

성장온도의 변화에 따른 MFI Zeolite Membrane의 성장 특성 분석

Dependence of Growth Temperature on MFI Zeolite Membrane Growth

김덕은¹, 고창현², 오원태^{1,a}
(Dukeun Kim¹, Chang Hyun Ko², and Weontae Oh^{1,a})

Abstract

Si wafer, which was treated with TMSP-TBA (N-trimethoxysilylpropyl-n, n, n-tri-n-butylammonium bromide), was used for a substrate to grow a MFI membrane. Growth of membranes was conducted in various conditions such as temperature and gravity, and their structures were in detail studied with field emission scanning electron microscope and x-ray diffractometer. The structures of membranes grown on substrates were strongly dependent on growing temperature and gravity.

Key Words : MFI, Membrane, Growth, Self-assembly, Monolayer

1. 서론

제올라이트는 결정성 알루미늄규산염의 일종으로서 내부에는 삼차원적인 나노미터 크기의 세공과 채널이 규칙적으로 발달되어 있으며, 이온 교환제, 흡착제, 고체 산 촉매 또는 크기·형상 선택성 촉매로서 화학공업 등에 널리 이용되고 있다[1]. 또한 제올라이트는 그 세공의 크기가 분자들의 크기와 비슷하여 물질을 분자 크기별로 분리할 수 있으며, 모양에 따른 선택성, 기계적, 열적, 화학적 안정성이 매우 뛰어나기 때문에 물질 분리막 재료로의 응용 및 화학공학, 환경공학에서의 적용이 기대된다[2-5]. 최근 몇 년 동안 제올라이트 박막의 연구는 탄화수소 화합물의 분리에 뛰어난 효과를 보이는 silicalite-1 및 ZSM-5와 같은 MFI 제올라이트에 집중되어 왔다[6-8].

MFI 제올라이트의 결정은 길이가 가장 긴 c-축 방향으로 세공이 존재하지 않고, a-축 방향으로 타원형(0.51 × 0.55 nm)세공을 가진 지그재그형 채널과 b-축 방향으로 거의 원형(0.54 × 0.56 nm)모

양의 직선 채널이 발달되어 있다[7,9]. 이 두 가지 채널이 서로 교차하면서 삼차원 구조의 다공성 결정을 형성한다. 세공 크기와 채널 구조가 박막을 형성하는 MFI 제올라이트 결정의 방향에 따라 달라지므로, 박막에서의 결정 방향은 물질의 분리 및 분자의 흡착과 배향성에 커다란 영향을 주게 된다. 따라서 MFI 제올라이트 박막의 생성 연구에서 결정의 방향성 제어는 연구의 중요한 부분을 차지하고 있다[6-9].

제올라이트 박막의 제조 방법에는 지지체를 제올라이트 합성 용액에 담가 지지체 위에 바로 제올라이트 박막을 생성시키는 일차성장 수열합성법[8,10]과 지지체의 표면에 제올라이트 종자 결정들을 물리적 또는 화학적 결합을 이용하여 먼저 붙인 후, 합성 용액에 담가 제올라이트 박막을 제조하는 이차성장 수열합성법 등이 있다[6,7,11]. MFI 제올라이트 박막의 지지체로서는 실리카, 실리콘 기판, 유리, 알루미늄판, 철 섬유 등 다양한 물질들이 사용되고 있지만, 제올라이트와 성분이 유사하고 표면에 수산기가 존재하는 다공성 세라믹과 알루미늄이 지지체의 대부분을 차지한다[11-16].

본 연구는 Si 웨이퍼 위에 MFI 제올라이트 결정을 일정한 방향으로 배향시킨 멤브레인을 제조하는데 그 목적이 있다. Si 웨이퍼 위에 규칙적으로 성장한 MFI 제올라이트를 만들 수 있다면, 분리막 재료뿐만 아니라 광학 또는 전자 장치의 재

1. 동의대학교 나노공학과
(부산시 부산진구 엄광로 995)
2. 한국에너지기술연구원 화학공정연구센터
a. Corresponding Author : wtoh2005@deu.ac.kr
접수일자 : 2009. 2. 18
1차 심사 : 2009. 3. 16
심사완료 : 2009. 3. 23

