

연속적인 결정화 방법에 의한 금속 지지체상에서 Zeolite-X의 결정성장

박 중 환 · 서 정 권* · 정 순 용* · 이 정 민* · 도 명 기

영남대학교 화학과, *한국화학연구소 화학공정연구센터
(1997년 7월 7일 접수, 1997년 10월 24일 채택)

Growth of Zeolite-X Crystals on Metal Sieves Surface by Continuous Crystallization Method

Jeong-Hwan Park, Jeong-Kwon Suh*, Soon-Yong Jeong*, Jung-Min Lee*, and Myung-Ki Doh

Dept. of Chem., Yeungnam Univ., Gyongsan 712-749, Korea

*Center of Chem. Eng., Korea Res. Inst. of Chem. Tech., Taejon 305-606, Korea

(Received July 7, 1997, Accepted October 24, 1997)

요 약 : 금속 지지체 표면에 연속적인 결정화방법으로 제올라이트-X의 피막을 형성시켜 필름을 제조하였다. 금속 표면에서의 제올라이트 결정의 성장은 금속 성분에 따라 많은 차이가 있으며 본 연구에서 사용한 stainless steel 316은 표면을 산처리하여 표면의 크롬층을 파괴 하여야 제올라이트 핵 형성이 용이 하였다. 연속적인 결정화 방법에 의해 제올라이트 결정 성장을 관찰하기 위해 12시간을 주기로 제올라이트-X 조성물($6.36\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-5.3\text{SiO}_2-190.8\text{H}_2\text{O}$)을 계속 공급하였다. 그리고 금속 표면과 제올라이트 핵의 생성 사이의 상호 관계와 메커니즘에 대해 조사 하였다. 그 결과 겔 조성물중 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 높을수록 금속 표면에 제올라이트 핵 형성이 용이하였으며, 금속 표면에 부착된 제올라이트 입자는 선형 성장을 계속하고 성장된 입자간에 축합반응에 의해 서로 연결되어 하나의 결정 형태로 된다는 것을 알 수 있었다. 필름 형태로 합성된 시료를 XRD 및 SEM으로 분석한 결과 제올라이트-X임을 확인하였다.

Abstract : The films of zeolite X on the surface of metal sieve were prepared by continuous crystallization method. It is known that the growth of zeolite crystal on the surface of metal is mainly dependent on the surface composition of metal sieve. In the present work, the zeolite nuclei could be easily formed as Cr content on the metal surface was removed by acid treatment. In order to investigate the procedure growing of zeolite crystal by the continuous crystallization method, the composition of zeolite X($6.36\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-5.3\text{SiO}_2-190.8\text{H}_2\text{O}$) was supplied every 12hour. Then the mechanism and inter-relationship between the metal surface and nucleation are investigated. The results show that as the content of silica increases in the gel mixture, the nuclei of zeolite are easily formed on the metal surface. Also, it was confirmed that the particle of zeolite stuck on the metal surface continues the linear growth. The particles are combined by the reaction of polycondensation, and finally become the shape of crystal. The sample synthesized by the film type was confirmed as zeolite X by the analyses of SEM and XRD.

1. 서 론

제올라이트는 결정성 알루미늄 실리케이트 화합물로서 일정한 크기의 기공과 규칙적인 배열을 갖고 있는 것이 특징이다. 그 특징을 이용하여 가스분리 및 촉매 반응과 같은 용도로 많이 이용되고 있다[1-3]. 향후 제올라이트에 대한 연구는 새로운 신소재로서 고체화학 분야에 많은 기여를 할 것으로 보이며 그 응용분야는 분리막, 분자전자재료, 제올라이트 전극, 비선형 광학물질, 화학 센서 등에 새로운 방향을 제시할 것으로 기대된다[4]. 최근의 제올라이트 합성에 대한 응용 분야로 볼 때 제올라이트를 이용한 박막제조, 식물성 섬유, 금속 표면 및 다공성 세

