

## 제올라이트 분리막 제조를 위한 유기주형 없는 고순도 모데나이트 제올라이트 입자 수열합성에 관한 연구

이 두 형 · Syed Fakhar Alam · 이 혜 련 · Pankaj Sharma · 조 철 희 · 한 문 희<sup>†</sup>

충남대학교 에너지과학기술대학원 에너지과학기술학과  
(2016년 10월 5일 접수, 2016년 10월 21일 수정, 2016년 10월 21일 채택)

### Template-free Hydrothermal Synthesis of High Phase Purity Mordenite Zeolite Particles Using Natural Zeolite Seed for Zeolite Membrane Preparation

Du-Hyoung Lee, Syed Fakhar Alam, Hye-Rheon Lee, Pankaj Sharma, Churl-Hee Cho, and Moon-Hee Han<sup>†</sup>

Department of Energy Science and Technology, Graduate School of Energy Science and Technology(GEST), Chungnam National University, 99 Daehakro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea  
(Received October 5, 2016, Revised October 21, 2016, Accepted October 21, 2016)

**요 약:** 본 연구에서는 고순도의 모데나이트(Mordenite) 입자를 합성하기 위하여 천연 제올라이트를 시드로 사용하여 시드의 농도 및 수열합성 시간에 따른 천연 제올라이트 시드가 합성에 미치는 영향을 고찰하였다. 그 결과 시드가 입자의 형성에 큰 영향을 끼치는 것을 확인할 수 있었고 시드를 3 g/100 g batch 주입하여 140°C에서 72시간 동안 수열합성을 진행하였을 때 1-2  $\mu\text{m}$  사이즈의 고순도 모데나이트 입자를 합성할 수 있었다. 이를 통해 모데나이트 입자의 성장 기구를 규명할 수 있었으며, 모데나이트 입자 형성에 있어 시드는 첫째, 구형 모데나이트 전구체 형성 자리 공급의 역할과, 둘째 모데나이트 원료 물질 소스 역할을 한다는 것을 알 수 있었다. 합성된 모데나이트 입자의 가스 흡착량 분석 결과 CO<sub>2</sub> 기체의 흡착량이 97.19 mg/g로 다른 가스들에 비해 비교적 높은 흡착성능을 보였으며, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>의 선택도가 가장 우수한 것으로 나타났다. 따라서 이러한 결과들을 바탕으로 용도에 맞는 고순도 상의 모데나이트 입자를 합성할 수 있음을 확인하였고 보다 낮은 가격으로 우수한 분리성능을 갖는 분리막 소재개발에 활용할 수 있을 것이라 판단된다.

**Abstract:** In this study, the natural mordenite (MOR) zeolite seeds were used for the synthesis of high purity mordenite crystals. The effect of seed concentration and crystallization time on the phase purity and surface morphology of MOR crystals has also been reported. The diffraction, elemental and scanning analysis of MOR zeolite particles obtained from 100 g hydrothermal solution batch containing 3 g natural seed, hydrothermally treated at 140°C for 72 h reveal the high phase-purity of as-synthesized sample having crystals of uniform size (1-2  $\mu\text{m}$ ). Moreover, high seed concentration leads to the production of mesoporous MOR particles composed of needle shape primary nano crystallites. The gases adsorption performances of as-synthesized MOR particle were carried out at 25°C and 0-1 bar. Surprisingly, MOR particles show good adsorption potential for CO<sub>2</sub> (97.19 mg/g) compared to other gases. Thus it confirms that high purity MOR particles can be synthesized without using any organic template which gives an advantage of separation performance at lower price.

**Keywords:** natural zeolite, mordenite, seed, template-free, gas adsorption

#### 1. 서 론

일반적으로 제올라이트는 마이크로 기공을 가진 알루미노실리케이트의 결정구조 물질로서 이러한 구조와

조성으로 인해 흡착제, 이온 교환제, 불균일 촉매, 분리막 소재로 널리 사용되고 있는 물질이다[1-5]. 그중 모데나이트 제올라이트는 천연상으로 많이 존재하는 제올라이트로서 기본적으로 Na<sub>8</sub>[Al<sub>8</sub>Si<sub>40</sub>O<sub>96</sub>] · 24H<sub>2</sub>O의 화

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: mhhan@cnu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-5451-0888>)

학조성을 갖는다[6]. 모데나이트는 사방정계 구조이고 격자길이는  $a : 18.121 \text{ \AA}$ ,  $b : 20.517 \text{ \AA}$ ,  $c : 7.544 \text{ \AA}$ 이며,  $c$ 축 방향으로 자라는 바늘형태의 입자 구조를 가지고 있다[6]. 또한 12원자 고리( $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ )와 8원자 고리( $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$ ) 두 개의 기공 채널(channels) 구조를 가지고 있으며,  $c$ 축과  $b$ 축을 따라 생성되어 있다[7]. 이러한 기본적인 특성을 갖는 모데나이트는 높은 열적 안정성과 내산성으로 인해 주로 석유화학 공정의 촉매, 이온 흡착제, 분리막 소재 등 다양한 산업에 이용되고 있다[7-11]. 여러 용도 중 제올라이트를 사용한 분리막의 경우 기존의 세라믹, 유기 분리막에 비해 열적·화학적 안정성을 가질 뿐만 아니라 분자크기의 규칙적인 세공구조를 갖는 고체상이기 때문에 매우 균일한 미세기공을 갖는 무기막 형태로 제조될 수 있으며, 단일기체 및 혼합기체의 분리 등에서 우수한 성능을 나타내는 것으로 알려져 있다[12-14]. 특히, 모데나이트 분리막은 높은 Si/Al비에 의하여 내산성을 갖고 있기 때문에 산성 수용액 중에서 물을 선택적으로 투과증발 또는 증기투과시킬 수 있어 반도체 용매 탈수, 바이오디젤 제조, 아세트산 등 산의 탈수 등의 공정에 적용성이 연구되고 있다[15-17].

