준학* · 송재권
연세대학교 세라믹공학과
*요업기술원 정밀요업과
(1996년 8월 2일 접수)

Synthesis and Characterization of Zeolite Composite Membranes (I): Synthesis of ZSM-5 Type Zeolites

S. H. Hyun, J. H. Kim and J. K. Song

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

*Fine Ceramics Div., Institute of Ceramic Tech.

(Received August 2, 1996)

요 약

기체 분리용 제올라이트 복합분리막 합성을 위한 ZSM-5계 제올라이트(ZSM-5/실리카라이트)의 합성 조건 및 특성에 대하여 연구하였다. ZSM-5와 실리카라이트 제올라이트는 각각 콜로이드 실리카 졸에 질산 알루미늄, 수산화 나트륨 및 TPABr을 첨가한 졸과 물유리에 물과 TPABr을 첨가한 용액을 150~170°C의 온도 범위의 오토클레이브내에서 수열처리함으로써 합성될 수 있었다. 합성 제올라이트의 결정 구조는 사방정이었으나 500°C에서 소하였을 때에는 단사정으로 전이됨과 동시에 채널 속을 채우고 있던 TPABr이 제거되면서 ZSM-5계 제올라이트의 3차원 채널 형태의 기공 구조가 생성되었다. 하소 제올라이트의 비표면적은 약 360 m²/g이었고 표면은 소수성을 띠었으며 결정 크기는 하소전과 변화 없이 ZSM-5가 0.5~1.0 μm이고 실리카라이트는 8~10 μm 임을 알 수 있었다. 특히, 제올라이트 결정의 형상과 크기는 실리카 공급원과 반응용액/졸의 농도에 따라 매우 민감하게 변화하였다.

ABSTRACT

The synthetic conditions and characteristics of ZSM-5 type zeolites (ZSM-5/silicalite) for the preparation of the zeolite composite membranes for gas separation were investigated. ZSM-5 zeolites could be synthesized by the hydrothermal treatment of the mixture of colloidal silica sol, aluminum nitrate, sodium hydroxide and TPABr at a temperature range of 150~170°C in the autoclave. Silicalites were done from the solution of water glass, water, and TPABr. Their crystalline structures transformed from orthorhombic to monoclinic form and their pore structures of three-dimensional channels were opened as TPABr filling channels was burned off at the calcination temperature of 500°C. The specific surface area of the calcined zeolite was about 360 m²/g and its surface property was hydrophobic. Crystal sizes of ZSM-5 and silicalite were 0.5~1.0 μm and 8~10 μm, respectively, having no change due to the calcination. In particular, the shape and the size of the ZSM-5 type zeolite were sensitively varied with silica sources and concentrations of reaction solutions/sols.

Key words: ZSM-5 type zeolite, Hydrothermal treatment, TPABr template, Hydrophobic, Three-dimensional channel structure

1. 서 론

세라믹 막을 이용한 기체 분리는 일부 실용화되고 있는 유기질 막분리 공정에 비해 고온 및 고부식성 분위기

에서까지도 이용 가능함으로 석탄-기화, 탄화수소 분리 및 배기가스 정화 공정등은 물론 이와 관련해서 청정 에너지원으로 각광 받고 있는 수소의 분리 및 생산 공정과 고온 촉매막반응기 등에 활용될 수 있는 상당한

잠재력을 갖고 있다¹⁾. 그러나 현재 극히 일부나마 활용되고 있는 세라믹막은 기체분리도가 낮은 누순 유동(Knudsen flow)을 이용하고 있기 때문에 효율적인 기체분리를 기대하기 어렵다¹⁻⁴⁾. 세라믹막의 기공 크기를 4~10 Å 범위내에서 조절할 수 있다면 분자체의 체가름(molecular sieving)이나 미세 기공 확산(micropore diffusion) 및 표면 확산(surface diffusion)에 의한 높은 기체 분리 효율을 얻을 수 있는 가능성이 있기 때문에 최근에는 제올라이트-세라믹 복합막의 합성과 기체 분리 응용에 대한 연구가 이루어지고 있다.

ZSM-5계 제올라이트는 대략 6 Å 정도인 기공들이 균일한 채널 구조를 형성하고 있을 뿐만 아니라 대부분의 제올라이트들이 친수성인데 반해 소수성⁵⁻⁷⁾이므로 기체 분리시 수분 흡착에 의한 기체 투과율과 분리 효율의 저하를 방지할 수 있어서 기체분리용 복합막의 제조에 적합할 것으로 평가되고 있다. Zeolite Socony Mobile Number 5라고 불리워지는 ZSM-5 제올라이트는 Argaur와 Landolt⁸⁾에 의해 수열 합성법으로 최초로 제조된 반면에 ZSM-5 제올라이트와 동형체인 실리카라이트(silicalite)는 알루미늄 성분이 존재하지 않는 실리카이트계 제올라이트로써 Grose와 Flanigen⁹⁾이 합성하였다. ZSM-5계 제올라이트 결정 생성시 구조 결정 기능뿐만 아니라 결정 생성후 상전이를 방지하는 구조 안정화제의 기능을 하는 유도체(template)로써 유기 아민 계인 TPABr(tetrapropyl ammonium bromide)이나 TPAOH(tetrapropyl ammonium hydroxide)가 주로 사용되며 하소전 3차원 채널을 채우고 있던 유도체들을 하소하여 제거하여야만 채널 형태의 열린 기공을 갖게 되는 것으로 알려져 있다⁹⁻¹²⁾.