라믹등 다양한 지지체상의 피막(coating)제조에 대한 많은 연구가 보고 되고 있다[5-11]. 제올라이트 분자체의 응용성을 높이기 위해서는 어떤 형상을 갖는 것이 필요하며 이러한 경우에 최근까지는 제올라이트를 일정 형태로 성형화하는 방법이 일반적이었지만 그 제조 과정에서 기공 분포의 변화, 결합체에 의한 활성도 및 선택성의 저하, 성형체 내부로의 물질전달의 저해 등의 문제점이 발생하게 되었다. 이러한 단점을 개선하기 위해서 지지체의 표면이나 기공 내에 순수한 제올라이트 피막을 형성시키는 것이 중요하다. 따라서 물리적으로 압력에 견딜 수 있고 내열성이 큰 금속 지지체 표면에 순수한 제올라이트-X 결정으로 구성된 필름 형성이 요구되며, 이러한 경우에 촉매의 지지

체, 흡착제, 화합물의 분리등 산업의 여러 분야에 유용하게 사용할 수 있다. 현재까지 연구된 결과로 보면 스텐레스 금속 지지체는 비활성인 표면 특성 때문에 제올라이트 필름 형성이 곤란한 지지체로 알려져 있다. 본 연구에서는 금속 지지체 표면에 제올라이트-X를 연속적인 결정화(Continuous Crystallization) 방법에 의해 피막(Coating)을 형성시켰다. 그리고 제올라이트-X의 결정 성장에 미치는 영향요소 및 특징 등을 XRD, 주사식 전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 또한 제올라이트 필름 형성에 있어서 금속 지지체 표면과 제올라이트-X 결정핵 사이의 상호 작용에 대하여 조사하였다.

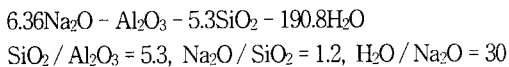
2. 실험

2.1. 출발물질

본 연구에서는 지지체로써 stainless steel 316 sieve(기공 크기 10 μm, 10 mm×10 mm×1.8 mm)시편을 사용했으며 모든 시료는 에탄올로서 비등점에서 약 60분 동안 끓인 다음 증류수로서 세척하고 H₂O:H₂O₂:NH₄OH=5:1:1 용액에 담근뒤 30±5℃에서 10분 동안 유지시킨 다음 증류수로 세척하고 다시 H₂O:H₂O₂:HCl=6:1:1 용액에서 담근뒤 30±5℃에서 10분 동안 유지시켰다. 그리고 과량의 증류수로 초음파 세척을 실시하였다[12]. Table 1은 시료 표면의 세척절차 및 방법에 대하여 나타내었다. 한편 제올라이트-X의 합성 원료로서 규산나트륨용액은 KS규격품 1, 2, 3호 중에서 SiO₂/Na₂O의 몰비가 3.5인 3호를 사용하였으며 알루미늄나트륨 용액은 분말상 수산화알루미늄(Junsei제, Al₂O₃ 64 wt%)에 일정량의 수산화나트륨(Tedia제 GR grade)과 증류수를 가하고 상압하에서 가열 용해시킨 후 다시 증류수를 가하여 희석시켜 Na₂O/Al₂O₃ 몰비가 3.06, H₂O/Na₂O 몰비가 27.81이 되도록 조작하여 사용하였다.

2.2. 제올라이트 합성 및 분석

위에서 기술한 방법으로 제조한 규산나트륨 용액과 알루미늄나트륨 용액을 상온에서 다음과 같은 조성비로 배합하고, 고속 Mixer(3600 rpm)로 하이드로겔화(hydrogelation)시켰다.



이 겔조성물을 테프론이 코팅된 250 ml 압력용기(autoclave)에 넣고, 전처리된 metal sieve시료가 용기 벽면에 수직으로 위치하게 고정시킨 다음 밀폐시켜 25℃하에서 12시간 노화(aging)시킨 후, 105℃로 승온하여 12시간 결정화 시켰다. 상기 겔 조성물을 다시 교환하고 결정화 회수별로 시료를 채취하여 초음파 세척기에서 증류수로 잘 세척한 다음 100℃에서 6시간 건조한 것을 합성시료로 사용하였다. Fig. 1은 이상에서 설명한 합성절차에 대한 개략도이다.