모데나이트를 상업용 제올라이트로 이용할 시에 자연광물상태로 많이 존재하기 때문에 천연 제올라이트 그 자체를 많이 이용하고 있다. 하지만 천연 모데나이트는 모데나이트 제올라이트상 뿐만 아니라 불순물 및 다른 광물상을 함께 포함하고 있는 특징으로 인해 성능 저하 및 특수 목적에 사용이 제한된다는 단점을 가지고 있다[18,19]. 따라서 이러한 문제점들을 극복하고자 제올라이트를 합성하기 위한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다. B. Lu 등[20]은 수산화테트라에틸암모늄(tetraethylammonium hydroxide)과 함께 다양한 시드 입자를 사용하여 직접 수열합성법을 통해  $8 \mu\text{m}$  크기의 고 실리카 모데나이트를 합성하는데 성공하였다. A. Lv 등[21]은 수산화테트라에틸암모늄(tetraethylammonium hydroxide)과 헥사메틸렌이민(hexamethyleneimine)의 두 가지 템플레이트를 같이 사용하여 모데나이트 입자의 핵형성과 결정화작용에 미치는 영향을 연구하였고 M. M. Mohamed 등[22]은 새로운 템플레이트 물질인 올소-페닐렌디아민(o-phenylenediamine)을 사용하여 나노 크기의 모데나이트 합성에 성공하였다. 이와 같이 기존 보고된 대부분의 연구들은 합성 모데나이트를 만드는 과정에서 유기 템플레이트를 사용하고 있는데 이는 공정 시에 발생하는 비용의 상승과 제올라이트의 생산 및 처리과정에

서 환경오염에 영향을 주는 단점이 있다[23].

이러한 문제를 극복하고자 최근에는 유기물질을 사용하지 않고 모데나이트를 합성하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. B. O. Hincapie 등[24]은 유기 템플레이트 없이 제올라이트 시드를 사용하여  $100 \text{ nm}$  크기 이하의 모데나이트 입자를 합성하는데 성공하였고 F. Hamidi 등[25]은 시드와 담금질(quenching)을 이용한 합성법으로  $500\text{-}700 \text{ nm}$  크기의 고 실리카 모데나이트 입자를 합성하였고 담금질에 따른 입자의 사이즈에 대한 영향을 조사하였다. 또한 L. Zhang 등[26]은 유기 템플레이트 없이 시드의 존재 유무, 실리콘 전구체(precursor),  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  비율의 변수가 모데나이트 합성에 끼치는 영향에 대하여 조사하였다. 하지만 앞서 말한 연구들 중 대부분은 상용화된 제올라이트 즉, 합성제올라이트를 시드로 이용하여 모데나이트를 합성하는데 이러한 방법은 모데나이트를 합성 시에 유기 템플레이트를 이용한 방법에 비해 환경적/경제적인 개선이 이루어졌지만 여전히 개선점이 남아있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 문제점들을 보완하기 위해 유기 템플레이트를 사용하지 않고 광물상으로 많이 존재하는 천연 제올라이트를 시드로 사용하여 높은 순도의 상을 갖는 모데나이트를 합성하고자 하였다. 또한 천연 제올라이트 시드가 입자를 합성함에 있어 어떠한 영향을 끼치는지를 규명하고자 하였고 입자의 형상 및 사이즈를 조절하여 보다 저렴한 가격으로 분리막 소재를 만들 수 있음을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

모데나이트 제올라이트 합성을 위해 수열합성 용액은 다음의 과정을 거쳐 준비하였다. 출발원료로 NaOH pellets (Wako, Japan, NaOH 97%),  $\text{NaAlO}_2$  powder (Showa, Japan,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  51.0-55.0%,  $\text{Na}_2\text{O}$  38.0-42.0%, Mole ratio 1.1-1.3, Iron max 0.02%), colloidal silica LUDOX AS-30 (Sigma-Aldrich, USA,  $\text{SiO}_2$  30%,  $\text{H}_2\text{O}$  70%)를 준비하였고 시드로 천연 제올라이트(지심테크, 한국)를 사용하였다.

### 2.2. 모데나이트 수열합성

수열합성을 하기 위하여 수열합성용액의 비율을  $2.1 \text{ Na}_2\text{O} : 10 \text{ SiO}_2 : 2 \text{ Al(OH)}_3 : 110.1 \text{ H}_2\text{O}$  조성으로 맞

**Table 1.** Sample Code, Molar Batch Composition and Reaction Conditions for as-synthesized MOR Zeolite Samples

	NaOH (mol/kg)	NaAlO <sub>2</sub> (mol/kg)	Ludox AS-30 (mol/kg)	H <sub>2</sub> O (mol/kg)	Seed amount in 100 g batch (g)	Process condition
MOR 1	0.82	1.15	16.95	15.95	0.0	140 °C, 72 h
MOR 2	0.82	1.15	16.95	15.95	0.1	140 °C, 72 h
MOR 3	0.82	1.15	16.95	15.95	0.5	140 °C, 72 h
MOR 4	0.82	1.15	16.95	15.95	1.0	140 °C, 72 h
MOR 5	0.82	1.15	16.95	15.95	3.0	140 °C, 0 h
MOR 6	0.82	1.15	16.95	15.95	3.0	140 °C, 1 h
MOR 7	0.82	1.15	16.95	15.95	3.0	140 °C, 3 h
MOR 8	0.82	1.15	16.95	15.95	3.0	140 °C, 6 h
MOR 9	0.82	1.15	16.95	15.95	3.0	140 °C, 12 h
MOR 10	0.82	1.15	16.95	15.95	3.0	140 °C, 18 h
MOR 11	0.82	1.15	16.95	15.95	3.0	140 °C, 24 h
MOR 12	0.82	1.15	16.95	15.95	3.0	140 °C, 48 h
MOR 13	0.82	1.15	16.95	15.95	3.0	140 °C, 72 h

