

NaX zeolite의 결정성장에서 seed 첨가에 따른 영향

하종필, 김익진

한서대학교 재료공학과 무기재료 공정연구소, 서산, 356-820
(1998년 11월 12일 접수)

The effect of seeding on crystal growth of NaX zeolite

Jong Pil Ha and Ik Jin Kim

Institute for Processing and Application of Inorganic Materials, PAIM.

Department of Material Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea

(Received November 12, 1998)

요 약 NaX zeolite 결정을 성장시키기 위하여 $4.12\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{SiO}_2 \cdot 593\text{H}_2\text{O}$ 의 몰비를 가진 모액에 합성된 NaX powder(1~2 μm)를 seed로 첨가하였다. 그 결과 초기 혼합물에 seed를 첨가하므로 결정화 시간을 감소시킬 수 있었으며, 결정의 크기도 감소하는 것으로 나타났다. 하지만 결정화 시간을 증가시키면 NaX zeolite 결정은 보다 안정한 NaP zeolite와 또 다른 상으로의 전이가 발생하였다. 본 연구에서 우리는 이러한 결과에 대해서 XRD, SEM, FT-IR과 BET을 이용하여 상세하게 연구하였다.

Abstract NaX zeolite crystal were grown from seed elements of synthetic NaX (2~3 μm) Powder in a mother liquor having an approximate reactant composition $4.12\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{SiO}_2 \cdot 593\text{H}_2\text{O}$. The result was that crystallization time of NaX zeolite was reduced with adding seed materials to the initial mixture and crystal size was reduced. but with increasing crystallization time, NaX zeolite crystal transform into a more stable phase of NaP or another type zeolite. In this study, We investigated detailed factors which NaX crystal has been determined by a combination of SEM, XRD, FT-IR, and BET.

1. 서 론

Zeolite는 AlO_4 와 SiO_4 의 사면체 구조가 3차원적으로 발달된 골격구조를 가진, 규칙이 바르게 배열된 aluminosilicate 점토질 광물이다. 이들의 골격 구조는 Al과 Si 원자가 각각 O원자와 결합을 이루고 있으며, primary building unit인 SiO_4 는 tetrahedra 구조 중에 1개의 Si^{4+} 원자와 4개의 O원자의 결합으로 전기적으로 안정된 결합인 반면에, AlO_4 는 tetrahedra 구조 중에 1개의 Al_3 원자와 4개의 O원자 결합으로 이루어졌기 때문에 전체적으로 negative charge(-1)를 가지게 된다. 이러한 negative charge는 합성과정에서 존재하는 양이온(counter ions)에 의해서 균형을 이루게 된다[1-3].

합성된 zeolite의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mole 비가 낮은 A형과 X형 zeolite는 상대적으로 골격구조 내에 Al원자의 존재비가 증가하게 되며, 또한 Al원자 근방에는 전하적인 중성을 유지하기 위하여 많은 금속양이온이 존재하게 되

며, 물분자로 채워져 있는 channel과 상호 연결된 void를 함유하고 있어 분자크기의 일정한 모양의 cavity나 pore를 가지므로 분자체 역할을 할 수 있다[4-6]. 또한 이들 구조내에 존재하는 세공은 배기할 때 구조가 부서진다는지 흡착된 물질이 세공 표면에 고착된다는지 하는 특수한 경우를 제외하면, 세공 내에 들어있는 물질의 대부분은 가역적으로 탈착된다. 탈착된 후 비어있는 세공에서는 다시 흡착이 일어나고 세공내에서 촉매 반응도 진행되므로 세공은 zeolite의 흡착이나 촉매 성질을 이해하는데 중요하며, 이들 zeolite의 세공 입구는 산소 원자 고리의 개수 외에도 산소 원자 고리의 배열 형태와 치환된 금속양이온에 따라 달라진다[7, 8].

정팔면체의 각 꼭지점이 잘린 sodalite와 겹사각형 고리(double 4-ring)로 이루어진 cubic의 결정 구조를 가지는 A형 zeolite는 보통 나트륨(Na) 이온을 양이온으로 하며, 이들의 유효 세공 크기는 4 Å(4A형)이고, 치환된 양이온이 칼륨(K) 이온이면 유효 세공 크기가 3 Å

(3A형), 양이온이 칼슘(Ca) 이온이면 5 Å(5A형)로 달라진다. 또한 결정 구조가 꼭지점이 잘린 정팔면체가 겹육각형 고리(double 6-ring)와 octahedral구조를 이루는 zeolite X와 Y는 Isostructure로 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 mole 비가 2.5 ± 0.5 범위인 것을 X형 zeolite라 하며 친수성을 나타내고, 4 이상은 Y형 zeolite라 하며 소수성을 나타낸다. X형 zeolite의 양이온이 나트륨 이온이면 세공 크기가 13 Å이어서 13X라고 부르나, 양이온이 칼슘 이온이면 세공 크기가 10 Å 정도로 줄어 10X라고 부르며, 특히 zeolite 13X는 골격 내에 존재하는 많은 양이온에 의한 극성점과 큰기공(13 Å)을 이룬다[9-11].

