

## 결정성 포러스물질의 형상설계

순근영, 주영환, 설용건, 배준수\*, 김홍수\*, 한문희\*  
연세대학교 화학공학과  
한국에너지기술연구소 에너지효율연구부 기능재료연구팀\*

### Morphological design of crystalline porous material

Keun-Young Song, Young-Hawn Chu, Yong-Gun Shul,  
Jun-Su Bae\*, Hong-Soo Kim\*, Moon-Hee Han\*  
Department of Chemical Engineering, Yonsei University,  
Energy Efficiency Division, Korea Institute of Energy Research (KIER)\*

#### 서론

지금까지 사용되어진 대부분의 제올라이트 및 메조포러스 물질은 일반적으로 분말형태로 합성되어져 왔다. 분말의 경우 알루미늄 배합물로 사용했을 경우 충전탑내에서 과도한 압력차가 발생함으로 인해 많은 양의 에너지가 손실되는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 기존의  $\text{SiO}_2$ , Y-제올라이트, USY-제올라이트 등을 Honeycomb type으로 형상 전환하는 연구가 많이 진행되고 있으며 최근에는 포러스 물질의 형태를 필름 섬유 등으로 형성시키는 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 표면적 특성 및 세공성 및 내열성이 우수한 제올라이트 분말을 이용하여 이를 하니컴 형상으로 성형화하여 일정 이상의 기계적 강도를 갖고 기공성 및 표면적의 특성이 우수한 extruded honeycomb 제조와 더불어 이의 성형 공정을 확립하고 또한 20 ~ 100Å 영역에서 균일하게 세공크기를 조절할 수 있는 중기공성(Mesoporous) 구조를 갖는 결정화합물의 섬유화(Fiber) 및 이를 이용한 신규 흡착제의 제조를 위한 기초연구를 수행하였다.

#### 실험

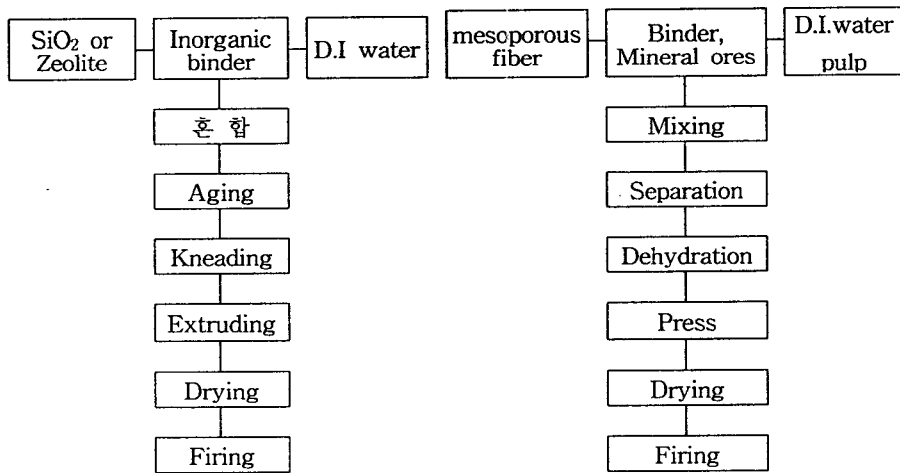
##### 1) 제올라이트를 이용한 monolith honeycomb 제조

제올라이트의 경우 내수성 및 내열성이 우수한 일본의 USY-제올라이트(화성축매사)를 사용하였고 일정 이상의 강도를 발현시키기 위하여 제올라이트 성형시 결합재를 사용하였는데 결합재로는 점토 성분의 일종이며 비교적 고온에서도 표면적이 큰 벤토나이트(Junsei Chemical Co., 화학용)를 사용하였다. 그리고 제올라이트를 성형할 때에는 제올라이트의 결합재로 흔히 많이 사용되는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Sumitomo, Japan) 및 플로리다산 점토와 실리카 졸 등도 사용하였으며 유기결합재로는 일본의 제품인 종합바인더(일본 Universe제 세란다 YB-131D)를 사용하였다. 압출성형공정은 먼저 대상으로 하는 재료(여기에서는 USY-제올라이트)와 일정량의 무기결합재(여기서는 벤토나이트)를 강력한 mixer에 넣고 약 20분간 건