추어 각각의 출발원료 주입량을 계산하였고 증류수에 순차적으로 NaOH, NaAlO<sub>2</sub>, colloidal silica를 넣은 뒤 천연 제올라이트 시드를 넣어주었다. 그 후 24시간 상온 숙성(aging)과정을 거친 뒤 테플론 용기가 장착된 mini autoclave에 넣어 밀봉하여 140°C 조건에서 수 시간에서 수십 시간 동안 수열합성을 실시하였다. 주입된 시드의 농도, 수열합성 시간이 모데나이트 합성에 끼치는 영향을 판단하기 위하여 각각의 조건에서 수열합성을 진행하였고 합성조건은 Table 1에 나타내었다.

### 2.3. 특성 평가

수열처리가 완료된 후, 여액은 분리 처리하였고 회수된 분체는 증류수로 washing 및 centrifuge 과정을 통해 처리한 뒤 50°C에서 수일간 건조하였다. 제조된 분체의 형상과 조성을 분석하기 위하여 에너지분산형 분광분석법(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)이 장착된 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JSM-7000F, JEOL)과 Hitachi사의 냉전계 장방출 주사전자현미경(Ultra-high resolution scanning electron microscope)을 통해 이를 분석하였다.

각각의 결정상을 확인하기 위하여 분말 X-선 회절분석(40KV, 40mA, D8 ADVANCE, Bruker AXS)에서 Cu K $\alpha$  X-선을 사용하여 5-60° 범위를 평가하였으며,

유도결합플라즈마방출분광기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer, Perkin-Elmer USA)를 통해 수열합성용액의 여액에 존재하는 원소의 양을 확인하였다.

합성된 모데나이트 입자를 BEL-Japan사의 BET Surface Area Analyzer를 사용하여 77 K, 0-1 bar 범위에서 비표면적 및 기공구조를 분석하였고 온도 298 K, 압력 0-1 bar 범위에서 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> 기체의 흡착특성을 각각 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 시드 농도에 따른 영향

본 연구에서 시드로 사용한 천연 제올라이트의 기본적인 특성을 확인하기 위하여 SEM, EDS, XRD 분석을 실시하였으며, SEM 사진과 XRD 무늬를 Fig. 1(a)와 1(b)에 각각 나타내었다. Fig. 1(a)에서 보는 것과 같이 천연 제올라이트는 다각형 결정구조, 판상 결정구조, 바늘상 결정구조를 갖는 작은 입자들로 이루어져 있었고, 입자 사이에는 일부 비정질로 보이는 상도 관찰되었다. 시드 입자는 유발로 분쇄되었고 특별한 분류 공정을 거치지 않았기 때문에 다양한 크기를 가졌다. 크기는 수백 nm이었고 작게는 수 nm이었으며 입자모양은 불규

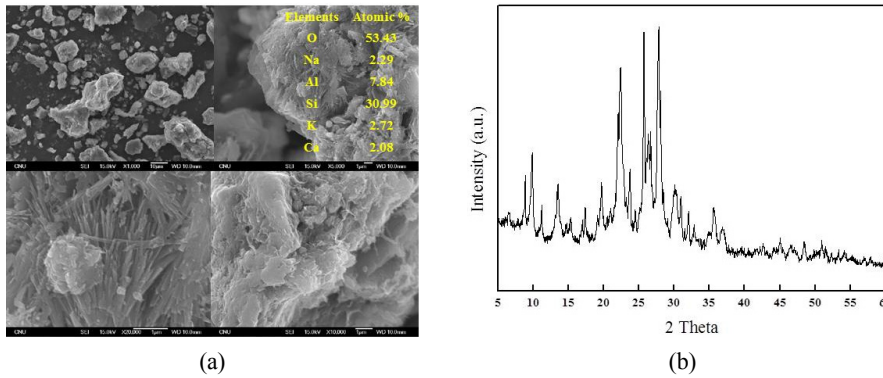


Fig. 1. SEM images (a), XRD pattern (b), and tabled EDS data of natural MOR seed (M. Han *et al.*).

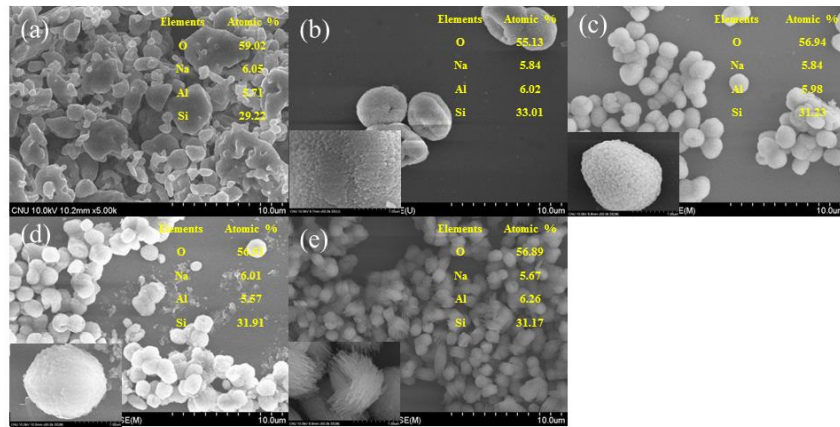


Fig. 2. SEM images & EDS data of MOR samples obtained from hydrothermal solutions having different seed concentrations : (a) 0.0 (without seed), (b) 0.1, (c) 0.5, (d) 1.0 and (e) 3 g (M. Han *et al.*).