료로의 응용을 기대할 수 있을 것이다. Si 웨이퍼 위에 중자역할을 하는 유기실란을 처리하여 결정 성장의 방향을 제어하고 성장온도에 따른 구조적 변화를 연구하였다. 일반적으로 다공성 세라믹과 알루미늄의 경우 기공의 크기가 균일하지 않고 기공의 형태가 구부러진 모양을 가지고 있어 박막의 지지체로서 적용하기에는 한계가 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위해서 Si 웨이퍼를 알루미늄 대신 실리콘 기판 위에 멤브레인을 성장시키고 온도에 따른 멤브레인 구조의 성장 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험

Pirahna 용액 (황산 (H₂SO₄) : 35 % 과산화수소 (H₂O₂) = 7:3 (vol))을 사용하여 세척된 Si 웨이퍼에 N-trimethoxysilylpropyl-n, n, n-tri-n-butylammonium bromide (TMSP-TBA)을 사용하여 표면처리하였다[17]. Anhydrous toluene에 TMSP-TBA를 1 mM 농도로 준비한 후 세척한 Si 웨이퍼를 담구어 상온에서 1시간 유지 및 sonication 한다. 최종적으로 100 °C에서 열처리하면 그림 1(a)에서 보는 바와 같이 TMSP-TBA가 일정한 형태로 도포된 단분자막을 형성하게 된다. 이렇게 개질된 웨이퍼의 중력에 대한 영향을 제거하기 위하여 그림 1(b)에서 보는 바와 같이 성장이 이루어질 웨이퍼의 표면을 밑으로 향하게 하여 teflon-lined stainless steel autoclaves (Parr)에 비스듬히 넣어준다. 여기에 멤브레인 성장을 위한 졸(sol) 용액을 채우고 175 °C에서 24시간 동안 멤브레인 성장을 진행시킨다[18]. 멤브레인 성장을 위한 졸(sol) 용액은 다음과 같은 조건으로 준비한다; 76.6 g H₂O: 0.235 g KOH (Fisher Scientific) : 1.08 g Tetrapropylammonium

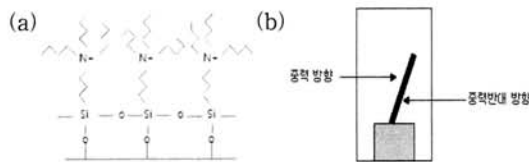


그림 1. (a) TMSP-TBA로 표면 개질된 Si 웨이퍼의 모식도 (b) 멤브레인 성장을 위한 Si 웨이퍼 장치 개략도.

Fig. 1. (a) Schematic drawing of TMSP-TBA-deposited Si wafer (b) Schematic of membrane growth system.

bromide (Aldrich, TPABr) : 3.77 g Tetraethyl orthosilicate (Sigma-Aldrich, TEOS)의 조성으로 준비된 용액을 2시간 동안 반응시킨다. 웨이퍼 위에 성장된 멤브레인은 뜨거운 증류수로 여러 번 세척하고 건조한다. 온도에 따른 성장변화를 분석하기 위하여 반응 온도를 각각 120 °C, 140 °C로 변화시켜 앞서 기술한 것과 동일한 방법으로 멤브레인을 준비한다. 합성된 시료는 FE-SEM (Quanta, FEG model, 15 kV)과 X-ray diffraction (PANalytical X'pert Pro MPD, 30 mA, 40 kV)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

MFI 제올라이트의 경우 일반적으로 육각의 관 형태를 나타낸다. 이러한 관 형태의 결정 모양은 합성조건에 따라 조금씩 변화한다. 그들의 모양은 특히 계면활성제인 TPA 에 의한 결정들의 응집에 의존한다[19]. MFI 제올라이트 결정의 길이는 c-축이 제일 길고 b-축이 제일 짧다[20,21].

그림 2의 FE-SEM 이미지는 TMSP-TBA를 사용하여 Si 웨이퍼를 표면 처리한 박막에서의 성장 조건에 따른 멤브레인 형성결과를 비교한 것이다. 표면 처리된 Si 웨이퍼 표면에 형성된 TMSP-TBA는 그림 1(a)에서 보는 바와 같이 계면활성제인 TPABr과 유사한 구조를 가지기 때문에 TMSP-TBA의 ammonium 기는 멤브레인의 성장을 유도하게 되어 MFI 멤브레인의 성장 방향을 조절 할 수 있게 된다.