또한 stainless steel 316 metal sieve에 부착된 제올라이트 성분의 결정성은 X-ray 회절분석기(Rigaku제 Model D/Max 3B)에 의해 Ni Filter를 통과시킨 CuK_α radiation으로 2θ = 5~50° 범위에서 측정하였으며, 지지체의 표면상태와 제올라이트 피막의 두께 및 결정형태는 주사식 전자 현미경(Jeol제 Model JSM-

Table 1. Procedures for Cleaning Metal Sieves

Cleaning sequence	Composition	Condition
1st Treatment	EtOH	reflux, 60min water rinse
2nd Treatment	H ₂ O : H ₂ O ₂ : NH ₄ OH = 5 : 1 : 1	30±5℃, 10min water rinse
3rd Treatment	H ₂ O : H ₂ O ₂ : HCl = 6 : 1 : 1	30±5℃, 10min water rinse and ultra sonic, 10min

*사용된 시약 : H₂O : distilled deionized
H₂O₂ : 30% stabilized, Merck
NH₄OH : 25%, JT Baker
HCl : 36~38%, JT Baker

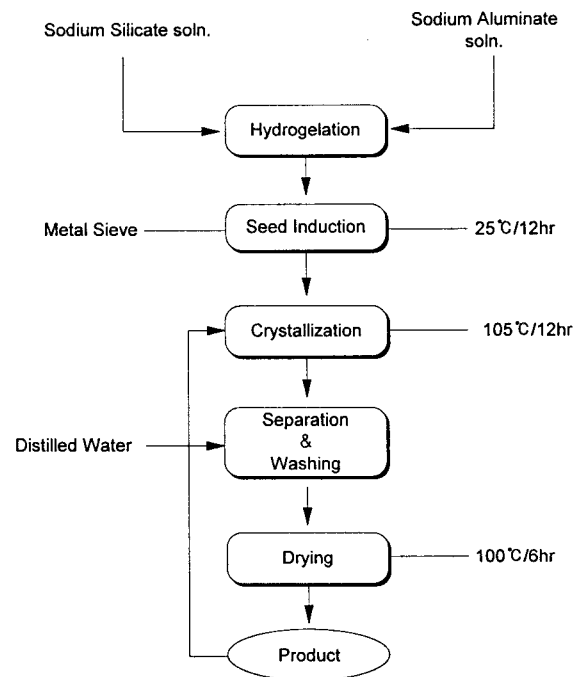


Fig. 1. Schematic diagram for the deposition of zeolite-X on metal sieve.

840A)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

지지체로 사용한 metal sieve, 연속적 결정화 방법으로 처리한 시료 및 겔상에 존재하는 시료의 X-선 회절 특성 피크를 Fig. 2에 나타내었다. Metal sieve지지체는 거의 무정형 상태의 불규칙한 특성 피크들이 관찰되었으며, 2θ = 44°에서 한 개의 피크가 확인되었다. 1차 처리한 시료의 경우에는 제올라이트-X 특성 피크가 명확히 나타나지 않았으나 3차까지 연속적 결정화 처리한 시료는 제올라이트-X 구조의 특성 피크가 명확히 나타났다. 이러한 결과는 연속적 결정화 과정에서 metal sieve 지지체에 계속해서 제올라이트-X가 생성되고 있음을 의미하며

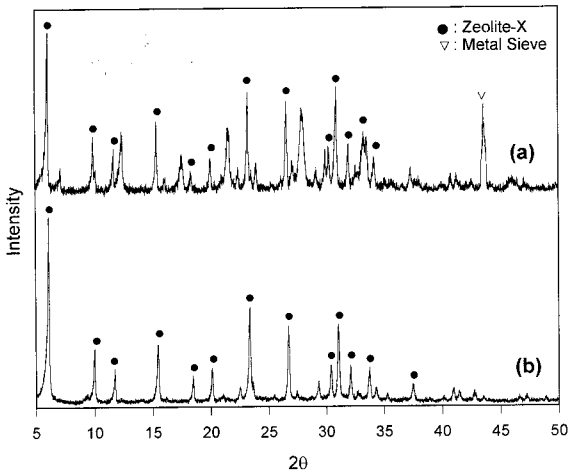


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of zeolite-X on (a) stainless steel 316 metal sieve, (b) gel phase.

또한 metal sieve 지지체상에 부착된 제올라이트-X가 연속적 결정화 과정에서 주변의 반응계와 계속적으로 접촉함으로써 결정화도가 증가하기 때문으로 볼 수 있다.