칙하였다. 천연 제올라이트 시드가 어떤 결정상으로 이루어졌는지 확인하기 위하여 XRD 분석을 실시하였고 이를 Fig. 1(b)에 나타냈다. XRD 무늬를 Rietveld Refinement 방법을 이용하여 분석한 결과 천연 제올라이트 시드에는 여러 광물상이 혼재함을 확인할 수 있었고, 모데나이트 (Mordenite) 36%, 클리ноп틸로라이트(Clinoptilolite) 23%, 장석(Feldspar) 21%, 알바이트(Albite high) 20%로 이루어지는 것으로 분석되었다.

일반적으로 결정화 속도를 높이기 위하여 시드를 첨가하는 방법은 많이 보고된 방법 중 하나이며, 이러한 방법은 입자가 형성됨에 있어서 시드 표면이 핵생성 자리를 제공하기 때문에 결정화 속도를 높이는 것으로 알려져 있다[27]. 따라서 모데나이트를 합성할 때 시드의 농도가 미치는 영향을 확인하기 위하여 수열합성용액 100 g 대비 시드를 각각 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 3.0 g을 첨가하여 입자합성 실험을 진행하였다.

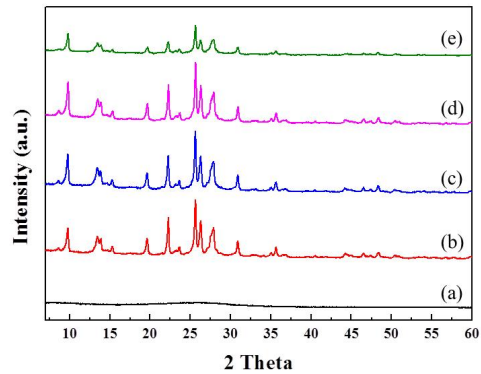
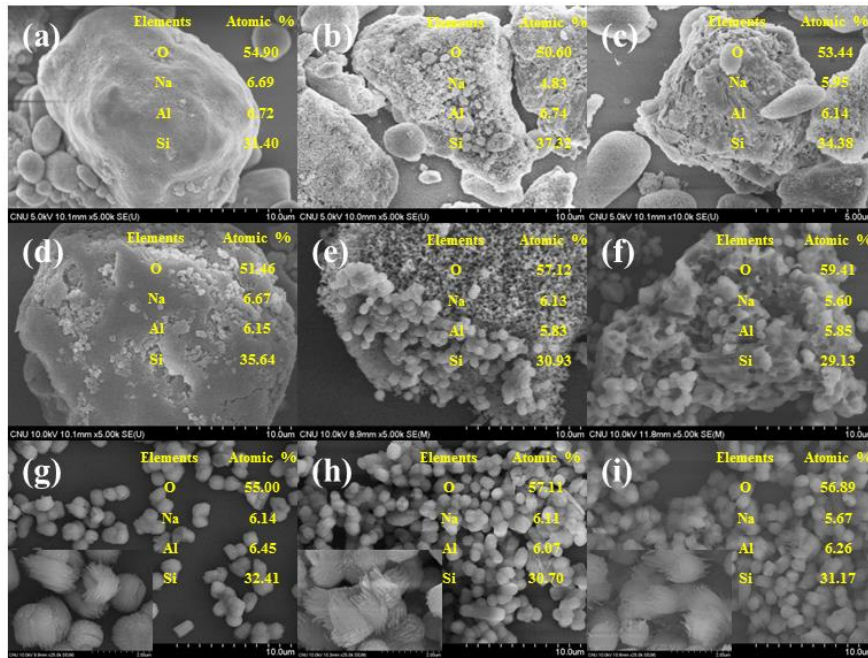


Fig. 3. XRD patterns of MOR samples obtained from hydrothermal solutions having different seed concentrations : (a) 0.0 (without seed), (b) 0.1, (c) 0.5, (d) 1.0 and (e) 3 g (M. Han *et al.*).

시드 농도에 따라서 합성된 시료의 SEM 사진과 XRD 무늬를 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다. 시드를 첨가하지 않은 경우 입자는 얻어졌으나 X-선 회절



**Fig. 4.** SEM micrographs and corresponding EDS analysis data of as-synthesized MOR samples obtained at different time of crystallization (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 6, (e) 12, (f) 18, (g) 24, (h) 48 and (i) 72 h (M. Han *et al.*).

무늬가 나타나지 않았으므로 비정질 입자임을 확인할 수 있었다. 시드가 첨가된 경우 모든 시료에서 직경 1-4  $\mu\text{m}$ 의 구형 또는 럭비공 모양의 입자가 관찰되었으며 X-선 회절무늬로부터 합성된 입자는 모데나이트 제올라이트임을 확인할 수 있었다. 시드가 0.1 g 첨가된 시료의 경우 직경 4  $\mu\text{m}$ 의 구형 입자를 얻을 수 있었으며 그 구형 입자는 직경 약 80 nm의 구형에 가까운 일차 입자로 이루어짐을 확인할 수 있었다. 시드를 3 g 첨가한 경우, 일반적으로 문헌에 보고되는 모데나이트 결정의 모양인 길이 1-2  $\mu\text{m}$ 의 바늘형 일차입자가 형성되었으며 이로 인하여 이차입자는 럭비공 모양으로 변형되었다. 전체적으로 보았을 때, 시드 양이 증가함에 따라서 이차입자의 직경은 4.0  $\mu\text{m}$ 에서 1  $\mu\text{m}$ 로 감소하였으나 일차입자는 직경 80 nm의 구형에 가까운 입자로부터 길이 약 1-2  $\mu\text{m}$ 의 바늘상의 일차입자로 변형됨을 알 수 있었다. 이로부터 시드가 모데나이트 형성과 형성된 모데나이트 미세구조에 결정적 영향을 주는 인자임을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 수열합성시간에 따른 영향