그림 2(a), (b), (e)는 175 °C의 성장조건에서 웨이퍼 표면의 방향과 개질상태에 따른 차이를 보여준다. 중력방향에서 성장된 멤브레인(그림 2(b))은 중력반대 방향에서 성장된 멤브레인(그림 2(a))에 비해 막의 두께가 훨씬 두껍고 표면이 거칠을 알 수 있다. 중력반대 방향에서 형성된 멤브레인은 웨이퍼의 표면에서 핵이 생성되고 연속적으로 성장하는 과정으로 진행되는데 반해 중력방향에서 형성된 멤브레인은 용액 상에서 형성된 젤(gel)이 중력에 의해 추가적으로 웨이퍼 표면으로 쌓이는 과정이 더해져 일정한 규칙성을 유지할 수 없기 때문이다. 그림 2(e)의 TMSP-TBA로 표면이 개질되지 않은 웨이퍼를 사용할 경우 그림 2(b)와 마찬가지로 멤브레인의 규칙적인 성장이 이루어지지 않았다. 이는 앞서 기술한 바와 같이 웨이퍼 표면에 개질된 TMSP-TBA가 성장하는 멤브레인의 규칙을 유도함을 보여주는 결과이다. 그림 2(c)-(d)는

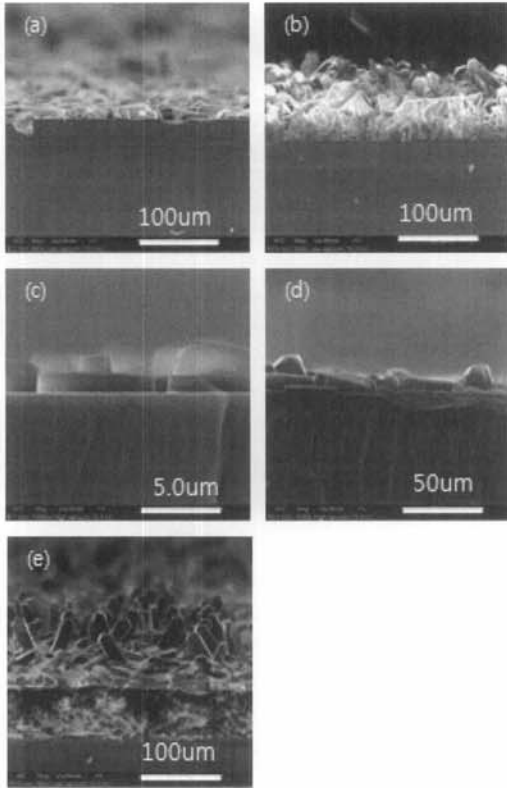


그림 2. TMSp-TBA로 표면개질된 Si 웨이퍼 위에 성장된 MFI membrane의 FESEM 단면 이미지 (a) 중력반대방향, 175 °C 성장 (b) 중력방향, 175 °C 성장 (c) 중력반대, 120 °C 성장 (d) 중력반대, 140 °C (d) 표면개질 안 된 웨이퍼, 중력 반대방향 성장, 175 °C.

Fig. 2. FE SEM cross-sectional images of membranes grown on TMSp-TBA-treated Si wafers (a) a membranes growth without gravity effect at 175 °C (b) a membranes growth by gravity effect at 175 °C(c) a membranes growth without gravity effect at 120 °C (d) at 140 °C (e) a membrane on Si wafer without TMSp-TBA at 175 °C.

중력반대 성장 조건에서 온도에 따른 성장 변화를 보여준다. 각각 120 °C와 140 °C에서 성장된 멤브레인으로 온도에 따라 결정의 모양에는 변화가 있지만 멤브레인 성장은 175 °C의 중력반대 방향에서의 성장상태(그림 2(a))와 유사하다는 것을 확인

할 수 있다. 이를 통하여 표면개질의 유무는 멤브레인 성장특성을 결정하는 중요한 요인임을 확인할 수 있다. 앞선 연구결과[18]에서는 기질에 ~100 nm 수준의 seed를 먼저 도포하고 여기에서 멤브레인을 성장 시켜 구조적으로 균일한 멤브레인의 형성을 유도하는 이차성장 수열합성법을 실시하였다. 선행연구를 통하여 멤브레인이 seed의 도포에 따라 성장한다는 것을 확인하였다. 이러한 seed 도포에 따른 이차 성장법은 다공성 세라믹과 알루미늄 나라는 지지체 종류로써의 한계와 seed 도포방법 등의 변수에 영향을 받는다. 본 연구결과는 제올라이트와 성분이 유사한 다공성 세라믹과 알루미늄이 아닌 Si 웨이퍼 위에 유기분자를 기질에 자기조립하여 일정한 방향성을 갖는 분자수준의 seed를 형성하고 여기에 멤브레인을 성장시켰다. 이를 통하여 분자수준에서 성장방향을 제어할 수 있음을 확인 하였다.