13X zeolite는 구조적으로 안정하고 큰기공을 가지고 있어 특히 낮은 분압하에서 수분의 흡착력이 뛰어나며, 또한 수분의 존재 하에서 자신의 무게에 25~30% 정도의 수분을 흡수할 수 있는 효과적인 건조 능력을 가지고 있는 친수성 zeolite의 대표적인 예이다[12]. 이러한 NaX zeolite의 뛰어난 수분흡착성은 주로 반도체 clean room에 ceramic paper로 만들어진 honeycomb rotor형 제습기와 선박, 제약, 국방산업과 특정한 저온의 절대습도를 필요로 하는 전자 및 식품 포장산업에 널리 이용되고 있다[13-16]. 특히 현재 반도체 clean room에 사용되어지고 있는 honeycomb rotor의 제습제로는 일반적으로 silica gel을 사용하고 있으나, 미래의 반도체 산업의 추세는 보다 고집적화 되어가고 있기 때문에 clean room 내의 분위기도 보다 더 청정한 분위기와 저습의 분위기를 요하게 되었다. 그러나 현재의 silica gel은 상대습도 80% 이상의 고습 영역에서는 탁월한 제습 능력을 나타내지만, 상대습도 20% 미만의 저습 영역에서는 제습 능력이 현저히 감소하므로 저습 영역에서 탁월한 제습성을 나타내는 친수성 NaX zeolite의 적용이 필요하다[17-19].

본 연구에서 수열합성법으로 합성된 NaX zeolite의 생성 mole 비는 $0.9 \pm 0.2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5 \pm 0.5\text{SiO}_2 \cdot \text{YH}_2\text{O}$ 로 저밀도의 ceramic paper로 이루어진 honeycomb 구조에 몰유리를 binder로 사용하여 제습기 rotor에 코팅하여 적용하기에는 너무 미세(1~2 μm)하므로 합성된 NaX powder를 seed로 사용하여 NaX zeolite의 결정크기를 5~10 μm로 성장시키며, 반응시간의 변화에 따른 상전이와 결정 성장의 문제를 규명하기 위하여 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

NaX형 zeolite는 수열합성법으로 합성하였으며, Al_2O_3 와 SiO_2 의 source는 각각 sodium aluminate(NaAlO_2 ,

Junsei chemical Co., Ltd.)와 colloidal silica(40 wt%, Aldrich chemical Co., Inc.)이며, 부족분의 Na_2O 량을 보충하기 위해서는 sodium hydroxide (NaOH, Yakuri Pure Chemical Co., Ltd.)를 사용하였다. 또한 결정성장을 촉진하기 위해 사용한 seed는 1~2 μm로 미세하고, 결정크기가 균일한 NaX zeolite를 사용하였다. zeolite 합성에 필요한 양의 sodium aluminate, colloidal silica, sodium hydroxide를 각각 일정량의 증류수를 이용하여 완벽하게 이온화시킨 후 filter paper를 이용하여 filtering을 진행한다. 준비되어진 용액 중 colloidal silica 용액에 sodium hydroxide 용액을 첨가한다. 이때 첨가와 동시에 강한 gellation이 발생한다. 이때 발생한 gel은 교반만에 의해서는 다시 이온화되지 않기 때문에 hot plate에서 교반과 함께 80°C로 가열하여 용해한다. 완전히 이온화가 되면 일정량의 증류수를 투입하여 용액의 온도를 낮추어준 후 다시한번 filtering을 한다. 이렇게 준비되어진 colloidal silica와 sodium hydroxide의 혼합용액에 sodium aluminate 용액을 천천히 drop by drop의 형태로 투입한다. 이때 gellation이 발생하기 때문에 교반기를 이용하여 균일한 반응이 진행할 수 있도록 교반을 진행한다.

이때 seed는 미리 전체 반응에 사용되어지는 증류수 중 일부에 교반을 통하여 완전하게 분산되어진 seed를 반응용액에 투입하며, 혼합이 완료되면 약 10분간 더 교반을 진행하여 seed가 완전히 반응용액에 분산되어질 수 있도록 한다. 이때 첨가되어지는 seed의 양은 전체 반응물 중 H_2O 를 제외한 양의 0.5%로 하였다.

투입이 완료된 후 약 10분간 교반한 반응물을 Polyethylene 용기에 넣고 테프론이 코팅된 autoclave에 넣어 90°C로 조정된 convection dry oven(300-M)에서 일정한 반응시간 동안 자생 압력하에서 반응이 진행할 수 있도록 하였다. 반응이 종결된 후 얻어진 생성물은 washing 용액(pH=10)을 이용하여 washing 및 filtering한 후 100°C의 vacuum dry oven에서 24시간 건조하였다.