Kokotailio 등^{11,12)}은 ZSM-5계 제올라이트는 지름이 약 6 Å이고 단면이 타원형인 직선 채널과 사인 함수 형태의 채널이 3차원적으로 교차되어 있는 기공구조를 갖고 있으며 이 때 생성되는 공극의 크기는 9 Å이고 하소전후에 기공 구조에 변화가 없음을 규명하였다. 이밖에도 이들 제올라이트의 구조 및 특성 분석¹⁵⁻¹⁷⁾, 제조방법 및 출발 물질의 종류나 조성 변화에 따른 결정의 크기와 형상 제어¹⁸⁻²⁰⁾, 그리고 결정 생성기구 규명^{10,21)}에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다. 그러나 기존의 대부분의 연구는 제올라이트 합성 자체에 대한 연구일 뿐만 아니라 합성된 ZSM-5계 제올라이트의 결정 크기도 다공성 세라믹 담체의 기공 크기 보다 크기 때문에 담체의 기공속에서 결정화가 이루어지기 어렵다. 또한 반응 용액의 형상이 주로 겔이기 때문에 균일한 결정층 형성을 위한 코팅 용으로 부적합하여 졸-겔 코팅법에 의한 기체 분리용

세라믹 복합막의 제조에는 많은 문제점을 갖고 있다. 따라서 졸-겔 코팅 후 수열 합성법으로 다공성 담체의 표면과 기공 내부에 균일한 ZSM-5계 제올라이트 결정층을 형성시키기에 적합한 혼합졸의 제조와 결정 크기 제어에 대한 연구가 이루어져야 할 것이다.

본 연구는 높은 기체 분리 효율을 갖는 ZSM-5계 제올라이트 복합 분리막을 개발하기 위한 일차적인 연구로서 복합 분리막 제조에 적합한 ZSM-5계 제올라이트 합성에 있어서 반응 혼합물의 조성과 수열 합성 조건을 최적화함과 동시에 ZSM-5계 제올라이트의 결정 및 기공 구조, 형상 그리고 미세구조 및 표면 특성등이 연구되었다.

2. 실험방법

2.1. 실리카 혼합졸/용액 제조

ZSM-5계 제올라이트의 합성과 특성 분석에 대한 전제적인 공정도가 Fig. 1에 주어져 있으며 각 공정에 대한 세부적인 실험 방법은 아래에 기술한 바와 같다.

ZSM-5 제올라이트의 주성분인 실리카 공급원으로는 본 연구실에서 제조한²²⁾ 콜로이드 실리카 졸을 사용하였으며 대략적인 제조 방법은 다음과 같다. TEOS(98%, Fluka) 일정량을 2차 증류수를 이용한 고평도 암모니아 수용액에 첨가하여 1시간 정도 격렬하게 교반 시켜 TEOS와 물의 계면에서 가수 분해 반응이 완결되도록 한 다음 투석막(molecular weight cutoff 3500, Spectrum Medical Industries)을 이용하여 투석한 후 가열(약 80°C)에 의한 용매 교환법으로 잔존 알콜을 제거함으로써 pH가 8.0 정도인 콜로이드 실리카 졸을 제조할 수 있었다. ZSM-5 제올라이트의 구성 성분인 알루미늄 성분과 무기 양이온 공급원으로는 각각 질산 알루미늄(98%, Junsei Chemical)과 수산화나트륨(95%, Tedia Co.)을 그리고 ZSM-5계 제올라이트 결정 생성의 유도체로는 TPABr(98%, Aldrich Co.)을 사용하였다.

수열 처리법으로 ZSM-5 제올라이트 합성을 위한 출발 실리카 졸 혼합 용액(이하 혼합졸로 명기)의 제조는²⁰⁾ 실리카 졸에 수산화나트륨과 질산 알루미늄을 완전히 용해시킨후 TPABr을 혼합하는 방법(MM-1법) 그리고 수산화나트륨과 질산 알루미늄 용액에 실리카 졸과 TPABr을 차례로 혼합(MM-2법)하는 두가지 방법에 의하였다. 혼합졸의 조성(산화물 기준)은 1.3Na₂O·10SiO₂·0.1Al₂O₃·(500~1400)H₂O·0.6(TPA)₂O 정도 범위로서 혼합졸의 농도가 SiO₂ 고형분 기준으로 0.4~1.0 mole/l가 되도록 초기 실리카 졸의 농도를 조절하였으며 완전 혼