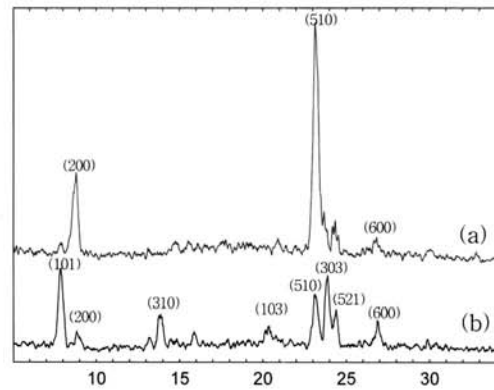


그림 3. 175 °C에서 성장된 멤브레인 시료의 X선 회절 패턴 (a) TMSp-TBA 처리된 Si 웨이퍼 사용 (b) TMSp-TBA 처리되지 않은 Si 웨이퍼 사용.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of membrane samples grown at 175 °C.

(a) a membrane on Si wafer with TMSp-TBA (b) a membrane on Si wafer without TMSp-TBA

그림 3의 XRD 패턴결과는 Si 웨이퍼 위에 성장된 멤브레인의 결정구조가 기질의 표면상태에 따라 어떻게 영향을 받는지 보여준다. 175 °C 중력반대방향 성장조건에서의 TMSp-TBA로 표면개질된 웨이퍼의 멤브레인(그림 2(a))은 결정방향이 (200)

와 (510) peak가 특징적으로 성장된 반면, 표면개질 되지 않은 웨이퍼에 성장된 멤브레인(그림 2(e))은 (200)과 (510) 외에도 다양한 peak들이 확인되는 것으로 보아 멤브레인의 성장을 제어하는 단분자막이 없을 경우 웨이퍼에서 성장하는 멤브레인은 불규칙하게 배열된 다결정 형태를 확인할 수 있다. 175 °C의 조건에서 TMSP-TBA 처리된 웨이퍼에서 성장한 멤브레인은 주로 성장방향의 면에 수직한 (out-of-plane) [h0l], [hk0] 방향으로 이루어진다. 이에 비해 표면 개질되지 않은 웨이퍼에 성장한 멤브레인은 면에 수직한 방향 뿐 아니라 면방향(in-plane)으로도 성장이 진행되어 구조적 균일성을 갖지 못한다.

4. 결론

본 연구를 통하여 자기조립 방법에 의해 Si 웨이퍼 위에 단분자막이 멤브레인의 성장을 제어할 수 있는지 확인하였다. 표면개질 물질인 TMSP-TBA가 계면활성제와 유사 구조를 가짐으로써 개질 물질의 말단기가 TPA와 반응하여 MFI 제올라이트를 형성하는 것을 확인 하였다. 표면 개질된 웨이퍼 위의 MFI 제올라이트는 웨이퍼와 수직한 (200)과 (510) 방향으로 주로 성장하였으며 개질물질에 의해 규칙적 구조가 유도 된다는 것을 XRD, SEM으로 확인 하였다. 반응온도에 따른 멤브레인의 성장 실험을 통하여 멤브레인 성장방향은 온도에 보다는 TMSP-TBA에 더 의존 한다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 2008년도 산학협동재단의 연구비지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] Breck, D. W., "Zeolite Molecular Sieve", Wiley, New York, p. 461, 1974.
[2] P. Zhang, X. Guo, H. Guo, and X. Wang, "Study of the performance of modified nano-scale ZSM-5 zeolite on olefins reduction in FCC gasoline", J. Mol. Catal. A, Chemical, Vol. 261, p. 139, 2007.