합성된 zeolite는 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 각각의 미세구조와 결정형상을 관찰하였으며, seed의 량과 반응시간의 변화에 따른 생성상을 분석하기 위해서 X-선 회절분석(XRD)을 행하였다. 이때 측정조건은 $\text{CuK}\alpha$ target, Ni filter를 사용하여 2θ 값 3~40°를 행하였다. 또한 생성물의 결합관계를 규명하기 위하여 FT-IR 분석을 실행하였고, 세공의 크기와 분포도 및 비표면적은 BET로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

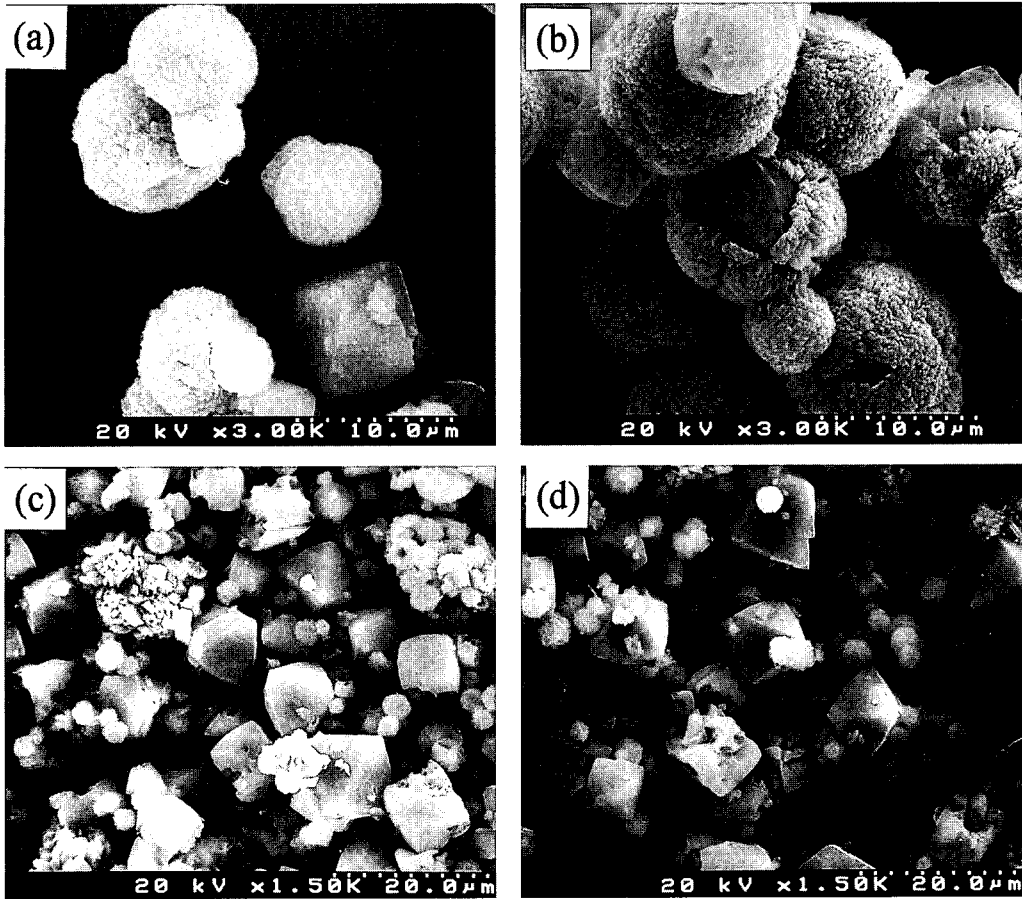


Fig. 1. SEM of synthesized zeolite as a function of crystallization time at 90°C without seed, $(4.12\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{SiO}_2 \cdot 593\text{H}_2\text{O})$. (a) 3 days, (b) 5 days, (c) 7 days, (d) 9 days.

3.1. seed를 첨가하지 않은 실험에서의 결정 성장 효과

Fig. 1 seed를 첨가하지 않고 합성한 NaX zeolite의 SEM 사진이다. 3일 반응 후 얻어진 생성물의 SEM 사진에서 전체적으로 약 6~10 μm 크기의 구형의 NaP zeolite가 주 결정상으로 존재하면서 약 8 μm 크기의 NaX zeolite인 octahedral 구조의 결정상이 나타나고 있다. 5일 반응 후에는 NaP zeolite 결정의 크기가 약 10~12 μm의 크기로 성장됐고, NaP zeolite의 내부에 NaX zeolite가 존재하며, NaP zeolite의 표면에 균열이 발생하면서 NaX zeolite가 표면으로 돌출되어 나오고 있다. 7일 반응 후 약 14 μm 이상의 큰 NaX zeolite의 결정과 크기의 편차가 큰 약 4~5 μm의 작은 NaX zeolite의 결정이 보이고 있으며, 약 5 μm 크기의 구형 NaP zeolite의 결정상도 공존하고 있다. 이는 3일의 반응에서 나타났던 NaP zeolite의 결정 크기가 약 14 μm 이었던 것과 비교하면 상당히 작아진 것을 알 수 있다.