모데나이트 합성 시에 시드의 역할을 보다 깊게 고찰하기 위하여 수열합성 시간을 0 h-72 h으로 변화시켜

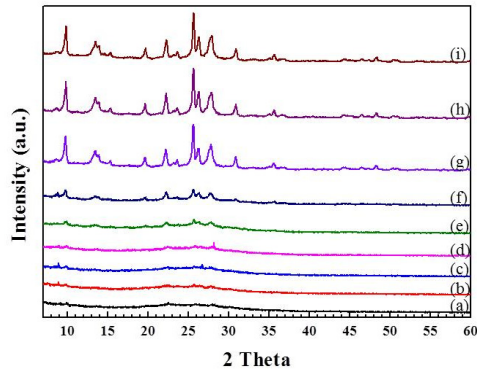
시간에 따른 모데나이트 형성 거동을 고찰하였고 얻어진 시료의 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)-(d)에서 보는 것과 같이 0 h-6 h의 수열 처리된 시료들은 수-수십 nm 크기의 colloidal silica 입자가 수-수백  $\mu\text{m}$  크기의 천연 제올라이트 시드를 뒤덮고 있는 형상의 입자이었다. Fig. 4(e)-(f)에서 보는 것과 같이 12-18시간의 수열합성을 거친 입자들의 경우 수열합성이 진행됨에 따라 시드의 표면이 일부 용해되어 시드의 크기가 점차 줄어들고 1  $\mu\text{m}$  크기의 구형 입자가 시드 표면에서 형성되거나 점점 시간이 지남에 따라서 구형 입자는 시드로부터 떨어져 나감을 확인할 수 있었다. 반면 24시간이 지난 후에는 Fig. 4(g)-(i)에서 보는 것과 같이 모든 시드 입자가 용해되어 사라지고 1-2  $\mu\text{m}$  크기의 구형 입자만 존재함을 확인할 수 있었다. 직경 1-2  $\mu\text{m}$  크기의 구형 입자는 Fig. 2에서 관찰된 구형 입자이었으며, 수열합성 시간이 24시간 이상인 시료에서는 바늘형 일차입자를 명확히 관찰할 수 있었다.

시간에 따라 합성된 입자의 결정상과 결정성을 확인하기 위하여 X-ray 회절분석을 실시하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 수열합성 시간이 0-6시간의 경우 총 수열합성용액 대비 시드의 양이 매우 적기 때문에 천연 제올라이트 시드의 구성 성분과 일치하는 결정상



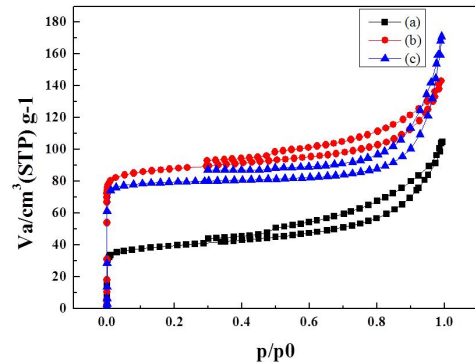
**Table 2.** Textural Parameters of as-synthesized MOR Zeolite Samples Determined by N<sub>2</sub> Adsorption/Desorption Isotherms

	BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Micro pore size (nm)	Micro pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Meso pore size (nm)	Meso pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
MOR 11 (24 h)	147.66	0.6	0.03	21.30	0.11
MOR 12 (48 h)	348.32	0.6	0.12	37.19	0.10
MOR 13 (72 h)	416.23	0.6	0.10	44.14	0.14

**Fig. 5.** XRD patterns of as-synthesized MOR samples obtained at different time of crystallization (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 6, (e) 12, (f) 18, (g) 24, (h) 48 and (i) 72 h (M. Han *et al.*).

의 피크가 상대적으로 매우 작게 검출되어 뚜렷한 결정상의 피크가 나타나지 않았고 그 결과, 얻어진 입자는 대부분 비정질 상임을 확인할 수 있었으며, 대부분의 비정질 상은 colloidal silica일 것으로 예측할 수 있었다. 수열합성 시간이 12-18시간의 경우 시드에 의해 나타나는 결정상은 점점 사라지고 모데나이트 제올라이트 피크가 형성됨을 확인할 수 있었으며, 이는 Fig. 4의 SEM 사진에서 관찰하였듯이 시드가 용해되면서 직경 1-2 mm 모데나이트 이차입자가 형성되기 때문으로 사료된다. 수열합성 시간이 24시간 이상인 시료의 경우 명확하게 모데나이트 상만 관찰되었으며 이는 Fig. 4(g)-(i)에서 볼 수 있듯이 바늘형의 결정성이 우수한 일차입자로 구성된 모데나이트 이차입자에 기인하기 때문으로 판단된다. 또한 18시간과 24시간 합성된 입자의 모데나이트 피크의 큰 강도 차이로부터 24시간 이전에 관찰되던 구형 입자는 비정질 특성을 가질 것으로 예상된다. 즉, 12시간부터 생성된 구형의 입자는 바늘형의 결정구조를 갖는 모데나이트 결정의 초기 단계임을 확인할 수 있었다.

합성된 입자의 결정화 정도를 명확히 확인하기 위하여, 뚜렷한 모데나이트 X-선 회절무늬를 갖는 24, 48, 72시간 합성한 시료를 BET 분석장치를 사용하여 77 K

**Fig. 6.** N<sub>2</sub> gas adsorption/desorption isotherms of (a) MOR 11 (24 h), (b) MOR 12 (48 h) and (c) MOR 13 (72 h) samples (M. Han *et al.*).