Metal sieve 지지체상에서 제올라이트-X 필름 형성은 지지체의 표면 상태가 매우 중요하다. 본 연구에서는 지지체 표면에 존재 할 수 있는 유기 및 무기 화합물 등의 오염물질을 제거하고 표면을 활성화시키기 위해서 앞 실험 방법에서 언급한 Table 1과 같이 시료를 처리하였다. 1차 처리 방법으로 에탄올을 사용하여 지지체 표면의 유기 화합물을 제거하고 2차, 3차 처리 방법에 의해 산과 알칼리로 무기물 제거와 표면을 활성화시켰다. 지지체 표면 처리한 시료와 처리하지 않은 시료를 같은 합성 조건하에서 결정화시킨 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 지지체 표면을 전처리하지 않은 시료는 매우 낮은 농도의 개별입자 형태로 결정이 성장하며 제올라이트-X 필름이 형성되지 않았다. 이것은 지지체 표면에 존재하는 유기, 무기화합물의 오염과 표면의 비활성화 영향에 의한 것으로 생각되며, 한편 지지체 표면을 전처리한 시료는 매우 높은 농도의 제올라이트 결정과 필름을 형성함이 관찰되었다. Valtchev와 Mintova의 연구 결과 [9]에 의하면 제올라이트 필름 형성의 특징은 지지체의 구성 성분에 따라 전처리 방법이 달라져야 하며, 본 연구에 사용한 스테인레스 스틸 지지체의 경우 유기 용매나 알칼리 용액만으로는 표면을 활성화시킬 수 없다. 그러므로 본 연구 결과[Fig. 3(b)] 전처리후 제올라이트-X 필름 형태의 시료를 제조 할 수 있었던 이유는 산 처리 과정에서 사용한 지지체 내에 포함된 크롬층을 파괴하여 표면을 활성화시켰기 때문으로 볼 수 있다. 일반적으로 금속 지지체의 특성이 제올라이트 필름의 성질, 제올라이트 결정의 크기, 필름의 두께 등을 좌우하며 금속 표면에서의 제올라이트 성장은 금속의 종류, 순도, 표면상태에 의해 달라진다. 금속 표면의 화학적 조성이 제올라이트 필름 및 피막 (coating) 결정 성장에 미치는 영향에 대해서 단일 성분의 금속을 이용하여 연구 한 바가 있다[13, 14]. 즉, 은(Ag), 동(Au), 니켈(Ni) 등의 금속은 제올라이트 필름 결정을 잘 형성하는 반면 납(Pb), 크롬(Cr), 주석(Sn)등은 제올라이트 필름 형성이 잘 되

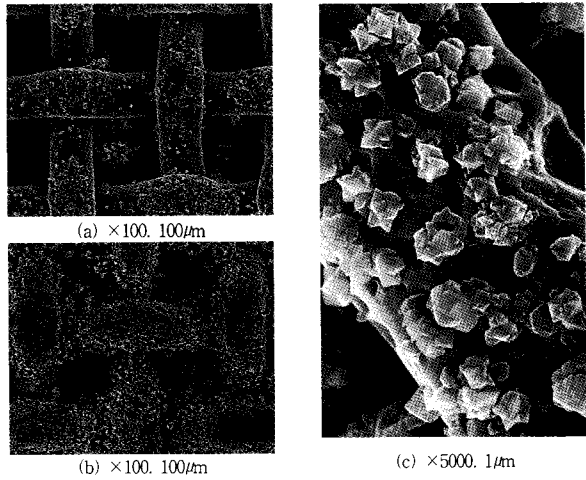


Fig. 3. SEM photographs of zeolite-X depositions on metal sieves after 12hrs crystallization : (a) untreated; (b) acid-treated; (c) surface of (b).