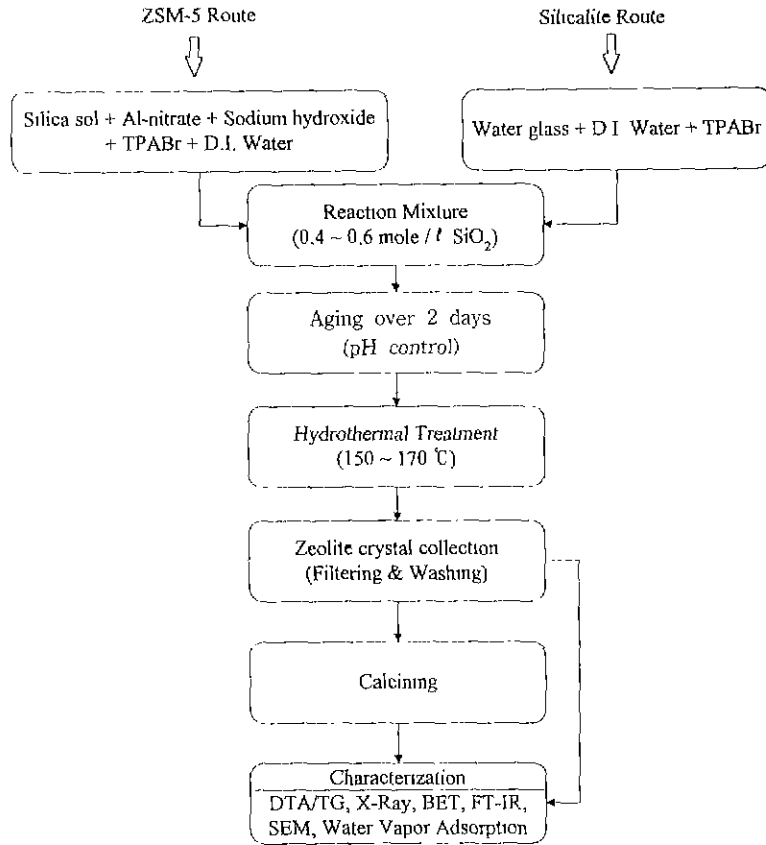


Fig. 1. Overall experimental flowchart.

합 후(2시간 강력 교반) 상온에서 일정 기간 동안 숙성시킨 다음 수열 처리용 혼합졸로 사용하였다. 혼합졸의 안정성은 장시간 방치하였을 때 겔화 유무에 의하여 판단하였으며 졸의 pH 측정은 691 pH Meter(Metrohm, Switzerland)에 의하였다.

ZSM-5계 제올라이트 중 알루미늄 성분이 존재하지 않는 실리카라이트의 제조시에는 조성이 $10\text{SiO}_2 \cdot 3.1\text{Na}_2\text{O} \cdot 70.8\text{H}_2\text{O}$ 인 물유리(sodium silicate solution : Duckyusan Chemicals Phalmaccutical Co.)를 실리카와 무기양이온의 공급원으로 그리고 ZSM-5 합성시와 마찬가지로 TPABr을 유도제로 사용하였다. 실리카라이트 합성을 위한 수열 처리용 출발 용액은 물유리에 증류수를 첨가하여 농도를 조절한 다음 TPABr 용액과 혼합하여 조성 범위 $3.1\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot (880 \sim 1230)\text{H}_2\text{O} \cdot 0.6(\text{TPA})_2\text{O}$ 정도이며 용액의 농도가 SiO_2 고형분 기준으로 $0.45 \sim 0.6 \text{ mole/l}$ 가 되도록 하여 사용하였다.

2.2. 제올라이트의 수열 합성

ZSM-5 제올라이트 합성은 오토클레이브 타입의 압력 용기내(120 ml)에 수열 처리용 혼합 졸을 전체 용기 부피의 3분의 1 이상 넣고 $150 \sim 170^\circ\text{C}$ 의 범위와 가압(자연 발생적인 압력)하에서 12~48시간 수열처리하는 방법에 의하였다. 수열 처리후 생성된 결정을 증류수로 세척하고 80°C 의 항온 장치에서 24시간동안 건조한 후 TPABr을 제거하여 3차원 채널을 형성시키기 위하여 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 특정 온도까지 승온시킨 후 일정시간 동안 하소하였다. 실리카라이트 합성을 위해서는 출발 혼합 용액을 170°C 에서 6시간 동안 수열 처리 하였으며 그 이외의 모든 과정은 ZSM-5 합성과 동일하게 하였다.

합성 ZSM-5 제올라이트와 실리카라이트의 결정화 정도와 하소전후의 결정 구조의 변화를 규명하기 위하여 XRD(PW1720, Philips) 분석을 실시하였으며 또한 KBr 법에 의한 FT-IR(FT-IR 300E, Jas. Co.)을 이용하여 제올라이트의 결정화도와 구성성분들의 결합 상태 및 구조 등을 분석하였다. 결정의 크기와 형상은 SEM(S2700, Hitachi)을 이용하여 관찰하였으며 DTA/TG(TGDT92, Se-

taram)를 이용하여 유도체로 사용된 TPABr이 제거되는 온도를 측정하여 하소온도를 결정하였다. 제올라이트의 비표면적 측정은 BET(Gemini 2375, Micromeritics)에 의하였으며 제올라이트의 표면 소수-친수 특성을 규명하기 위하여 합성 제올라이트와 비교 물질로 사용한 친수성 molecular sieve 5A(Yakuri Pure Chemicals Co.) 시료들을 300°C에서 충분히 건조한 후 30°C 온도와 35%의 상대습도를 갖는 항온항습기(Model SW-025, Sam Woo, Korea) 내에서 수분 흡착량을 측정하였다. 끝으로 합성 ZSM-5와 실리카라이트의 합성 공정 조건 및 특성 분석 결과를 토대로 제올라이트 복합 분리막 제조를 위한 ZSM-5계 제올라이트들의 적합성 여부를 비교 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZSM-5계 제올라이트 합성