온도에서 0-1 bar까지 질소 흡/탈착 분석을 실시하였고 그 결과를 Fig. 6과 Table 2에 나타내었다. 낮은 질소 압력에서의 질소 흡착량은 마이크로기공에 의해서 발생되므로 질소 흡착량은 결정화도의 직접적인 지표가 될 수 있다. 질소 흡착량은 24, 48, 72시간 합성한 시료 순으로 각각 약 40, 90, 80 cm<sup>3</sup>/g로 나타났으며, 비표면적은 수열합성시간이 증가함에 따라 147.66, 348.32, 416.23 m<sup>2</sup>/g으로 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, X-선 회절 결과(Fig. 5)에서 높은 결정성을 가질 것으로 예측되었던 24시간 수열합성된 시료의 경우 상당량의 비정질 상을 포함하고 있음을 알 수 있으며, 이는 Fig. 4의 SEM 사진에서 바늘상을 포함하고 있지 않은 구형 입자가 상당량 존재하는 것과 잘 일치하였다. BET 분석 결과로부터 합성된 입자의 기공구조를 분석할 수 있었고 그 결과는 Table 2에 나타내었다. 24, 48, 72시간 수열처리된 시료의 경우 마이크로기공 부피가 0.03, 0.12, 0.10 cm<sup>3</sup>/g으로 급격한 변화를 보이는 반면 메조기공 부피는 0.11, 0.10, 0.14 cm<sup>3</sup>/g로 소폭 증가하였다. 마이크로기공 부피는 모데나이트 마이크로기공에 기인한 것이고 메조기공 부피는 모데나이트 입자간 공극에 의해서 기인된 것이다. 즉, 마이크로기공 부피의 급격한 증가는 24시간 수열처리된 시료가 낮은 결정성

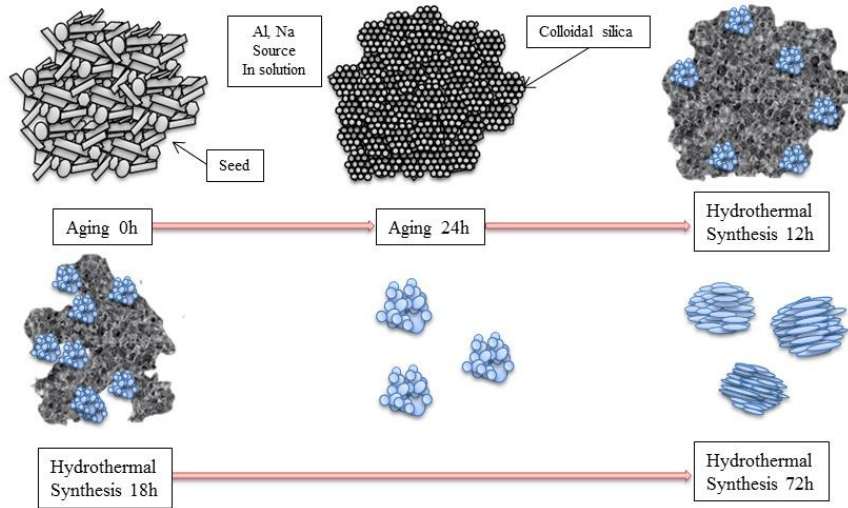


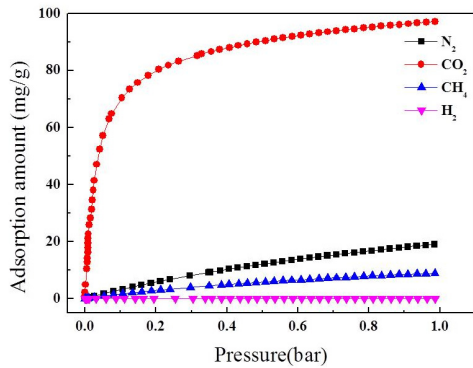
Fig. 7. Schematic presentation of MOR crystal growth process (M. Han *et al.*).

을 갖고 있음을 의미하며, 48시간과 72시간 수열처리된 시료에서 보이는 차이는 수열합성 환경에 따라 바늘형의 결정상의 미세한 영향에 끼친 것으로 판단되며 뚜렷한 영향은 없는 것으로 판단된다. 또한, 메조기공 부피의 증가는 일차입자가 바늘상 구조로 성장함에 따라서 입자간 간극이 커지기 때문에 나타나는 것으로 사료되며, 이를 통해 결정이 완벽히 성장하기 위해서는 48시간 이상의 수열합성 시간이 필요하다는 것도 알 수 있었다.

지금까지 결과를 종합하여 Fig. 7에 모데나이트의 결정화 과정을 도식적으로 나타내었다. 숙성 과정 중에 수십 nm 크기의 colloidal silica 나노입자는 시드 표면에 코팅된다. 수열합성이 시작됨에 따라서 시드가 서서히 녹음과 동시에 일차입자로 구성된 구형의 모데나이트 전구체가 시드 표면에서 형성되고 성장하며 시드로부터 분리된다. 모데나이트 전구체가 구형인 것은 비정질 전구체 입자가 응집에 의하여 형성됨을 의미하며, 구형 모데나이트 전구체가 시드 표면에 생기는 현상은 모데나이트 전구체의 실리콘 성분은 코팅된 colloidal silica와 시드에서부터 공급되며, Al, Na 등의 성분이 용융된 시드와 용액 중에서 공급되기 때문이라고 판단된다. 수열합성 시간이 더욱 증가함에 따라 독립된 구형 모데나이트 전구체 내의 수십 nm 비정질 일차입자 전구체는 길이 1-2  $\mu\text{m}$ 의 바늘상의 모데나이트 입자로 결정화되어 구형 또는 럭비공 모양의 결정질 모데나이트 이차입자를 만드는 것을 확인할 수 있었다.