지 않는다. 이 이유로 각 금속별 표면장력의 차이로 설명하고 있으며 예를 들어 구리(Cu), 니켈(Ni), 은(Ag)등은 금속 표면장력이 매우 큰 물질이며 납(Pb), 주석(Sn)등은 매우 낮은 금속 표면장력을 갖는다. 그러므로 순수 금속 지지체의 화학적 조성에서 나타난 제올라이트 필름 형성의 현상이 넓은 의미로 금속 합금에서도 같은 결과를 초래한다. 본 연구에서 사용한 금속 지지체의 화학적 조성은 0.07% C, 0.6% Si, 1.0% Mn, 18% Cr, 13% Ni, 2.0% W, 0.02% S, 0.03% P, 65.28% Fe으로 구성되어 있으며 이들 성분중 18% Cr이 제올라이트 핵 형성 및 필름 형성에 영향을 미칠 것으로 생각된다. 앞에서 언급한 것과 같이 전처리후 결정화시킨 시료를 SEM으로 관찰한 Fig. 3(c)을 볼 때 산처리 과정에서 생성된 것으로 보이는 부식 부위에 주로 제올라이트 결정이 생성되었다. 이 사실은 Valtchev 등의 연구 결과[9]와 같이 시료의 전처리 과정에서 산처리에 의해 낮은 산화성을 갖는 표면 크롬층의 부분적 파괴에 의한 표면 활성화의 결과로 생각된다. 그러므로 본 연구에서 사용한 지지체와 같은 합금에서 제올라이트의 필름 형성을 용이하게 하기 위해서는 전처리에 의한 표면 활성화 방법이 매우 중요하다.

한편 제올라이트-X 필름 형성 속도는 지지체 표면에 생성된 핵의 수와 밀도에 비례한다. Fig. 4는 지지체 표면에 핵 형성을 위해 겔 조성별로 실험한 시료를 주사식 현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 4(a)는 별도로 핵을 생성시키지 않고 제올라이트-X 겔조성물을 그대로 사용하여 48시간 동안 결정화시킨 결과이며, Fig. 4(b)는 SiO₂/Al₂O₃의 몰비가 15인 겔조성물을 사용하여 상온에서 40시간 노화(aging)시킨 다음 SiO₂/Al₂O₃의 몰비가 5.3이 되게 조절한 겔조성물 하에서 48시간 결정화 시킨 결과이다. 그리고 Fig. 4(c)는 TEOS(Tetra ethyl orthosilicate)를 가수분해시켜 상온에서 40시간 지지체와 함께 노화시킨후 지지체를 겔용액과 분리시켜 제올라이트-X 겔 조성물(SiO₂/Al₂O₃ = 5.3) 하에서 48시간 동안 결정화시킨 결과이며 Fig. 4(d)는 (c)의 표면 상태를 보다 높은 배율로 관찰한 것이다. 제올라이트-X 겔 조성물로만 핵을 형성시키고 결정화 시

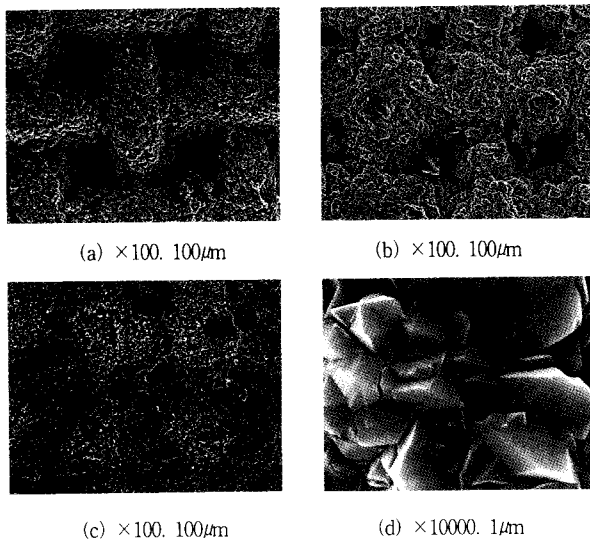


Fig. 4. SEM photographs of Zeolite-X films formed on metal sieves after 48hrs crystallization : (a) unseeding; (b) zeolite composition seeding; (c) silica seeding by TEOS; (d) surface of (c).

켰을 때에는 지지체 표면에 개별 입자들이 많이 부착되어 있고, 각 개별 입자가 새로운 겔 조성물에 의해 성장하였으며 필름 형성 또한 매우 불균일한 상태이다. 그러나 고실리카 조성물로 노화 전처리한 후 전체 겔조성물이 $SiO_2/Al_2O_3 = 5.3$ 이 되도록 조절한 다음 결정화시킨 시료는 많은 핵이 생성되어 균일한 입자가 성장되었다. 또한 각 입자간에 서로 연결되어 하나의 층과 같이 결정이 성장하는 것을 볼 수 있었다. 금속 지지체를 실리카 겔조성물 하에서 핵을 형성시키고 제올라이트-X 겔 조성물 하에서 결정화시킨 시료는 매우 균일하고 미세한 입자가 금속 지지체 전체에 생성되었으며 전자의 시료와 비교시 금속 지지체에 필름층 형성 속도가 빠르게 나타났다. 이 시료의 표면을 보다 높은 배율로 확대하였을 때 제올라이트-X의 입자들이 서로 연결되어 균일한 크기로 성장되어 있었다. 상기 결과를 볼 때 금속표면에서 제올라이트 핵이 생성되는 핵의 수와 밀도는 금속 표면 상태의 활성화와 더불어 겔 조성물의 종류에 따라 달라질 수 있다. 본 연구 결과로는 겔 조성물 중 SiO_2/Al_2O_3 의 비가 높을수록 금속 지지체에서의 핵 형성이 잘 이루어지는 것으로 나타났다.