또한 9일 반응 후에 약 14 μm 이상의 NaX zeolite 결정이 7일과 비교하여 그 숫자가 증가한 것이 확인된다. 또한 4~5 μm의 NaX zeolite 결정들의 존재비는 감소한 반면 약 10 μm 정도의 중간 크기 NaX zeolite의 존재비는 증가하였으며, 적은 양의 구상인 NaP zeolite의 결정 크기는 7일의 반응시간과 거의 동일한 크기를 보인다. 이는 seed를 사용하지 않은 경우 주 결정상이 초기에는 NaA와 NaP zeolite에서 NaX zeolite로의 상전이 됨을 나타낸다. 또한 NaP zeolite는 반응시간이 3일과 5일에서는 결정이 성장하였으나, 7일과 9일의 반응시간 후에 얻어진 결과에서는 NaP zeolite 결정의 크기가 약 3~5 μm로 작아진 것으로 나타나고 있으며, 이들 NaP zeolite의 전체적인 결정의 성장은 나타나지 않는다.

Fig. 2는 seed를 사용하지 않은 경우 반응시간에 따른 zeolite 결정 peak의 변화를 보여주고 있다. 2일 반응 후 비정질과 약한 NaX와 NaP zeolite의 peak를 보이고 있으며, 3일 반응 후 주 peak가 NaP zeolite의 peak인

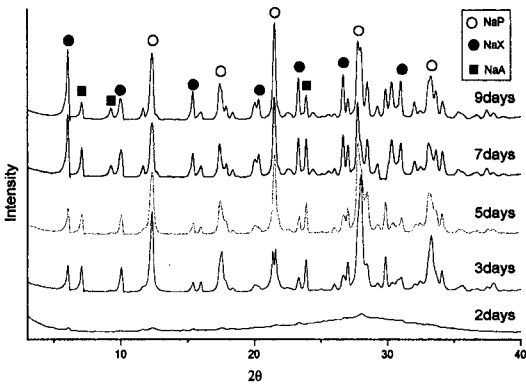


Fig. 2. X-ray patterns of synthesized zeolite as a function of crystallization time without seed, $(4.12 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{SiO}_2 \cdot 593\text{H}_2\text{O})$.

2θ 값이 12.42, NaA의 2θ 값인 7.18와 NaX의 peak인 2θ 값 6.08을 나타내고 있으며, 반응 시간이 진행함에

따라서 점차적으로 NaX의 peak 강도는 증가하고 NaA와 NaP zeolite의 peak의 강도는 상대적으로 점차 감소하는 경향성을 보이고 있다. 즉 결정화 시간이 증가함에 따라 NaA와 NaP에서 NaX zeolite로 상전이가 진행되고 있다. 이는 반응시간 5일 후 NaP zeolite의 내부에 NaA와 NaX zeolite가 존재하는 Fig. 1과 같이 XRD 결과에서도 NaA와 NaP zeolite가 NaX zeolite로 상전이하는 과정임을 확인할 수 있다.

3.2. NaX seed method에 따른 결과

Fig. 3은 NaX zeolite를 첨가한 경우의 결정화 시간에 따른 SEM 사진이다. 1일 반응시간 후 전체적으로 비정질과 결정질이 공존하며, 이때의 결정은 아직 octahedral의 완벽한 형태를 나타내고 있지는 않지만 XRD의 결과와 같이 NaX zeolite 결정을 나타낸다. 이는 seed 첨가에 따른 결정화 시간의 단축으로 생각되어