즉, 본 연구에서 시드는 첫째, 구형 모데나이트 전구체 형성 자리 공급의 역할이 있으며 둘째 모데나이트 원료 물질 소스 역할을 한다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 모데나이트 입자합성에 대한 시드의 영향을 살펴보면 일차입자의 경우 시드 양이 증가함에 따라 성장 속도가 증가하기 때문에 더욱 긴 모양의 바늘상의 입자가 형성되고 이차 입자의 경우 시드 양이 증가함에 따라 시드 표면적은 증가하여 초기에 형성된 구형 모데나이트 전구체의 수는 증가하게 되고 크기가 감소할 것으로 판단된다. 이는 Fig. 2 시드 농도에 따른 미세구조 변화와 잘 일치하였으며, 모데나이트 입자의 성장 기구를 통해 모데나이트 제올라이트 분리막을 만들기 위한 정확한 해석을 할 수 있었다.

일반적으로 제올라이트 분리막을 제조하는 데 있어 종결정은 분리층 성장에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있으며, 종결정의 형상 및 크기에 따라 분리막의 성능에 크게 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. 제안된 모데나이트 형성 기구를 이용하여 다시 시드 농도별 입자의 변화양상을 살펴보면 Fig. 2에서 나타난 것과 같이 용액 100 g당 시드의 주입량이 0.1 g에서 3.0 g로 증가되면서 구형의 일차입자가 바늘형의 입자로 성장하는 것을 이해할 수 있었다. 시드의 농도가 증가됨에 따라 모데나이트의 결정의 핵형성 역할을 하는 입자의 양이 증가하게 되고 수열합성용액에 존재하는 이온의 농도가 증가하기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다. 이러한 결과를 토대로 모데나이트 제올라이트 분리



**Fig. 8.** CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> gas adsorption isotherms on MOR 13 (72 h) sample (M. Han *et al.*).

막을 제조하는 데 있어 코팅된 시드의 성장 메커니즘을 규명할 수 있으며, 시드의 농도 및 수열합성 시간을 조절하여 우수한 성능을 가진 분리막을 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.3. 합성된 모데나이트 입자의 기체 평가

합성된 모데나이트의 분리막 적용 가능성을 확인하기 위하여 합성된 모데나이트 입자 중 72시간 수열합성을 거쳐 바늘상의 입자가 가장 잘 발달한 시료를 298 K 온도에서 0-1 bar까지 압력을 변화시키며 흡착능을 측정하였고, 그 결과를 Fig. 8과 Table 3에 나타냈다.

분석 결과 1 bar의 압력에서 기체의 흡착량은 각각 H<sub>2</sub> (0.11 mg/g), N<sub>2</sub> (19.05 mg/g), CH<sub>4</sub> (8.94 mg/g), CO<sub>2</sub> (97.19 mg/g)로 다른 기체들에 비해 CO<sub>2</sub> 기체의 흡착 능력이 가장 우수한 것으로 나타났다. 또한, 1 bar의 압력에서 각각의 흡착량을 토대로 CO<sub>2</sub> 기체의 선택도를 계산해 보았을 때 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (3.95), CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (3.25), CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (38.72)로 H<sub>2</sub> 기체에 대한 선택도가 가장 우수한 것으로 나타났으며, 압력이 0.01 bar로 감소함에 따라 흡착 능력이 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 토대로 합성된 모데나이트 제올라이트는 CO<sub>2</sub> 기체의 분리를 위한 분리막 제조에 사용될 수 있음을 판단할 수 있었고 우수한 분리 특성을 나타낼 것으로 예상된다. 이러한 모데나이트의 기체분리 특성과 내열성 및 내화학적 특성을 이용하여 수처리, 투과 증발, 기체분리 등과 같은 다양한 산업 공정 중 합성가스를 분리·정제하는 공정과 산성 및 고온 등의 극한 환경에 적용 가능할 것으로 판단되며, 추후 모데나이트 성장 기구를 통해 입자의 형상 및 크기를 조절하여 보다 저렴한 가격으로 우수한 흡착특성과 분리특성을

**Table 3.** CO<sub>2</sub> Selectivity Over CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> Gases for MOR 13 (72 h) Sample at Four Different Pressures

Pressure (bar)	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>
0.01	43.57	39.94	190.81
0.05	22.76	20.55	117.05
0.10	14.89	13.35	80.36
1.00	3.95	3.25	38.72

가지는 분리막을 제조할 수 있을 것이라 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 유기물질을 사용하지 않고 천연 제올라이트를 시드로 사용하여 고순도 모데나이트 입자를 합성하였으며, 시드가 모데나이트 결정 성장에 미치는 영향을 규명하였다. 합성된 고순도 모데나이트 입자는 1-2 μm 크기를 갖는 바늘형의 일차입자로 구성된 직경 1.5 μm의 이차입자 이었다. 이러한 입자는 첫째 colloidal silica 나노입자의 시드 표면 코팅, 둘째 시드 용해 및 구형 모데나이트 전구체 이차입자 형성, 셋째, 바늘형 모데나이트 일차입자로 구성된 구형 또는 리비공 모양의 모데나이트 이차입자 형성의 과정을 거쳐 형성되었다. 모데나이트 입자 형성에 있어서 시드는 첫째, 구형 모데나이트 전구체 형성 자리 공급의 역할과, 둘째 모데나이트 원료 물질 소스 역할을 하였다. 합성된 모데나이트 입자의 가스 흡착량 분석 결과 CO<sub>2</sub> 기체의 흡착량이 97.19 mg/g로 다른 가스들에 비해 비교적 높은 흡착능을 보였으며, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>의 선택도가 가장 우수한 것으로 나타났다. 따라서 본 연구를 통하여 천연 제올라이트 시드를 사용함으로써 고순도의 모데나이트를 유기 템플레이트 없이 제조할 수 있었을 뿐만 아니라, 시드 양과 수열이력을 조절함으로써 모데나이트 미세 구조를 제어하여 극한 환경에서 우수한 분리 특성을 가진 모데나이트 제올라이트 분리막을 제조할 수 있을 것이라 판단된다.