제올라이트 결정 성장은 겔 중에 포함하고 있는 핵을 중심으로 일어나거나 제올라이트 결정중 외각의 반응성을 갖는 group과 반응에 의해 이루어진다. 본 연구에서는 금속 지지체 표면에 핵을 형성시키고 외부로부터 결정화에 필요한 겔 반응물을 계속적으로 공급함으로써 핵으로부터 결정을 연속적 결정화에 의한 제올라이트-X 필름 형성 실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었는데 3차까지 연속적으로 결정화 처리한 시료의 경우는 형성된 제올라이트-X 필름층의 두께가 약 $10\mu m$ 정도 되었다.

Lechert 등의 연구 결과[15]에 의하면 제올라이트 결정 성장 속도에 있어서 결정 부피의 증가 dV/dt 는 결정화에 가용 표면, S에 비례한다.

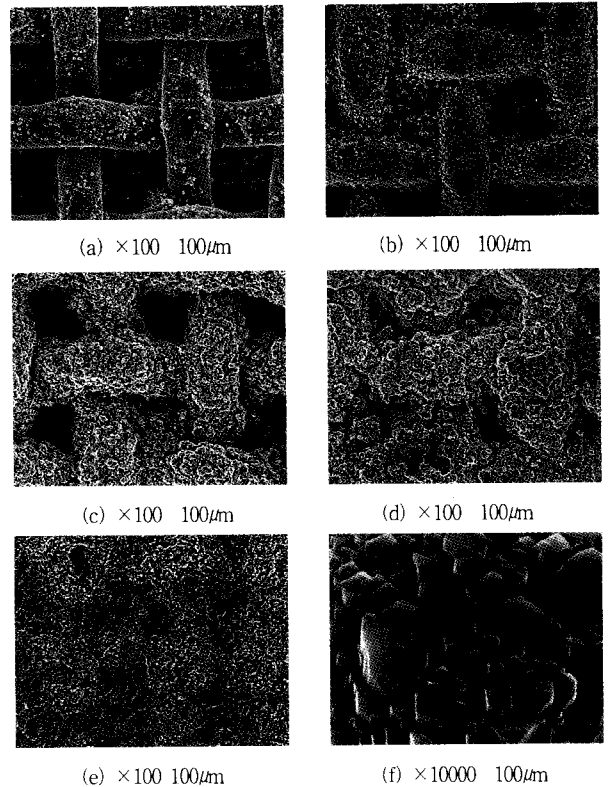


Fig. 5. SEM photographs of Zeolite-X films formed on untreated metal sieves by continuous crystallization after : (a) 12hrs(1st treatment); (b) 24hrs(2nd treatment); (c) 36hrs(3rd treatment); (d) 48hrs(4th treatment); (e) 60hrs(5th treatment); (f) Surface of 5th treatment.

$$dV/dt = k \cdot s(t) \tag{1}$$

여기서 k는 결정화 과정의 선형 성장(Linear growth) 속도 상수이다. (1)식에서 부피, V를 결정화된 단위 결정수, x로 대체하면 제올라이트-X 결정 생성의 속도식은 다음과 같다.

$$x = x_0(1 + kt/r_0)^3 \tag{2}$$

여기에서 x_0 는 시간 $t=0$ 에서의 결정수의 측정량이며, 핵 x_0 를 포함하고 있는 실험에서는 batch에 부가된 핵의 수를 의미한다. r_0 는 핵의 평균 직경이다. 핵이 생성되지 않은 실험에 대해서 (2) 식은 다음과 같으며 매우 정확도를 갖는다.