ZSM-5 수열 합성공정에서는 물론 차후 졸-겔 코팅법에 의한 복합 분리막의 제조에 있어서 출발 혼합졸의 안정성이 매우 중요시 되므로 우선 실리카 농도에 따른 ZSM-5 혼합 졸의 안정성을 평가하였다. 혼합졸 제조시 실리카 졸에 나머지 성분들을 첨가하는 혼합법(MM-1법)으로 제조한 졸은 실리카졸의 농도가 0.4 mole/l에서 0.6 mole/l로 증가할수록 무색에서 푸른색으로 변화하나 모두 투명하고 안정한 졸임을 알 수 있었다. 또한 수산화 나트륨과 질산 알루미늄 용액에 실리카졸을 첨가하는 혼합법(MM-2법)으로 제조한 졸도 실리카 농도가 0.6 mole/l 이하에서는 무색 투명한 졸을 얻을 수 있었지만 실리카졸의 농도가 0.6 mole/l 이상인 경우에는 혼합법에 상관없이 점도가 높은 겔이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 실리카의 농도가 0.6 mole/l 이상인 혼합졸은 복합 분리막 제조시 졸-겔 코팅용 졸로 부적합하기 때문에 본 연구에서는 실리카의 농도를 0.6 mole/l 이하로 제한하였다. 실리카의 농도가 0.6 mole/l 이하인 경우에는 혼합 방법이 졸의 안정성에는 영향을 미치지 않으나 다음의 3.4. 절에서 설명한 바와 같이 합성된 결정의 크기와 형상을 좌우하는 중요한 인자로 작용한다.

MM-2법으로 제조한 혼합 졸의 숙성(aging)시간에 따른 pH 변화를 측정한 결과가 Fig.2에 주어져 있다. 혼합졸의 pH는 합성 당시의 13.5 정도에서 숙성시간에 따라 초기 2일까지는 pH가 11.3까지 낮아지고 있으나 그 이후에는 더 이상 숙성시간에 따른 pH의 변화는 일어나지 않고 있다. 일반적으로 강알카리성에서는 알루미늄-실리카이트는 축합된 형태가 우세한 반면에 알카리

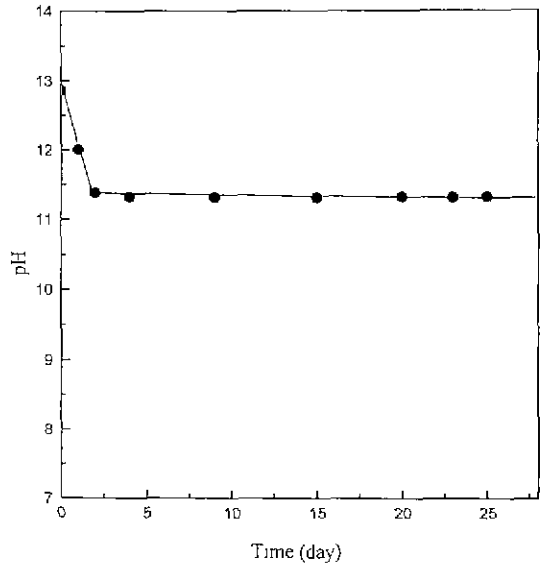


Fig. 2. pH variations of the SiO₂ sol mixture for synthesizing ZSM-5 zeolites with time.

도가 떨어질수록 depolymerization 되는 경향^{10,21)}을 보이므로 출발졸의 입자 크기가 큰 강알카리성 졸 보다는 가급적 낮은 pH를 갖는 미세 입자 졸을 수열합성하는 것이 다음의 3.4. 절에서 설명한 바와 같이 제올라이트 복합 분리막 제조에 적합한 미세한 크기의 제올라이트 결정을 합성할 수가 있다. 그러나 본 실험에서 제조한 혼합졸은 pH가 10 이하에서는 불안정하기 때문에 출발 혼합졸을 Fig.2에서와 같이 숙성하여 pH가 11.3인 졸을 수열합성에 사용하였다.

Table 1은 출발 혼합졸의 혼합 방법, 졸의 농도, 수열 처리 온도 및 시간에 따른 ZSM-5 제올라이트 결정의 합성 여부를 관찰한 결과이다. 혼합졸내에 실리카 농도가 0.6M 정도로 높은 경우에는 혼합 방법에 관계없이 본 실험의 모든 수열 처리 온도 범위(150~170°C)와 시간(12~48 h) 내에서 ZSM-5 결정이 생성됨을 알 수 있다. 반면에 0.4M인 혼합졸을 사용하였을 때에는 150°C에서 48시간 수열 처리하여도 결정이 석출되지 않고 최소한 160°C 이상에서 수열 처리해야만 결정화가 이루어졌다.

실리카라이트 합성을 위한 반응 용액은 실리카의 농도에 관계 없이 초기에 증류수로 희석한 불유리와 TPABr 용액을 혼합하는 즉시 우유빛을 띄면서 높은 점도를 갖는 용액으로 변화되었으며 이들 용액을 170°C에서 6시간 동안 수열 처리하였을 때 실리카의 농도(0.45~0.6 mole/l)에 관계없이 실리카라이트 결정이 합성되었다. 그러나 실리카라이트 제조용 반응 용액의 점도가 높기

Table 1. Synthetic Conditions of ZSM-5 Zeolite Crystals.