[3] R. Rungsirisakun, T. Nanok, M. Probst, and J. Limtrakul, "Adsorption and diffusion of benzene in the nanoporous catalysts FAU, ZSM-5 and MCM-22: A molecular dynamics study", J. Mol. Graphics Modell., Vol. 24, p. 373, 2006.
[4] P. A. Georgiev, A. Albinati, B. L. Mojet, and J. Ollivier, "Observation of exceptionally strong binding of molecular hydrogen in a porous material: formation of an η^2 -H₂ complex in a Cu-exchanged ZSM-5 zeolite", J. Am. Chem. Soc., Vol. 129, p. 8086, 2007.
[5] K. Wang, X. Wang, and G. Li, "A study on acid sites related to activity of nanoscale ZSM-5 in toluene disproportionation", Catal. Commun., Vol. 8, p. 324, 2007.
[6] Lai, Z., Bonilla, G., Diaz, I., Nery, J. G., Sujaoti, K., Amat, M. A., Kokkoli, E., Terasaki, O., Thompson, R. W., Tsapatsis, M., and Vlachos, D. G., "Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation", Science, Vol. 300, p. 456, 2003.
[7] Lai, Z., Tsapatsis, M., and Nicolich, J. P., "Siliceous ZSM-5 membranes by secondary growth of b-oriented seed layers", Adv. Funct. Mater., Vol. 14, No. 7, p. 716, 2004.
[8] Zhang, F.-Z., Fuji, M., and Takahashi, M., "In Situ growth of continuous b-oriented MFI zeolite membranes on porous α -alumina substrates precoated with a mesoporous silica sublayer", Chem. Mater., Vol. 17, No. 5, p. 1167, 2005.
[9] Kim, H. S., Lee, S. M., Ha, K., Jung, C., Lee, Y.-J., C. Hun, Y. S., Kim, D., Rhee, B. K., and Yoon, K. B., "Aligned inclusion of hemicyanine dyes into silica zeolite films for second harmonic generation", J. Am. Chem. Soc., Vol. 126, No. 2, p. 673, 2004.
[10] Chiou, Y. H., Taai, T. G., Sung, S. L., Shih, H. C., Wu, C. N., and Chao, K. J., "Synthesis and characterization of zeolite (MFI) membrane on anodic alumina", J. Chem. Soc., Faraday Trans., Vol. 92, No. 6, p. 1061, 1996.
[11] Lai, R. and Gavalas, G. R., "Surface seeding in ZSM-5 membrane preparation", Ind. Eng.

- Chem. Res., Vol. 37, No. 11, p. 4275, 1998.
- [12] Valtchev, V., Mintova, S., and Konstantinov, L., "Influence of metal substrate properties on the kinetics of zeolite film formation", *Zeolites*, Vol. 15, No. 8, p. 679, 1995.
- [13] Valtchev, V., Schoeman, B. J., Hedlund, J., Mintova, S., and Sterte, J., "Preparation and characterization of hollow fibers of silicalite-1", *Zeolites*, Vol. 17, No. 5-6, p. 408, 1996.
- [14] Valtchev, V., Hedlund, J., Schoeman, B. J., Sterte, J., and Mintova, S., "Deposition of continuous silicalite-1 films on inorganic fibers", *Microporous Materials*, Vol. 8, No. 1-2, p. 93, 1997.
- [15] Bernal, M., Xomeritakis, G., and Tsapatsis, M., "Tubular MFI zeolite membranes made by secondary (seeded) growth", *Catal. Today*, Vol. 67, No. 1-3, p. 101, 2001.
- [16] Larlus, O., Valtchev, V., Patarin, J., Faust, A.-C., and Maquin, B., "Preparation of silicalite-1/glass fiber composites by one- and two-step hydrothermal syntheses", *Microporous Mesoporous Mat.*, Vol. 56, No. 2, p. 175, 2002.
- [17] J. M. Lee, B.-J. Jung, J.-I. Lee, H. Y. Chu, L.-M. Do, and H.-K. Shim, "Modification of an ITO anode with a hole-transporting SAM for improved OLED device characteristics", *J. Mater. Chem.*, Vol. 12, p. 3494, 2002.
- [18] W. T. Oh and S. Nair, "Concentration profiling of a molecular sieve membrane by step-scan photoacoustic spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, No. 26, p. 8766, 2004.
- [19] Z. Lai., G. Bonilla., I. Diaz., and J. G. Nery, "Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation", *Science*, Vol. 300, p. 456, 2003.
- [20] K.-K. Song and K. Ha, "Preparation of oriented MFI zeolite membranes", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 44, No. 3, p. 243, 2006.
- [21] F. Gramm and C. Baerlocher, "Complex zeolite structure solved by combining powder diffraction and electron microscopy", *Nature*, Vol. 444, p. 79, 2006.
- [22] G. Cao, "Nanostructures and Nanomaterials", p. 51, p. 110, 2003.