$$x = x_0(1 + k(t - t_1)/r_0)^3 \tag{3}$$

여기에서 t_1 는 핵의 생성기간, x_0 는 시간 t_1 이 경과된 후 생성된 핵의 수를 나타내며 r_0 는 결정화 과정에서 생성된 핵의 직경이다. 또한 제올라이트는 결정 성장 과정 동안 겔은 결정 성장 표면에 부착되어지는 반응물을 공급해준다. 그리고 결정 성장 과정은 여러 가지 단계로 분리 할 수 있으며, 첫 번째 단계는 용액 상으로부터 반응 표면으로 반응물의 확산이다. 두 번째 단계는 결정의 반응성 group과 용액상의 group과의 반응 단계로서 최종 제올라이트 결정 구조의 구성 요소에 접근하는 핵과의 반응

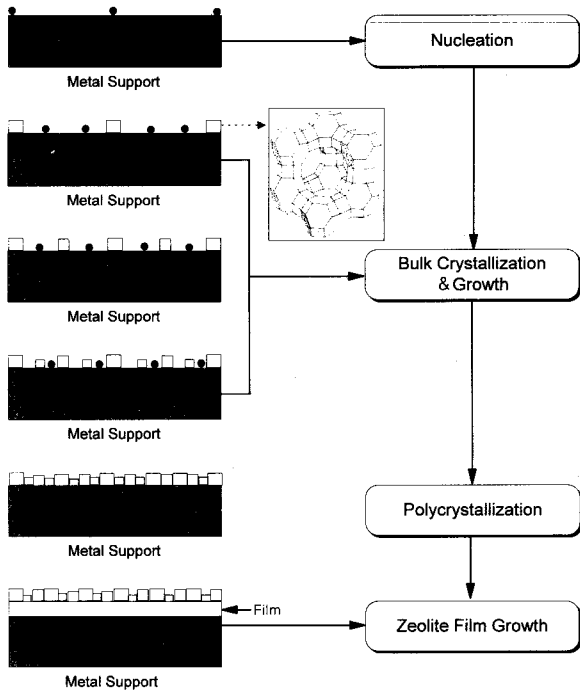


Fig. 6. Polycrystallization mechanism for zeolite film formation on metal substrate.

이다. 금속 지지체에서의 결정 성장의 메커니즘을 다음과 같이 설명할 수 있다.

그리고 제올라이트 구성 성분중 aluminate는 결정 표면에서 주위의 Na^+ 이온을 갖고 $\equiv\text{Al}^--\text{OH}$ 로 존재하고 silicate는 $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{Na}^+$ 혹은 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 로 존재한다고 할 때 aluminate와의 반응은 $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$ 에 의해 OH 리간드의 친핵 치환 반응이 일어난다. 표면에 있는 silicate group은 용액상의 silicate group과 H_2O 를 방출하면서 보다 높은 온도에서 축합반응이 일어난다. 그러므로 Fig. 5(a)와 같이 최초 제올라이트 금속 지지체에 부착되는 것을 보면 매우 낮은 농도로 결정을 형성하는 것을 알 수 있으며, 분포 자체 또한 매우 불균일하다. 그 이유는 앞에서 설명한 것과 같이 표면 활성도와 관계가 있는 것으로 생각된다. 2차 처리한 Fig. 5(b)에서는 1차 처리과정에서 생성된 입자가 보다 큰 입자로 성장하고 입자가 생성되지 않은 부위에 다시 입자가 생성되어 성장하고 있는 것을 볼 수 있다. 이 사실로 미루어 볼 때 제올라이트 결정 표면에 상존하는 반응성 group과 겔 상에 존재하는 반응물과 상호 반응하여 결정을 성장시키고, 아울러 비활성인 금속 표면이 겔 조성물에 의해 활성화되어 새로운 핵종이 생성되고 결정으로 성장하고 있다. 이 연속적 결정화 메커니즘에 의해 Fig. 5 (c), (d), (e)와 같이 새로운 반응물 조성을 계속 공유하여 줄 때 결정은 계속 성장과 생성이 반복되어 제올라이트 필름이 형성되는 것으로 해석 된다. Fig. 5(f)는 5차 처리한 시료(e)의 표면을 보다 높은 배율로 본 것으로서 필름 표면은 계속 성장을 하고 있고, 보다 미세한 입자와 큰 입자간에 서로 연결되어 필름을 형성하고 있었다. 따라서 본 연구의 결과를 종합하여 볼 때 Fig. 6과 같은 메커니즘으로 필름이 형성되는 것으로 설명할 수 있었다.