## 감 사

이 연구는 미래창조과학부 KCRC (Korean CCS R&D Center) KOREA CCS 2020 사업의 일환(과제번호 : 2014M1A8A1049310)으로 지원되었음에 감사드립니다.



## Reference

1. R. M. Barrer, "Hydrothermal chemistry of zeolites", Academic Press (1982).
2. D. W. Breck, "Zeolite molecular sieves", Wiley, NY (1974).
3. H. V. Bekkum, E. Flanigen, and J. Jansen, "Introduction to zeolite science and practice", Elsevier Science Publishers B. V. (1991).
4. A. Corma, "Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions", *Chemical Reviews*, **95**, 559 (1995).
5. J. Yu, X. Sun, T. Jin, N. Zhao, H. Guan, and Z. Hu, "Effect of Re on deformation and slip systems of a Ni base single-crystal superalloy", *Mater. Sci. Eng. A*, **458**, 39 (2007).
6. K. Shiokawa, M. Ito, and K. Itabashi, "Crystal structure of synthetic mordenites", *Zeolites*, **9**, 170 (1989).
7. T. Sano, S. Wakabayashi, Y. Oumi, and T. Uozumi, "Synthesis of large mordenite crystals in the presence of aliphatic alcohol", *Micro. Meso. Mater.*, **46**, 67 (2001).
8. P. K. Bajpai, "Synthesis of mordenite type zeolite", *Zeolites*, **6**, 2 (1986).
9. A. A. Shaikh, P. N. Joshi, N. E. Jacob, and V. P. Shiralkar, "Direct hydrothermal crystallization of high-silica large-pore mordenite", *Zeolites*, **13**, 511 (1993).
10. C. Shao, H. Y. Kim, X. Li, S. J. Park, and D. R. Lee, "Synthesis of high-silica-content mordenite with different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios by using benzene-1,2-diol as additives", *Mater. Lett.*, **56**, 24 (2002).
11. J. E. Gilbert and A. Mosset, "Large crystals of mordenite and MFI zeolites", *Mater. Res. Bull.*, **33**, 997 (1998).
12. S. E. Park, J. S. Chang, H. S. Roh, and K. S. Chung, "Preparations and applications of zeolite membranes", *Membr. J.*, **8**, 177 (1998).
13. S. J. Jung, J. G. Yeo, M. H. Han, and C. H. Cho, "A study on permeation of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> mixed gases through a NaY zeolite membrane under permeate evacuation mode", *Membr. J.*, **23**, 352 (2013).
14. C. H. Cho, J. G. Yeo, Y. S. Ahn, M. H. Han, Y. H. Kim, and S. H. Hyun, "Secondary growth of sodium type faujasite zeolite layers on a porous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube and the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation", *Membr. J.*, **17**, 254 (2007).
15. Z. Chen, Y. Li, D. Yin, Y. Song, X. Ren, J. Lu, J. Yang, and J. Wang, "Microstructural optimization of mordenite membrane for pervaporation dehydration of acetic acid", *J. Membr. Sci.*, **411**, 182 (2012).
16. G. Li, E. Kikuchi and M. Matsukata, "Separation of water-acetic acid mixtures by pervaporation using a thin mordenite membrane", *Sep. Purif. Technol.*, **32**, 199 (2003).
17. A. Navajas, R. Mallada, C. Téllez, J. Coronas, M. Menéndez, and J. Santamaría, "Preparation of mordenite membranes for pervaporation of water-ethanol mixtures", *Desalination*, **148**, 25 (2002).
18. A. Yoshida and K. Inoue, "Formation of faujasite-type zeolite from ground Shirasu volcanic glass", *Zeolites*, **6**, 467 (1986).
19. A. Yoshida, "Synthesis of high silica zeolite Y", *ChemInform*, **22** (1991).
20. B. Lu, T. Tsuda, Y. Oumi, K. Itabashi, and T. Sano, "Direct synthesis of high-silica mordenite using seed crystals", *Micro. Meso. Mater.*, **76**, 1 (2004).
21. A. Lv, H. Xu, H. Wu, Y. Liu, and P. Wu, "Hydrothermal synthesis of high-silica mordenite by dual-templating method", *Micro. Meso. Mater.*, **145**, 80 (2011).
22. M. M. Mohamed, T. M. Salama, I. Othman, and I. A. Allah, "Synthesis of high silica mordenite nanocrystals using o-phenylenediamine template", *Micro. Meso. Mater.*, **84**, 84 (2005).
23. J. Song, L. Dai, Y. Ji, and F.-S. Xiao, "Organic template free synthesis of aluminosilicate zeolite ECR-1", *Chem. Mater.*, **18**, 2775 (2006).
24. B. O. Hincapie, L. J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco,

- and S. L. Suib, "Synthesis of mordenite nanocrystals", *Micro. Meso. Mater.*, **67**, 19 (2004).
25. F. Hamidi, A. Bengueddach, F. Di Renzo, and F. Fajula, "Control of crystal size and morphology of mordenite", *Cat. lett.*, **87**, 149 (2003).
26. L. Zhang, S. Xie, W. Xin, X. Li, S. Liu, and L. Xu, "Crystallization and morphology of mordenite zeolite influenced by various parameters in organic-free synthesis", *Mater. Res. Bull.*, **46**, 894 (2011).
27. R. Thompson, H. Karge, and J. Weitkamp, "Molecular Sieves, Science and Technology", Springer-Verlag (1998).