Mixing method	Hydrothermal treatment conditions		Crystallization results	
			Conc. of starting sol mixtures	
	Temperature (°C)	Time (h)	0.4 mole/l SiO ₂	0.6 mole/l SiO ₂
MM-1	170	12	○	○
		24	○	○
	160	24	○	○
		48	○	○
150	24	×	○	
	48	×	○	
MM-2	170	12	○	○
		24	○	○
	160	24	○	○
		48	○	○
	150	24	×	○
		48	×	○

○: Crystallized, ×: Non-crystallized

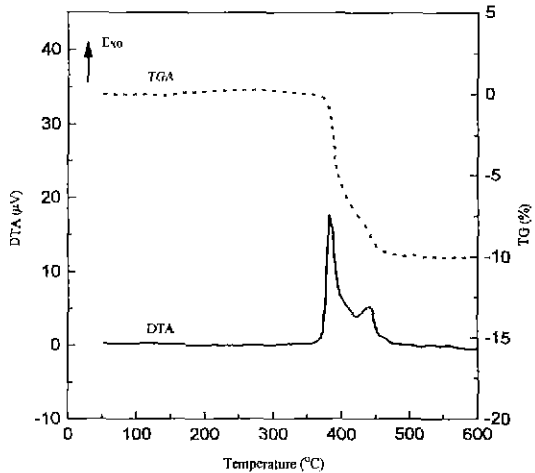


Fig. 3. DTA/TG curves for ZSM-5 crystals as synthesized.

때문에 ZSM-5계 제올라이트 분체 합성에는 적합하나 본 연구의 최종 목표인 졸-겔 코팅 공정을 이용한 복합 분리막 제조에는 부적절하다고 할 수 있다.

Table 2. Specific Surface Area and Water Adsorption of Zeolites

Zeolite type	Surface area (m ² /g)	Total pore volume (cc/g)	Water adsorption (wt%)
ZSM-5	360	0.1981	3
Silicalite	355	0.1923	3
5A molecular sieve*	300	0.1896	13

*Commercial 5A molecular sieve pellets (Yakuri pure chemicals Co.)

3.2. 열적 및 표면 특성

ZSM-5계 제올라이트의 채널을 채우고 있는 유도체인 TPABr이 제거되는 온도를 결정하기 위해 합성 ZSM-5 제올라이트 결정에 대한 열분석 결과가 Fig. 3에 주어졌다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 370°C와 420°C 부근의 무게감량이 일어남과 동시에 발열 피크가 존재하는 것은 이 온도 범위에서 TPABr과 유기물들이 산화되어 제거되는데 기인한다고 볼 수 있다. 따라서 본 실험에서는 TPABr을 완전히 제거하기 위하여 하소 온도와 시간을 각각 500°C와 12시간으로 정하였다. 또한 일반적으로 열분석 데이터에서 볼 수 있는 흡착 수분에 의한 100~120°C 온도 범위에서의 흡열 피크와 TG 상에서의 무게감량이 전혀 관찰되지 않는 것으로 봐서 ZSM-5 제올라이트의 표면 특성이 소수성임을 예측할 수 있었다. 이를 증명하기 위해 ZSM-5계 제올라이트와 친수성 molecular sieve 5A의 비표면적과 수분 흡착량을 측정된 결과가 Table 2에 주어졌다. ZSM-5계 제올라이트의 비표면적은 약 360 m²/g 정도으로써 친수성 molecular sieve 5A의 비표면적 300 m²/g보다 큰 반면에 ZSM-5나 실리카라이트의 수분 흡착량은 3 wt%로써 molecular sieve 5A의 13 wt%에 비해 훨씬 작기 때문에 ZSM-5계 제올라이트의 표면은 소수성을 띠고 있음을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 제올라이트 복합 분리막을 기체 분리용으로 사용할 때 기체중의 수분 흡착에 의한 기체 분리 효율 및 투과율 저하를 방지하기 위해서는 소수성을 갖는 ZSM-5계 제올라이트막이 적합하다고 할 수 있다.

3.3. 결정 구조

Fig. 4는 500°C에서 하소한 ZSM-5계 제올라이트 결정과 하소전 결정의 XRD 분석 결과로써 ZSM-5나 실리

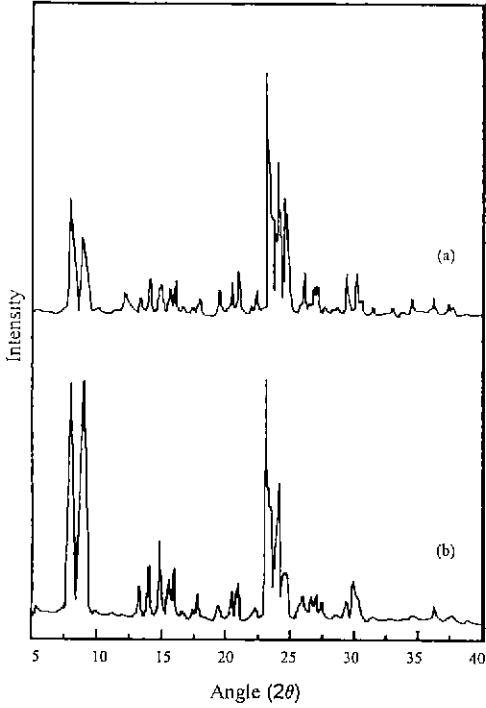


Fig. 4. XRD Patterns of ZSM-5 silicalite zeolite: (a) non-calcined and (b) calcined at 500°C.

