

## Ceramic sheet에 함침된 metal-silicate의 제습특성

의창모, 유윤종, 김홍수, 김준수, 김시경, 안영수, 양오봉\*  
한국에너지기술연구원 기능소재연구센터  
전북대학교 환경화학공학부\*

## Dehumidification characterization of metal-silicate impregnated in ceramic sheet

Chang-Mo Lee, Yoon-Jong Yoo, Hong-Soo Kim, Jun-Soo Kim, Si-Kyung Kim,  
Young-Soo Ahn, O-Bong Yang\*  
Functional Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research  
Faculty of Environmental Chemical Engineering, Chonbuk National University\*

### 1. 서 론

근년 들어 냉난방 효율의 향상과 에너지의 효율적인 이용 측면에서 건물의 밀폐성이 증가함과 동시에 쾌적한 주거환경 및 작업 환경을 위해 실내 환경 조건의 조절에 대한 관심이 높아짐에 따라 온도와 습도 조절의 필요성이 증대되고 있다. 쾌적한 환경을 위해 온도도 중요한 요소 중 하나지만 온도보다 습도에 의한 유해성이 더 크게 작용하기 때문에 습도 조절에 대한 필요성이 증대되고 있다. 습도가 높아지면 각종 곰팡이의 번식으로 인한 각종 질병 발생과 더불어 산업현장에서의 기계의 부식과 장비의 오동작을 초래하게 된다.

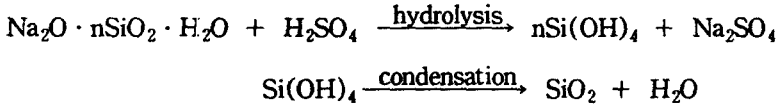
이러한 공기중의 수분을 제거하기 위하여 다양한 흡착제가 이용되고 있는데 주로 사용되는 미세 세공이 발달한 zeolite는 제습 성능은 우수하나 탈착시 고온(230℃ 이상)이 필요하게 되어 에너지 효율성 면에서 제습용으로는 적절하지 않다. 또한 실리카겔의 경우 zeolite에 비해 저온(140℃)에서 수분탈착이 가능한 것으로 알려져 있다. 실리카겔은 크게 micropore가 주를 이루는 A형과 mesopore가 발달한 B형이 있는데 A형의 경우 저습도에서 제습 성능은 우수하나 고습도에서는 제습 성능이 떨어지는 반면 B형의 경우 저습도에서는 제습 성능이 떨어지지만 고습도에서 제습 성능이 우수한 것으로 알려져 있다[1].

본 연구에서는 제습 성능이 우수하고 수분 흡·탈착이 용이한 제습소자 합성을 위하여 세라믹 종이에 silica gel과 silica-gel에 titanium을 도입하여 비표면적과 흡·탈착 성능, 제습 성능을 연관지어 고찰하였다.

### 2. 이 론

일반적으로 silica-gel을 합성하는데 있어 규산소다와 황산과의 반응에서 황산의 첨가량에 따라 pH가 변하게 되고 이 pH의 변화에 따라 입자 크기 및 세공 크기가 결정되는 것으로 보고되고 있다[2]. 실리카겔 합성시 규산소다 용액에 산을 가하여 pH를 조절하면 가수분해 반응(hydrolysis)에 의해 silicic acid를 형성하게 되고 이 silicic acid 단위체는 다른 단위체

와 축합 반응(condensation)을 통해 중합체로 커지게 된다.