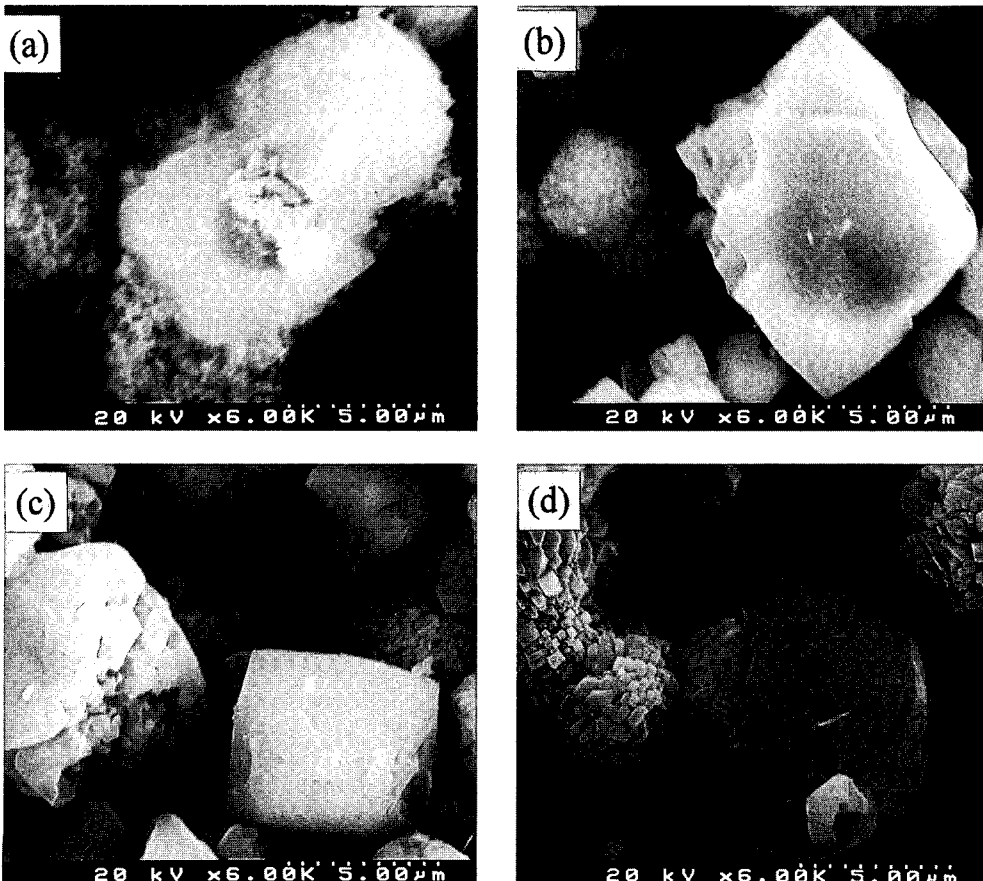


Fig. 3. SEM of synthesized zeolite as a function of crystallization time at 90°C with seed. $(4.12\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{SiO}_2 \cdot 593\text{H}_2\text{O})$. (a) 1 day, (b) 3 days, (c) 5 days, (d) 7 days.

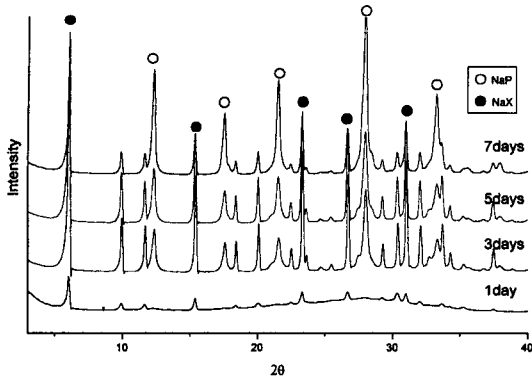


Fig. 4. X-ray patterns of synthesized zeolite as a function of crystallization time with seed ($4.12 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{SiO}_2 \cdot 593\text{H}_2\text{O}$).

지며, 첨가되어진 seed 보다는 결정의 크기가 성장한 것으로 나타나고 있다. 이는 NaX zeolite seed와 반응용액이 직접적이고, 물리적으로 접촉하므로써 이를 중심으로 결정성장이 진행함을 나타낸다. 결정화 시간 3일에서는 NaX zeolite 결정의 크기가 약 $10 \mu\text{m}$ 정도의 큰 결정과 $2\sim 3 \mu\text{m}$ 크기의 작은 NaX zeolite 결정이 보이고 있다. 또한 약 $4\sim 5 \mu\text{m}$ 크기의 구형 NaP zeolite 결정들이 존재하는 것이 보이고 있다. 반응시간 5일 후 큰 결정의 크기는 거의 변화가 없다. 반응시간 7일 후 구상이 서로 붙은 형태의 NaP zeolite의 존재가 상당히 많은 부분을 차지하고 있으며, 또한 NaP zeolite의 구상 표면에 나타나고 있는 작은 결정들의 크기가 반응시간이 증가함에 따라 계속 증가하는 것을 보 수 있다.

Fig. 4에서 보여지고 있는 XRD 결과는 반응시간 1일에서 비정질과 결정질이 공존하는 것을 보여주고 있으며, 반응시간 3일 후 NaP zeolite의 peak가 나타나기 시작하고, 반응시간이 5일과 7일로 증가함에 따라 주 결정상이 NaX zeolite에서 NaP zeolite로 상전이가 진행된 것을 알 수 있다. seed의 첨가에 의해 반응초기부터 NaX zeolite가 주 결정상으로 나타나고 있는 것이 seed를 첨가하지 않은 실험의 경우와 다른 부분이며, 또한 결정의 상전이 관계도 NaX zeolite에서 NaP zeolite로의 상전이가 나타나고 있어서 반대의 경향성을 보이고 있으나 반응시간의 증가에 따라 NaP zeolite 결정의 구형 표면에 존재하는 작은 결정이 성장하는 사실은 일치하고 있다.

3.3. 결정화 시간에 따른 결정화 곡선과 결정 수율의 분석

Fig. 5는 NaX zeolite를 합성하는 과정에서 seed의 첨가와 seed를 첨가하지 않은 두 실험의 결정화 곡선의 변

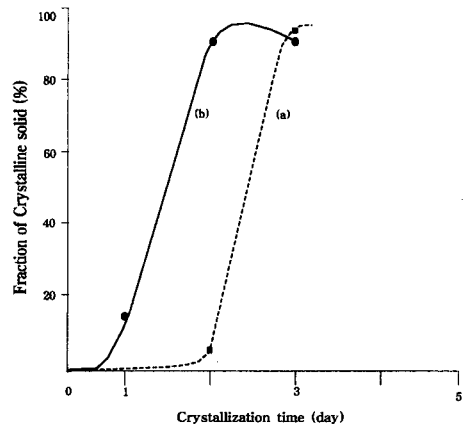


Fig. 5. Crystallization curves for synthesized NaX zeolite (a) without seed, (b) seeding (0.5 %).