카라이트에 대해서 모두 동일하였다. 하소전과 하소후에 ZSM-5계 제올라이트의 특성 피크인 $2\theta = 23.2^\circ$, 7.9° , 8.7° 에서 강한 회절 피크가 나타나는 것으로부터 ZSM-5계 제올라이트 결정이 잘 합성되고 있음을 알 수 있다. Fig. 4(b)는 하소전 채널 속에 존재했던 TPABr 유도체를 500°C에서 하소하여 제거하게 되면 $2\theta = 7.9^\circ$ 와 8.7° 에서의 회절 강도가 약한 피크들이 $2\theta = 23.2^\circ$ 에서의 주피크만큼 강도가 증가할 뿐만 아니라 $2\theta = 23.2^\circ$ 근방의 triplet이 doublet으로 변화되고 있음을 보여주고 있다. Wu 등¹⁰⁾이 보고한 바와 같이 낮은 2θ 에서의 피크 강도 증가와 triplet이 doublet로 변화되는 현상은 합성 ZSM-5계 제올라이트의 결정 격자가 하소전 사방정에서 하소후 단사정으로 변화되고 있음을 입증해 주고 있다.

ZSM-5 제올라이트의 결정화도와 채널 형태의 기공 구조를 해석하기 위한 FT-IR 분석 결과가 Fig. 5에 주어지고 있으며 실리카라이트에 대한 결과도 거의 Fig. 5와 유사하였다. Fig. 5에서 파수(wave number) 1100, 700~800 그리고 450 cm^{-1} 에서의 흡수 밴드들은 TO_4 (T=Si, Al) 사면체의 결합 진동에 의한 것인데 Si와 Al의 분자량 차이가 거의 없이 비슷하므로 밴드의 분리(split)현상이 나타나지 않는다. 특히 500과 1220 cm^{-1} 에서의 흡수 밴

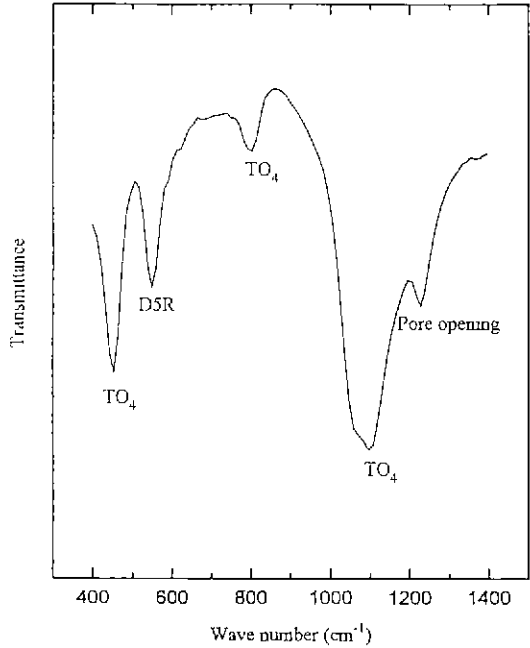


Fig. 5. FT-IR spectrum of ZSM-5 zeolite determined by the KBr pellet method.

드들은 ZSM-5 제올라이트의 특성 흡수 밴드로써 3차원 채널형태의 기공구조를 갖는 ZSM-5 제올라이트 결정이 생성되었음을 확인할 수 있었으며 이러한 결과는 Coudrier¹⁰⁾등과 일치하였다. 파수 550 cm^{-1} 에서의 흡수 밴드는 TO_4 사면체들이 결합되어 형성되는 D5R(double 5 ring)의 존재를 의미하며 파수 1220 cm^{-1} 에서의 흡수 밴드는 2 회전축(two-fold axis) 주변에 D5R이 4개 연결된 사슬 구조가 존재한다는 것을 의미한다. 따라서 이러한 FT-IR 분석 결과로부터 3차원 채널 형태의 기공구조를 갖는 ZSM-5 제올라이트 결정이 생성되었음을 재확인할 수 있었다. 또한 파수 450과 550 cm^{-1} 에서의 흡수 밴드의 광학밀도(optical density) 비가 0.78 정도 인데 이는 Coudrier¹⁰⁾등이 제시한 바와 같이 완전한 결정화가 이루어졌을 때 광학 밀도의 비가 0.8 임을 감안할 때 본 실험실에서 합성한 제올라이트는 거의 100% 결정화가 이루어지고 있음을 말해 준다.

3.4. 미세 구조 특성

합성 실리카라이트와 ZSM-5 제올라이트 결정을 SEM으로 관찰한 결과가 Fig. 6과 7에 주어지고 있다. Fig. 6은 동일한 $\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ 의 비(1 : 88) 즉 0.6 mole/l의 실리카 농도를 갖는 출발 혼합 졸/용액을 이용하여 합성한 실리카라이트의 하소 전후와 MM-1법으로 혼합한 졸을

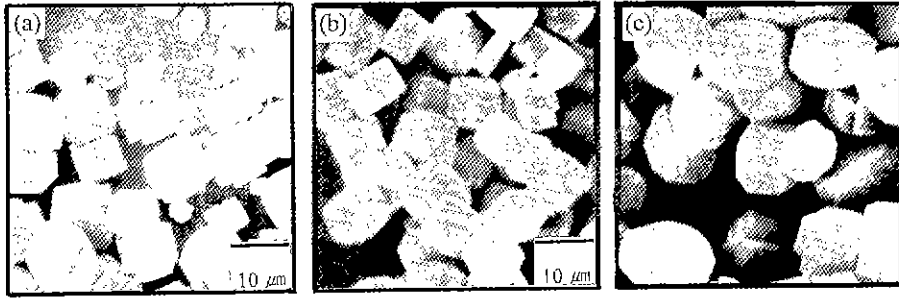


Fig. 6. SEM micrographs of ZSM-5 type zeolite synthesized by hydrothermally treating the reaction mixture with the mole ratio of $\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:88$ at 170°C : (a) non-calcined silicalite (hydrothermally treated for 6 h), (b) calcined silicalite (hydrothermally treated for 6 h), and (c) calcined ZSM-5 (hydrothermally treated for 18 h, reaction mixture prepared by MM-1).