이렇게 생성된 실리카 입자는 용매에 대해 어느 정도 용해도를 갖게 되는데 pH 2 부근에서 용해도가 가장 적고, pH가 증가하면서 용해도도 증가하게 된다. 따라서 pH 2 부근에서는 입자의 핵이 생성과 동시에 입자를 형성하여 용액 내에서 침전 분리되므로 작은 입자를 형성하며, pH가 증가하면서 생성된 핵은 다시 용해되어 다른 핵으로 물질 이동이 일어나 축합반응이 진행되면서 상대적으로 큰 입자가 얻어지는 것으로 보고되고 있다[3]. 이렇게 형성된 입자들이 서로 응집되어 입자 크기에 따라 세공을 다르게 형성하는데 형성된 세공에 흡착이 이루어진다.

silica-gel의 수분흡착은 silica-gel의 표면에 발달해 있는 수산기(-OH radical)에 의해 표면이 친수화 되어 있어 이 부분에 수분이 흡착하게 되고 친수화된 표면에 흡착이 완료되면 수분 흡착 표면위로 물리흡착이 진행되면서 세공용적이 충전되면서 제습과정이 지속되게 된다. 이 과정에서 모세관 응축이 일어나게 되는데 모세관 응축은 일반적으로 Kelvin식[4]을 따른다

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2\gamma V''}{rRT} = \frac{2\gamma M}{rRT\rho}$$

여기서 P는 증기압, P<sub>0</sub>는 평형 증기압, γ는 표면장력, V''는 액체의 몰부피(= M/ρ), M은 분자량, ρ는 밀도, r은 곡률반경이다.

아래 Fig. 1.에서 보듯 일반적인 매니스커스 표면은 2개의 곡률반경 r<sub>1</sub>과 r<sub>2</sub>에 의해 표기되며, 이를 반영하면 아래 식과 같이 된다.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2\gamma M}{RT\rho} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

양단 개방형 원축상 세공에서는 흡착될 때 r<sub>1</sub> = r<sub>ad</sub>, r<sub>2</sub> = ∞의 매니스커스가 생기므로 (1/r<sub>1</sub>+1/r<sub>2</sub>) = 1/r<sub>ad</sub> 가 되고, 탈착시에는 반경 r인 반구의 매니스커스가 안정하기 때문에 r<sub>1</sub> = r<sub>2</sub> = r<sub>des</sub>로 되어 (1/r<sub>1</sub>+1/r<sub>2</sub>) = 2/r<sub>des</sub>가 된다. 이러한 관계로 인해 세공에서의 흡·탈착시에 히스테리시스가 발생한다. 이러한 히스테리시스는 세공크기가 작을수록 더욱 심하게 발생한다[5].

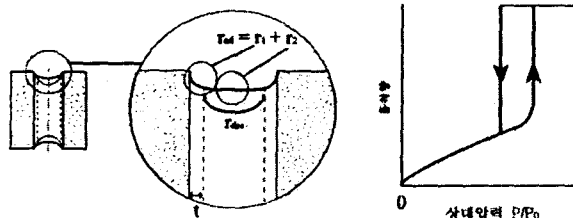


Fig 1. Isotherm and meniscus radius of cylindrical pore

이러한 히스테리시스의 발생은 탈착시 흡착물이 세공표면과의 화학흡착분이 잔존하게 되면서 Fig. 1에서 보이는 것과 같이 세공 표면에 두께  $t$ 층이 잔존하면서 탈착이 이루어지는 것으로 흡착제의 효율적 이용면에서는 좋은 현상은 아니다. 제습제의 재생을 위하여 많은 에너지를 부가해야 하므로 에너지 효율면에서 보면 이러한 히스테리시스를 줄이는 것이 바람직하다.

### 3. 실험 방법

500ml 비이커에 규산소다(3호, 신홍 규산) 400g과 증류수 100g을 넣고 혼합한다. 여기에 ceramic sheet를 5×6cm로 자른 후 준비된 물유리 80% 수용액에 5분 동안 침적시킨다. 침적 후 물유리가 침적된 ceramic sheet를 dry oven에 넣고 80℃에서 5분 동안 건조한다. 제조된 시편을 5wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [Aldrich, 98%] 수용액과 10wt% Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[시약 1급, Junsei], 500g에 물유리가 함침·건조된 ceramic sheet를 침적하여 반응시킨 후 세척, 건조하여 silica-gel과 titanium-silicate를 제조하였다.