화를 보여주고 있다. 이 결과에서 seed를 첨가하지 않는 경우 NaX zeolite의 결정화는 반응시간 2일과 3일에서 급격하게 진행되는 반면 seed를 첨가한 경우 NaX zeolite의 결정화가 이미 1일과 2일 사이에 급격하게 진행되는 것을 확인할 수 있다. 이는 seed의 첨가에 따라서 결정화 반응이 빠르게 진행함과 동시에 NaP zeolite의 핵생성의 억제제를 통한 NaP zeolite의 생성을 억제하는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 결정화 시간의 변화에 따른 결정의 수율의 변화를 보여주고 있다. seed를 첨가하지 않은 경우에는 NaX zeolite의 수율이 결정화 시간의 증가에 따라서 미세하게 증가하는 반면 seed를 첨가한 경우 NaX zeolite의 수율은 1일에 약 20%, 3일에 85%로 반응초기에 높은 증가를 나타낸다. 그러나 seed를 첨가한 실험에서는 결정화 시간의 증가에 따라서 NaX zeolite의 수율은 감소하고, NaP zeolite의 수율은 증가하는 것이 확인되며, 특히 반응시간 5일과 7일에서 그 변화는 매우 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 NaX

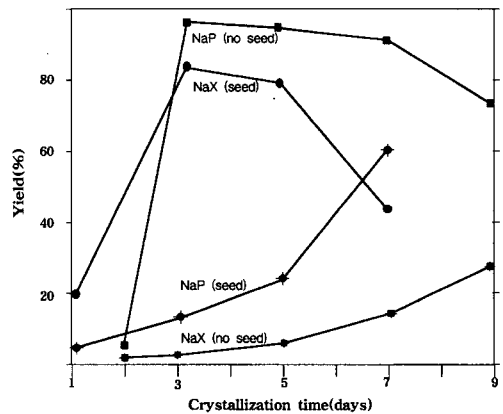


Fig. 6. Yield curves for synthesized zeolite.

zeolite의 상전이에 의한 NaP zeolite로의 전이에 의한 것이다.

3.4. FT-IR에 의한 비교 분석

Zeolite는 그 종류에 따라서 결합구조가 다르게 나타나며, 이들의 각각의 결합구조에 따라서 적외선 스펙트럼의 일정 파장 영역에서 적외선에 대한 다원자 혹은 분자의 진동에 기인한 고유 흡수스펙트럼을 가지고 있다. 이러한 특성을 이용하여 합성한 zeolite에 seed를 첨가하지 않은 실험과 seed를 첨가한 실험에서 얻어진 각각의 생성물을 반응시간에 따라 FT-IR 스펙트럼 측정을 400~1500 cm^{-1} 영역에서 실행하였다.

Fig. 7은 seed를 첨가하지 않은 실험의 결과로 반응시간 3일에서 NaP zeolite의 995~1000 cm^{-1} 의 asymmetric peak와 symmetric peak인 772, 738, 670 cm^{-1} 이 나

타나고 있으며, D4R의 peak가 600 cm^{-1} 에서 나타나고 있고, T-O 결합 peak는 435 cm^{-1} 에서 나타나고 있다. 하지만 NaX zeolite의 T-O 결합 peak인 468 cm^{-1} 이 나타나는 것이 확인되어 NaX zeolite도 약간 존재하는 것을 알 수 있다[9]. 또한 반응시간의 증가에 따라서 점차 NaX zeolite의 symmetric peak인 745, 677 cm^{-1} 과 D6R의 peak인 568 cm^{-1} 그리고 T-O 결합 peak인 468 cm^{-1} peak가 나타나기 시작하면서 NaP zeolite와 NaX zeolite의 peak가 공존하여 두 가지 상이 같이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 반응시간 9일의 결과는 비교적 NaX zeolite의 peak 경향성이 두드러지게 나타나고 있다. 이러한 사실은 Table 1을 통하여 비교 확인할 수 있다.

Fig. 8은 seed를 첨가한 실험의 결과로서 반응시간 3일에서 얻어진 생성물의 결과이다. NaX zeolite의 symmetric peak인 745, 677 cm^{-1} 과 D6R의 peak 568 cm^{-1} 그리고 T-O 결합 peak인 468 cm^{-1} peak가 분명하

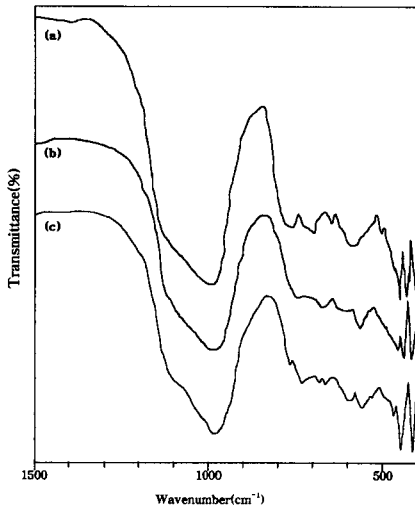


Fig. 7. FT-IR adsorption spectra of synthesized zeolite as a function of crystallization time without seed. (a) 3 days, (b) 5 days, (c) 9 days.