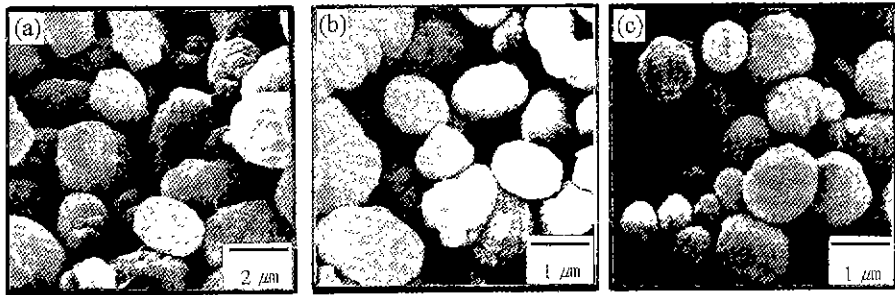


Fig. 7. SEM micrographs of ZSM-5 zeolite synthesized by hydrothermally treating the SiO_2 sol mixture at 160°C for 24 h, followed by calcining at 500°C : (a) SiO_2 sol mixture prepared by MM-1 ($\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:88$), (b) by MM-2 ($\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:88$), and (c) by MM-2 ($\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:140$).

수열 처리하여 합성한 ZSM-5 제올라이트의 하소후의 SEM 사진들이다. 수열처리 온도는 170°C 이며 합성시간은 실리카라이트와 ZSM-5 제올라이트의 경우 각각 6시간과 18시간이었다. ZSM-5 제올라이트 결정의 크기는 약 $3\mu\text{m}$ 로써 $8\sim 10\mu\text{m}$ 인 실리카라이트 결정보다 훨씬 작고 두 타입 모두 판상 입자임을 알 수 있다. 동일 온도에서 ZSM-5 제올라이트 합성시간이 실리카라이트 합성시간보다 길었음에도 불구하고 합성시간이 길수록 결정이 성장한다는 조핵 성장기구와는 반대 현상을 보이는 것은 실리카원으로 사용된 물질이 서로 다른데 기인된다고 할 수 있다. 이는 실리카 공급원으로 콜로이드알 졸을 사용하는 경우가 물유리를 사용했을 경우보다 결정의 크기가 작다는 문헌상의 보고와도 일치하였다^{16,17}. Fig. 4의 XRD 분석 결과에서 언급한 바와 같이 하소 전후의 결정격자는 변화하지만 Fig. 6(a)와 (b)에서처럼 하소에 따른 전체적인 형상이나 크기의 변화는 관찰할 수 없었다.

Fig. 7의 (a)와 (b)는 Fig. 6의 (c)와 동일한 조성의 혼합

졸을 혼합방법을 달리하여 제조한 후 160°C 에서 24시간 수열합성한 ZSM-5 결정들에 대한 SEM 사진들이다. Fig. 6(b)의 MM-2법으로 제조한 혼합 졸로부터 합성한 결정의 크기는 약 $0.9\sim 1.5\mu\text{m}$ 정도로 Fig. 6(a)의 MM-1법에 의한 혼합졸로부터 합성한 결정 크기(대략 $3\mu\text{m}$)에 비해 훨씬 작음을 알 수 있다. 또한 MM-2법으로 제조한 결정이 구형인 반면에 MM-1법으로 제조한 결정은 판상이었는데 이에 대한 정확한 원인은 현재로서는 불분명한 상태이다. Fig. 7의(c)는 $\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}$ 의 비가 1:140인 혼합 졸(0.4 mole/l SiO_2)을 MM-2법으로 제조한 후 160°C 에서 24시간 수열합성한 결정으로써 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 정도의 미세한 구형입자들이 생성되었다. 수열 처리법으로 합성한 ZSM-5 제올라이트 입자 크기는 수열 처리 온도가 낮고 시간이 짧을수록 그리고 혼합졸의 농도가 낮을수록 작아지며 또한 결정의 형상(구형/판상)은 초기 반응 혼합졸의 혼합 방법에 따라 변화하였다.

이상의 결과로부터 기체 분리용 복합막의 제조를 위해서는 졸-겔 코팅의 용이성이나 결정 크기 및 형상을

REFERENCES

고려할 때 실리카라이트에 비해 ZSM-5 제올라이트가 보다 적합한 것으로 평가되었다.

4. 결 론

기체 분리용 제올라이트 복합 분리막 합성을 위한 ZSM-5계 제올라이트 중 실리카라이트(silicalite)와 ZSM-5의 합성 및 특성에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 실리카 성분 공급원으로 팔로이달 실리카 졸(ZSM-5 합성시)이나 물유리(실리카라이트 합성시)를 그리고 유도체로 TPABr을 사용하여 제조한 반응 혼합물을 150~170°C의 온도 범위에서 수열처리함으로써 판상 또는 구형의 ZSM-5 제올라이트와 관상의 실리카라이트(입자 크기 8~10 μm)를 합성할 수 있었다. 또한 수열 처리 합성시 제올라이트의 결정화도는 거의 100%이었다.

2. 합성 ZSM-5계 제올라이트는 3차원 채널 형태의 기공구조를 갖고 있으며 결정 격자는 사방정이었으나 하소하여 TPABr을 제거하면 단사정으로 변화되었다.