식으로 혼합한 후 다시 유기결합제 및 운환재를 증류수에 혼합한 다음 약 30분간에 걸쳐 mixer에 주입하면서 충분히 혼합을 행하였다. 충분히 혼합된 소지는 소지내의 수분과 결합제 성분이 충분히 균일하게 분산이 되도록 비닐 bag에 넣은 다음 약 24시간 동안 aging을 하였다. Aging이 끝난 소지는 진공 압출성형기에 옮겨 압출성형을 행하였다. 압출성형시에는 소지를 보다 균일하게 혼합해 주기 위하여 압출성형기에 금형을 부착하지 않고 소지를 압출성형기에 투입한 후 약 2 - 3차례 압출을 하는 kneading공정을 거쳤다. 압출공정을 거친후 성형된 소지는 micro oven을 이용하여 약 20분 가열하여 건조를 실시한 후 건조된 샘플을 공기 중에서 전기로를 이용하여 각각의 샘플을 650℃, 700℃, 750℃등의 온도에서 2시간 씩 소성을 행하여 형상변화된 제올라이트를 이용한 monolith honeycomb을 제조 하였다.

2) 중기공성(Mesoporous) 구조를 갖는 결정화합물의 Fiber를 이용하여 가스흡착소자 제조

먼저 mesoporous fiber를 제조하기 위하여 실리카 전구체로서 TMOS와 양론비보다 적은 물(TMOS : H<sub>2</sub>O = 1:2)을 첨가한 후 산성환경 (pH=3), 실온에서 2시간동안 가수분해 시킨후 가수분해된 실리카 전구체와 계면활성제(CTACI: Cetyltrimethylammonium chloride) 용액을 혼합한 후 Stirring시킨다. 그후 이 용액을 aging 시킨후 일정점도를 얻으면 Spinning 장치에 넣고 Spinning을 시키면서 섬유를 인출한다. 이때 Spinning 할 때 분위기 온도는 130℃이다. 인출한 섬유는 Spinning 장치 안에서 온도를 실온까지 감소시키면서 24h 동안 건조시켜 mesoporous fiber를 합성 후 합성된 fiber를 이용하여 mesoporous sheet를 제조하기 위하여 증류수에 mesoporous fiber, 유기바인더, 섬유상 광물, 펄프(NBKP), 무기 바인더등을 첨가하여 균일하게 혼합한 후 분리, 탈수 과정을 통하여 함유율을 50%까지 낮추고 압착시킨후 120℃로 유지되는 dry oven에서 건조시킨후 650℃, 5시간 동안 소성시켜 가스흡착소자인 세라믹쉬트를 제조하였다



[Fig.1] Schematic diagram of manufacture of an extruded honeycomb

[Fig.2] Schematic diagram of manufacture of mesoporous material

## 결과

### (1) 제올라이트를 이용한 monolith honeycomb 제조

[Fig.3]에 USY-제올라이트의 각 소성온도에 따른 XRD patterns을 그리고 [Fig.4]에 extruded honeycomb 제올라이트의 image를 나타내었다. [Fig.3]에 나타난 바와같이 각 소성온도에 따른 XRD의 patterns을 살펴보면, 소성온도를 650℃에서 700℃, 750℃, 850℃로 높임에 따라 기존의 제올라이트와 비교하여 intensity만 약간 변화만 있을 뿐 새로운 상의 생성은 보이지 않았다. 이것은 본 연구에서 선택한 USY-제올라이트는 소성온도를 650℃에서 850℃까지 증가시킨다 하더라도 기존의 제올라이트 구조가 붕괴되지 않는 내열성이 우수한 재료라는 것을 나타낸다. 본 제올라이트를 이용하여 [Fig.4]에서와 같이 형상 변환된 extruded honeycomb을 제조하여 소성온도에 따른 BET와 SEM image를 조사한 결과 또한 표면적의 변화가 나타내지 않는 미세조직 및 결정상의 변화가 없는 내열성이 우수한 재료라는 것을 다시한번 확인할 수 있었다.

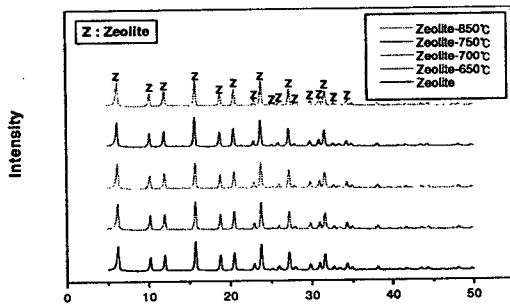


Fig. 3. XRD patterns of USY-zeolite calcined at different Cal. Temp.