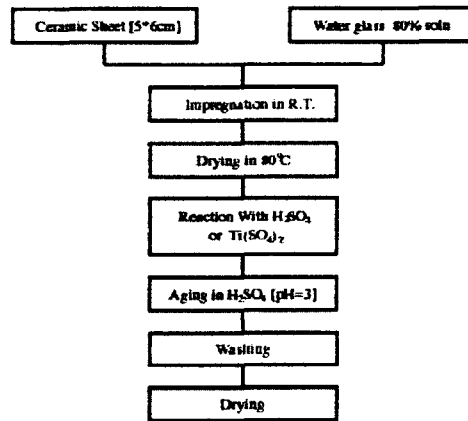
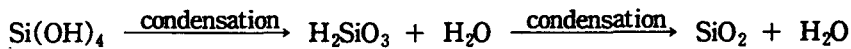
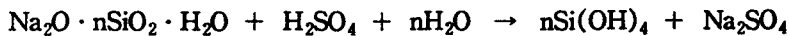
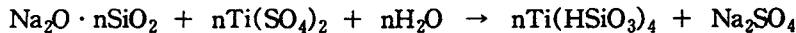


Fig. 2. Experimental procedure

silica-gel은 다음의 반응에 의해 제조되며



titanium-silicate의 경우는 다음과 같다.



위의 silica-gel과 titanium-silicate합성 반응중 부산물로 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 생성되며 이 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 온도에 따라 용해도가 크게 다르다. 일반적으로 33℃부근에서 가장 큰 용해도를 나타내고 있으며, 온도가 증가할수록 용해도는 다시 떨어진다. 본 실험에서는 부산물의 효율적 제거를 위해 세척공정을 30-45℃부근에서 행하여 시편을 제조하였다.

Titanium-silicate를 합성하는데 있어 pH의 변화를 주기 위하여 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 농도를 변화시켜주는 방법을 통해 pH변화를 시도하였고, 또한 NH<sub>4</sub>OH를 이용하여 중화적정을 통하여 pH변화를 주면서 pH의 영향을 관찰하였다. 함침량에 따른 제습성능을 관찰하기 위하여 세라믹 종이를 규산소다 용액에 함침하는 횟수를 1회, 2회, 3회로 증가시켜가며 실험을 진행하였다.

Silica-gel과 titanium-silicate의 제습성능을 비교하기 위해 먼저 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 농도를 10 wt%로 하고 암모니아수로 pH를 1.5로 보정하여 규산소다가 함침, 건조된 ceramic sheet를

함침시켜 45℃에서 2시간동안 반응시켰다. 비교를 위하여 황산 5wt% 수용액을 암모니아수로 pH를 1.5가 되도록 보정하고 동일 조건에서 제습제를 합성하였다. 또한 5 wt% 황산수용액의 pH를 보정하지 않고 같은 방법으로 실험을 진행하였다.

제조된 시편은 항온항습기에서 흡습실험을 진행하였다. 흡습율은 제조된 시편을 200℃에서 24시간 건조한 후 무게를 측정하고 시편을 온도 35℃, 습도 50%로 맞춰진 항온 항습기에 넣고 24시간동안 유지시켰다. 항온항습기에서 꺼낸 시편을 재빨리 평량하여 흡습 후 무게를 잰 후 수분 흡착량을 산출하여 흡습율을 계산하였다.

비표면적은 질소 흡착 등온선을 측정하여 구했다. 측정시 흡착 시료량을 0.1~0.3g을 취해 200℃에서 2시간 이상 탈기하여 전처리 하였고 액체질소 온도(77K)에서 질소의 흡·탈착 등온선을 얻어 BET법에 의해 비표면적을 구하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4-1. 합성 조건에 따른 제습성능 변화

Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 농도를 변화시켜 주며 실험을 진행하였을 때 비표면적과 제습효율은 크게 변화가 없었다. 암모니아수를 이용하여 pH를 1.5로 보정하고 동일조건에서 Aging 실시 유무에 따른 실험 결과, pH를 변화주기 전보다 비표면적이 크게 향상되었지만 aging처리는 비표면적 변화에 영향을 주지 못하고 있다.(Table 1.) 본 실험에서 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 pH를 더 증가시키려 했으나 pH 2 부근에서 TiO<sub>2</sub>의 석출로 인해 pH 조절에 어려움이 있어 pH 1.5 이상에서는 실험을 진행하기 어려웠다. Silica-gel과 titanium-silicate의 비표면적과 제습특성 비교해보면 table 2.에 나타낸 것처럼 pH보정을 하지 않은 황산 수용액에서 합성한 silica-gel이 BET는 가장 높게 나타났으나 제습성능은 pH=1.5, 10wt% Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>수용액에서 합성한 titanium-silicate의 제습 효율이 가장 높았다.

함침횟수와 반응시간에 따른 제습능력을 관찰해 보면 Fig. 3에서 함침 횟수를 증가시키기에 따라 titanium-silicate의 함침량은 증가와 더불어 제습 성능은 증가하였다. 하지만 제습 성능을 함침량 기준으로 환산하였을 때 오히려 떨어지는 결과를 보였다. 또한 규산소다 함침 sheet와 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>와의 반응시간별 제습능력을 관찰하였는데 3시간까지는 제습율이 증가하였으나 3시간 이후에는 제습효율이 감소하는 결과를 보였다(Fig. 4).

##### 4-2. 질소 흡착 등온선으로부터 흡·탈착 특성 분석

Silica-gel의 흡착 등온선인 Fig. 5를 보면 S자 형태의 흡착 곡선을 보이고 탈착시에는 어느 일정부분까지는 탈착이 이루어지다가 탈착이 거의 이루어지지 않게 된다. 이는 micropore 중심으로 세공이 발달되어 langmuir 흡착이론에 따라 단분자 흡착이 이루어지는 것으로 보여진다. 즉, silica-gel의 미세기공(micropore)내에 기체가 충전 filling 되고 탈착시에는 세공크기가 작고, 세공표면과 흡착물 사이에 화학흡착이 일어나 쉽게 탈착이 안되는 것으로 해석할 수 있다. 반면 titanium-silicate의 경우 Fig. 6에 나타나듯이 초기 흡착이 급격히 이루어지다가 어느 정도 흡착이 되면 흡착등온선의 기울기가 완만하게 되고 탈착시에는 분압비가 50%부근까지는 흡착등온선과의 차이가 나타나는 히스테리시스가 형성되다가 분압비가 50% 이하로 떨어지면 흡착등온선과 일치하게 되는 것을 볼 수 있다. 이러한 흡착 등온선은 세공에서 기체의 흡착이 세공의 표면을 덮은 후 기체위로 다시 다분자층 흡착에

의해 나타난다. 이 두 흡착등온선으로부터 titanium-silicate 제습제의 경우 초기 흡착량이 증가하는 것으로부터 세공크기가 일정한 mesopore가 형성되어 있음을 유추할 수 있다.

## 5. 결 론

본 연구를 통하여 제조된 silica-gel과 titanium-silicate를 비교해 보면 비표면적은 silica-gel이 titanium-silicate보다 크지만 제습성능면에서 silica-gel에 비하여 titanium-silicate가 우수하고 흡·탈착 곡선으로부터 titanium-silicate가 히스테리시스 폭이 작아 탈착이 쉽게 일어남을 알 수 있다. 따라서 흡탈착이 용이한 제습제로는 순수 silica-gel보다 titanium-silicate 제습제를 이용하는 것이 우수한 것으로 평가되었다.

## 감 사

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실 사업의 연구비 지원으로 이루어진 것이며, 연구비 지원에 깊이 감사 드립니다.

## 참고 문헌

1. Tosimi Kuma and Hiroshi Okano, U. S. Patents 4,911,775 (1990)
2. 양진석, 박중협, 서태수, 최청송, “자율적 조습재료의 제조와 그의 특성평가”, J. Korean Ind. Eng. Chem., 11(8) (2000), 944-951
3. R. K. Iler, “The chemistry of silica”, 3, Wiley, New York, (1979), p103
4. 강석호, “粉體工學”, 회중당, (1992) p100.
5. 전학제, “촉매개론”, 한림원 (1995) p25.