3. ZSM-5계 제올라이트의 비표면적과 수분 흡착량은 각각 360 m²/g과 3 wt% 정도이었으며 포텐은 소수성을 띠고 있음을 알 수 있었다.

4. 합성 ZSM-5 제올라이트 입자 크기는 수열 처리 온도가 낮고 시간이 짧을수록 그리고 특히 출발 반응 혼합물중의 실리카 농도가 낮을수록 작아지며 입자 형상은 반응 혼합물의 혼합 순서에 따라 구형/판상으로 변화하였다. 수산화나트륨과 질산 알루미늄 용액에 실리카 졸과 TPABr을 차례로 혼합하여 제조한 반응물(0.4 mole/l SiO₂ 조성)을 160°C에서 24시간 수열처리하였을 때 0.5~1.0 μm 정도의 미세한 구형 입자의 ZSM-5를 합성할 수 있었다.

5. ZSM-5 제올라이트는 극미세 기공과 넓은 비표면적, 작은 입자 크기 및 소수성을 갖고 있을 뿐만 아니라 출발 혼합물의 졸-겔 코팅에 대한 용이성 때문에 입자 크기가 크고 출발 용액의 점도가 높기 때문에 코팅이 어려운 실리카라이트에 비해 기체 분리용 복합 분리막 제조에 적합할 것으로 평가되었다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 한국학술진흥재단 자유공모과제(과제번호: 01E0772) 학술연구조성비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

1. S.H. Hyun, "Present Status and Preparation Technology of Ceramic Membranes," *Membrane J.*, 3(1), 1 (1993).
2. B.Z Egan, "Using Inorganic Membranes to Separate Gas:R&D Status Review," Report No. ORNL/TM-11 3435, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1989.
3. S.H. Hyun, and B.S. Kang, "Synthesis of Nanoparticulate Silica Composite Membranes by the Pressurized Sol-Gel Technique," *J Am Ceram. Soc.*, 77(12), 3093 (1994).
4. S.H. Hyun, and B.S. Kang, "Synthesis of Titania Composite Membranes by Pressurized Sol-Gel Technique," *J Am. Ceram. Soc.*, 79(1), 279 (1996).
5. R.W. Grose and E.M. Flanigen, U.S. Patent 4,061,724.
6. D.H. Olson, W.O. Hagg, and R.M. Lago, "Chemical and Physical Properties of ZSM-5 Substitutional Series," *J. Catalysis*, 61, 391 (1980).
7. E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, and J.V. Smith, "Silicalite, A New Hydrophobic Crystalline Silica Molecular Sieve," *Nature*, 271(9), 512 (1978)
8. R.J Argaur and G.R. Landolt, U.S. Patent 3,702,886.
9. H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, and J.C Jansen, Introduction to Zeolite Science and Practice; pp. 90-107 in *Studies Surface Science Catalysis*, Vol. 58, Elsevier, Amsterdam, 1991.
10. D.A Jacobs and J.A. Marteus, Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolite; pp. 80-101 in *Studies Surface Science Catalysis*. Vol. 33, Elsevier, Amsterdam, 1987.
11. G. Golemme, A. Nastro, J.B Nagy, B. Suhotic, F. Crea, and R. Aiello, "Kinetic Study on the nucleation of (Na, TPA)-ZSM-5 Zeolite," *Zeolite*, 11, 776 (1991).
12. R. Szostak, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*; pp. 79-101 New York.
13. G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, and D.H. Olson, "Structure of Synthetic Zeolite ZSM-5," *Nature*, 272(30), 437 (1978).
14. E.L. Wu, S.L. Lawton, D.H. Olson, A.C. Rohrman, and G.T. Kokotailo, "ZSM-5 Type Materials: Factors Affecting Crystal Symmetry," *J Phy. Chem.*, 83(2), 2777 (1979).
15. C.A. Fyfe, G.C. Gobbi, J. Klinowski, J.M. Thomas, and S. Ramdas, "Resolving Crystallographically Distant Tetrahedral Sites in Silicalite and ZSM-5 by Solid-State NMR," *Nature*, 296(8), 530 (1982).
16. G. Coudurier, C. Naccache, and J.C. Verkle. "Uses of I.R. Spectroscopy in identifying ZSM Zeolite Structure," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1414 (1982).
17. R. Szostak, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis*

- and Identification; pp. 113-118, New York, 1989.
18. M. Otake, "MFI Zeolite Crystallization Under Controlled Dosage of TPA Template," *Zeolites*, **14**, 42 (1994).
 19. T. Sano, Y. Kiyozumi, M. Kawamura, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mour, W. Inaoka, Y. Toida, M. Watanabe, and K. Toyoda, "Preparation and Characterization of ZSM-5 Zeolite Film," *Zeolites*, **11**, 842 (1991).
 20. G. Harvey and L.S.D. Glasser, "Structure and Properties of Aluminosilicate Solutions and Gels," pp. 49-56 in *Zeolite Synthesis*, ACS Symp. Ser. 398, edited by M.L. Occelli and H.Z. Robson, ACS, 1989.
 21. J.C. Jansen, C.W.R. Engelen, and H.V. Bekkum, "Crystal Growth Regulation and Morphology of Zeolite Single Crystal of the MFI Type," see Ref. 20, pp. 257-273.
 22. S.H. Hyun, M.A. Anderson, and S.P. Yoon, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation: I Coating Characteristics of Nanoparticulate SiO_2 Sols," *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(6), 496-504 (1992).