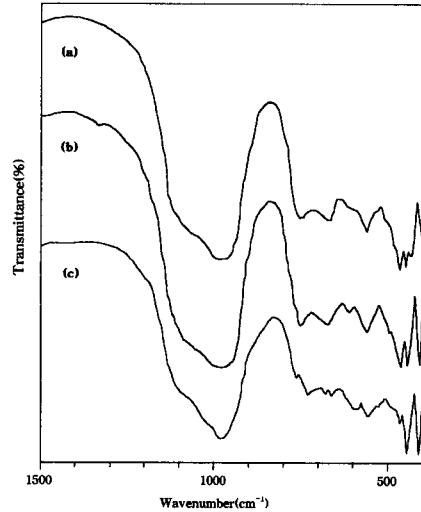


Fig. 8. FT-IR adsorption spectra of synthesized zeolite as a function of crystallization time with seed. (a) 3 days, (b) 5 days, (c) 7 days.

Table 1
FT-IR spectra data of synthesized zeolite

Crys. time	Seed	Symmetric (cm^{-1})					Double ring (cm^{-1})		T-O band (cm^{-1})	
		772 (NaP)	748 (NaX)	738 (NaP)	677 (NaX)	670 (NaP)	600 (NaP)	568 (NaX)	468 (NaX)	435 (NaP)
3 days	no	mwsh		mw		mw	m		ms	ms
5 days	no	mwsh	vw	vw	mw	vw	mw	m	m	ms
9 days	no	mw	m	w	mw	mw	mw	m	w	ms
3 days	add		m		m			m	ms	m
5 days	add		m		m		mw	m	ms	ms
7 days	add	w	w	m	mw	mw	mw	m	w	ms

*ms = medium strong, m = medium, mw = medium weak, w = weak, sh = shoulder.

게 확인되고 있으며, NaP zeolite의 T-O 결합 peak인 435 cm^{-1} peak도 확인되고 있다. 또한 결정화 시간이 진행함에 따라서 5일까지는 큰 변화가 없으나, 반응시간 7일에서는 NaP zeolite peak로 상당히 많은 부분에서 전환된 것을 확인할 수 있어서, NaP zeolite로의 상전이가 급격하게 진행되는 것을 알 수 있으며, 이러한 결과는 SEM과 XRD의 결과에서도 확인할 수 있다.

3.5. BET에 의한 비교 분석

Zeolite는 일정한 크기의 기공 size와 기공에 의한 흡착, 탈착이 매우 중요하기 때문에 이를 측정하기 위하여 BET를 이용하여 흡착량과 탈착량 그리고 기공의 크기를 측정하였다. seed를 첨가하여 합성되어진 zeolite는 반응시간에 따라서 NaX zeolite에서 NaP zeolite로 상전이 되며, 이에 따른 비표면적의 결과와 기공의 크기 변화는 Table 2에 나타난 것처럼 반응시간이 3일에서 7일로 증가함에 따라서 main phase가 NaX zeolite에서 NaP zeolite로 변화하고, 이에 따라 multi point BET가 $356\text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $47.1\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 급격한 감소를 보이고 있는 것이 확인되고 있으며, M-P method pore area에서도 같은 결과가 나타나고 있다.

Fig. 9는 기공의 크기에 따른 탈착량의 곡선을 나타낸 것으로 반응시간 3일에서는 NaX zeolite가 주 결정상으로 나타난 실험의 결과로 전체적으로 반응시간 7일의 NaP zeolite가 주 결정상인 실험과 비교하여 탈착량이 크게 나타나고 있으며, 또한 NaX zeolite의 특성 기공 size 범위에서 큰 탈착량을 나타내고 있다. 이는 생성물 내에 NaX zeolite가 많이 존재하고 있다는 사실을 증명하는 것이다. 기공의 크기는 생성물 내에 NaP zeolite의 존재량이 증가할수록 커지는 것으로 나타나고 있다. 또한 Table 2를 통하여 NaX zeolite의 흡착량이 NaP zeolite의 흡착량과 비교하여 상당히 크다는 것을 알 수 있으며, 실제로 순수한 NaX zeolite로 합성되어진 경우의 흡착량은 $500\sim 600\text{ m}^2/\text{g}$ 를 나타내고, NaP zeolite는 $7\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ 의 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 여기