제1단계는 금속 표면이 활성화에 의해 $-\text{OH}$ group이 형성되

고 제올라이트 조성물의 반응성group, $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{Na}^+$, $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, $\equiv\text{Al}^--\text{OH}$ 등과 반응하여 제올라이트 핵이 생성되는 과정이다. 이 단계는 최초 처리시에도 일어나지만 금속 표면 전체가 덮일 때까지 계속적으로 일어날 수 있다.

제2단계는 금속 표면에 형성된 핵으로부터 겔중에 포함된 반응group에 의해 bulk한 상태로 결정이 성장하는 단계로써 개별 입자들이 성장하는 과정이다.

제3단계는 전단계에서 성장된 개별 입자간의 반응group에 의해 연결되는 과정으로써 polycrystallization단계라 할 수 있다. 이 단계에서도 1, 2단계가 동시에 일어나면서 결정들이 성장하게 된다.

제4단계는 필름 형성 및 성장 단계로써 필름 표면의 결정들이 면 성장과 같이 성장을 계속하고 표면에서는 2단계 성장과정과 같이 개별 결정들이 성장하면서 다시 3단계의 polycrystallization이 이루어진다. 그러므로 결론적으로 제올라이트 필름 형성 단계는 크게 나누어 4단계로 구분 할 수 있으며 연속적으로 반응물을 공급하여 줄 때 연속적 결정화(Continuous Crystallization)에 의해 금속 표면에 제올라이트 필름 형성이 가능하였다.

4. 결 론

금속 지지체상에서 연속적 결정화 방법에 의해 제올라이트-X 필름 형성에 관해 연구하였다. 제올라이트-X 필름 형성은 금속 지지체의 구성 성분에 의해 표면 활성도가 다르고 표면을 활성화시키기 위해서는 표면을 산처리 함으로써 증가시킬 수 있으며, 아울러 핵을 형성 시켜주는 겔의 조건에 따라서 달라진다. 본 연구에서는 산처리후 제올라이트 반응물중 실리케이트 함량이 높을수록 금속표면에 제올라이트 핵이 많이 생성된다는 결과를 얻었으며 금속표면에서의 제올라이트 필름형성 단계로써 Nucleation단계, Bulk Crystallization단계, Polycrystallization단계, Film Growth단계로 이루어짐을 관찰하였다. 그리고 금속지지체 표면에 제올라이트 반응물을 연속적으로 공급함으로써 제올라이트-X의 필름 형성을시킬 수 있으며 입자의 크기, 필름의 두께, 밀도 등을 조절할 수 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. J. Naber, K. De Jong, W. Stork, N. Kuipers, and M. Post, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 2197(1994).
2. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley, New York(1994).
3. P. Michiels and O. C. E. De Herdt, "Molecular Sieves Catalysis", Pergamon Process, Oxford(1987).
4. G. A. Ozin, A. Kuperman and A. Stein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28**, 359(1989).
5. M. D. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, *Journal of Membrane Science*, **82**, 15(1993).
6. E. R. Geus, M. J. den Exter and H. Van Bekkum, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 3101(1992).
7. T. Sano, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri and M. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 3101(1992).

8. M. D. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, *Journal of Membrane Science*, **57**, 289(1991).
9. V. Valtchev and S. Mintova, *Zeolites*, **15**, 171(1995).
10. S. Davis, E. Borgstedt, and L. Saib, *Chem. Mater.*, **2**, 712(1990).
11. J. H. Park, J. K. Suh, S. Y. Jeong, J. M. Lee, and M. K. Doh, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **8**, 204-210(1997).
12. J. Jansen, W. Nugroho, and H. Van Bekkum, In proceedings from the 9th IZC(Eds. R. von Balmoos, J. Higgins and M. Treacy) Butterworth-Heinemann, stoneham, p. 247(1993).
13. R. Cahn, and P. Haasen, *Physical Metallurgy* vol. 1, Moskow, Metallurgy(1987).
14. N. Muracha, *Reference Book of Non-Ferrous Metals* vol. 1, Moskow, Metallurgy(1953).
15. H. Lechert, *Zeolites*, **17**, 473-482(1996).