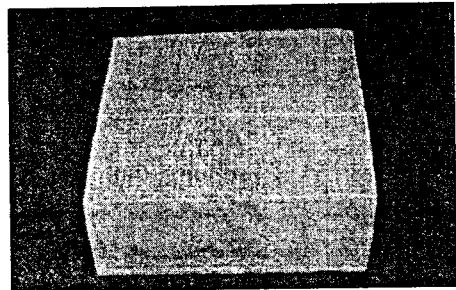
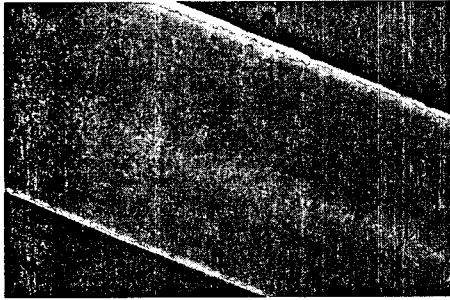


Fig. 4. Extruded Honeycomb

### (2) 중기공성(Mesoporous) 구조를 갖는 결정화합물의 섬유 (Fiber)를 이용하여 가스흡착소자 제조

중기공성 구조를 갖는 결정화합물의 섬유를 제조하기 위하여 pH3의 염산 수용액내에서 TMOS를 가수분해 시켜 만든 실리카 전구체와 계면활성제 수용액을 혼합한 후 점도가 대략 200000cP-800000cP를 갖을 때까지 aging 시킨후 centrifugal spinning apparatus를 이용하여 0.5cm-3cm 정도의 단섬유를 얻을 수 있었다. [Fig. 5]에는 centrifugal spinning apparatus를 사용하여 인출한 표면이 매우 매끄러운 섬유상 메조포러스 물질을 나타내었고 [Fig. 6]에서는 centrifugal spinning apparatus를 통해서 섬유를 인출하기전의 분말상태와 섬유를 인출한 이후의 XRD 패턴을 통해서 메조포러스 물질의 형상변화에 따른 결정성의 차이를 확인해 보았다. [Fig. 6(a)]는 분말상으로 합성한 메조포러스 물질의 XRD패턴이며, [Fig. 6(b)]는 섬유상으로 인출한 메조포러스 물질의 XRD패턴이다. 섬유상과 분말상의 결정화도를 비교해보면 섬유로 인출했을 경우 결정성이 증가함을 알 수 있다. 이렇게 하여 얻어진 섬유상 메조포러스 물질을 함침시키기 위한 가스흡착소자는 강도가 강하고 Corrugation

과 같은 성형을 할 때 파괴가 일어나지 않아야 하고, 공극이 많아서 mesoporous fiber를 함침시키면 쉽게 함침되고, 일단 함침된 mesoporous fiber는 세라믹 쉬트에 단단히 붙어서 떨어지지 않도록 해야한다. 이를 위하여 최적강도를 얻을 수 있는 유기바인더 및 무기바인더 등의 첨가량을 조사한 결과 유기바인더와 무기바인더를 각각 10%씩 첨가 하였을 때 적정강도를 나타내는 것을 확인하였다



mesoporous material

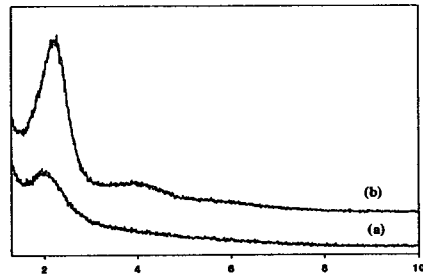


Fig. 6. XRD patterns of mesoporous material

#### 결론

표면적 특성 및 세공성이 우수한 제올라이트 분말을 이용하여 이를 하니컴 형상으로 성형화 하여 일정이상의 기계적 강도를 갖고 기공성 및 표면적의 특성이 우수한 extruded honeycomb을 제조하였고 또한 졸-겔공정을 이용하여 산성분위기에서 실리카 전구체와 계면활성제를 혼합한후 적당한 점도부근에서 Centrifugal Spinning Apparatus를 이용하여 섬유상 메조포러스를 합성한 후 섬유상광물, 펄프, 유기바인더, 무기바인더등을 혼합하여 가스 흡착소자를 제조하였다.

#### 참고문헌

1. K.T. Jung The Graduate School Dept. of Chem. Eng. Yonsei Univ. (1997)
2. Stucky, G.D.; Huo, Q.; Firouzi, A.; Chmelka, B.F. *Studies in Surface Science and Catalysis* 105, 3 (1997)
3. K.T. Jung, J.H. Hyun, and Y.G. Shul, *AIChE* 43, 2803, (1997)
4. Ogawa, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1149 (1996)
5. A. Horsley, Catalytic Environmental Report No. E4, Catalytica Studies Division Mountain View, CA, USA, 1993
6. M. Edward and N. Mukhopadhyay, VOC Control: Current Practices and Future Trends, Chemical Engineering Progress, July 1993.
7. M. Kosusko and C. M. Nunez, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 40 (1990) 254