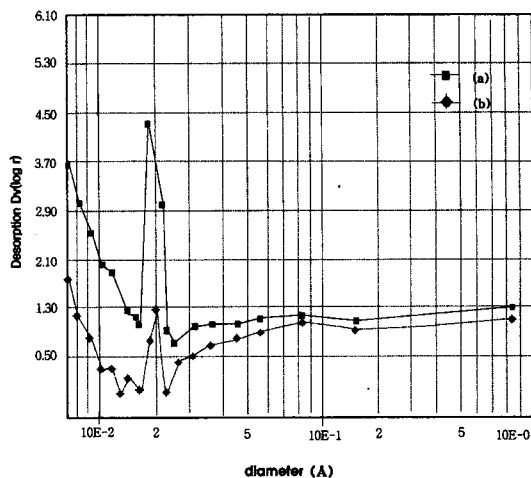


Fig. 9. Pore size distribution of synthesized zeolite with seed ($\text{\AA} \times 10\text{E} + 03$). (a) 3 days, (b) 7 days.

서 반응시간 3일에서의 결과와 순수한 NaX zeolite가 합성된 경우와 비교하여 반응시간 3일의 흡착량이 작은 것은 생성물 내에 10~14%의 NaP zeolite가 존재하기 때문이다. 이와 같은 사실에서도 반응의 증가에 따라서 NaP zeolite의 존재가 증가한다는 사실을 알 수 있다.

4. 결 론

Seed를 첨가하지 않은 경우 결정화 초기부터 주상으로 NaP zeolite가 나타나는 것으로 볼 때 colloidal silicate의 반응성이 낮으며, 이에 따라 NaP zeolite의 핵이 생성되어 NaP zeolite의 결정화가 진행되고, seed가 첨가된 경우 seed와 반응용액 사이에 직접적인 접촉에 의한 결정화와 seed에 의한 NaX zeolite의 이차 핵생성에 의한 결정화가 진행되며, 또한 NaP zeolite의 핵생성 억제제를 통한 NaP zeolite의 생성을 억제할 수 있다.

그러나 Seed의 첨가는 반응시간을 감소시킬 수 있으나, 반응시간의 감소로 인하여 결정의 크기 또한 감소하며,

Table 2
BET of synthesized zeolite as a function of crystallization time with seed

Crystallization time	Analysis data				
	Main phase	M-P method (m^2/g)	Multi point BET (m^2/g)	Langmuir surface area (m^2/g)	Average pore radius (\AA)
NaX*	NaX	552.5	528.9	853.0	11.6
3 days	NaX	552.5	356.0	587.3	12.4
5 days	NaX	436.5	288.2	516.9	13.2
7 days	NaP	68.8	47.1	89.8	17.4
NaP	NaP	7.2	7.3	97.6	88.3

*NaX: Union Carbide Corporation. USA.

또한 결정화 시간이 진행됨에 따라 7일부터 NaX가 NaP zeolite로 급격한 상전이가 진행되는 것을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단에서 지원하는 호서대학교 반도체 제조 장비 국산화 센터와 (주)신성이엔지의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] A.F. Cronstedt, Acad. Handl. Srockholm. 17 (1756) 120.
- [2] W.M. Meier, Molecular Sieves, Society for Chemical industry, London 10 (1968).
- [3] I.J. Kim and H.P. Ha, Proc. the 14th. KACG. tech. meeting and the 5th Korean-Japan EMGS. (1998) pp. 11-16.
- [4] W.M. Meier, Proc. 7th Int. Zeolite Conf. Tokyo 13 (1986).
- [5] G.H. Kuehl, in Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind., London. (1968) pp. 85-91.
- [6] W.M. Meier Proc. Intern. Symp. Mol. sieves, 1st, London. (1968) pp. 10-27.
- [7] E.F. Freund, J. Cryst. Growth. 34 (1973) 11.
- [8] G.H. Kuehl, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser. 101, Amer. Chem. Soc.
- [9] D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieve: Structure, Chemistry and Use, (John Wiley, London, 1974).
- [10] 전학제, 촉매개론(한림원. 1988) pp. 360-369.
- [11] N. Shigemato, S. Sugiyma and H. Hayshi, J. Mat. Sci, Letters 13 (1994) 660.
- [12] H.C. Fu, W.H. Chen and T.Y. Lee, J. Cryst. Growth 108 (1991) 561.
- [13] R.H. Perry and D.H. Green, Perry's Chemical Engineer's Handbook.
- [14] T. Kuma and T. Hirose, J. Chem. Japan 99 (1996) 376.
- [15] E.M. Flanigen, H. Khatami and H.A. Szymanski, Adv. Chem. Ser. 101 (1971) 201.
- [16] M.D. Jia, K.V. Peinemann and R.D. Behling, J. of Membrane Science 82 (1993) 15.
- [17] M. Decottigiss, J. Phalippou and J. Zarzycki, J. Mater. Sci. 13 (1978) 2605.
- [18] Toshimi Kuma, J. of Chemical Engineering of Japan 29 (1996) 376.
- [19] J.H. Park, H.K. Suh, J.M. Lee and M.K. Doh, J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol. 8, No. 6 (1997) 939.