Table 1. Dehumidification efficiency of the product on various synthesis condition

Sample No.	Reaction of $Ti(SO_4)_2$				Aging	BET/Silica ( $m^2/g$ )	DF*
	wt%	pH	Temp.( $^{\circ}C$ )	Time(hr)			
TS-01	5	0.70	45	2	Not Aging	425	19.45
TS-02	10	0.42	45	2	Not Aging	/	17.94
TS-03	20	-0.03	45	2	Not Aging	467	18.75
TS-04	10	1.50	45	2	Aging	814	/
TS-05	10	1.50	45	2	Not aging	798	24.78

\* : Dehumidification efficiency

Table 2. Dehumidification efficiency and specific surface area of silica-gel and titanium-silicate for various synthesis condition

	Synthesis condition			BET(m <sup>2</sup> /g)	Dehumidification efficiency (%)
	precursor	pH	condition		
TS-06	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.50	45°C, 1hrs	897	30.12
SG-01	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.50	45°C, 2hrs	705	24.38
SG-02	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.29	40°C, 6hrs	921	23.36

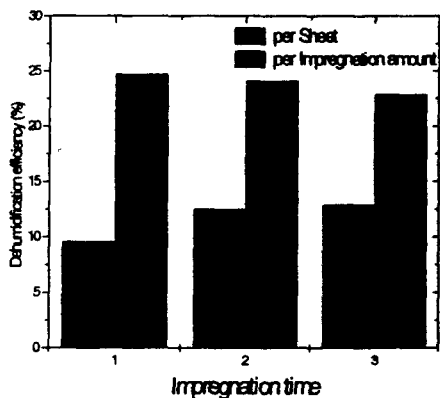


Fig. 3. Dehumidification efficiency of titanium-silicate for impregnation time

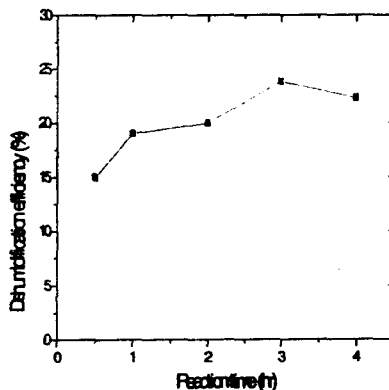


Fig. 4. Dehumidification efficiency of titanium-silicate for reaction time

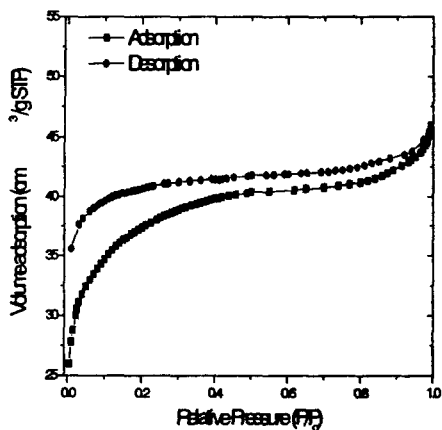


Fig 5. Isotherm plot of silica-gel

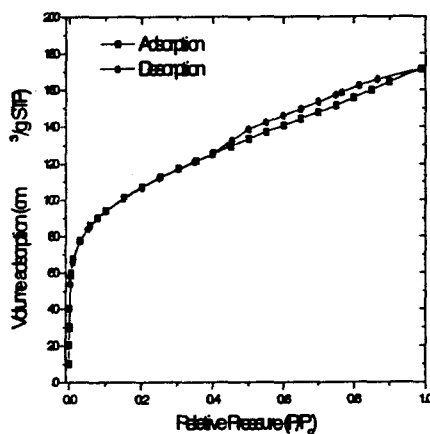


Fig 6. Isotherm plot of titanium-silicate