

NaX Zeolite의 결정화에 Seed량에 따른 영향

하종필 · 김익진

한서대학교 무기재료 공정 연구소, PAIM, 서산 356-820
(1999년 5월 21일 접수)

The Influence of Seeding on Crystallization of NaX Zeolite with Different Adding Levels

Jong Pil Ha and Ik Jin Kim

Institute for Processing and Application of Inorganic Materials, PAIM
Department of Material Science and Engineering, Hansoo University, 356-820
(Received May 21, 1999)

초 록

NaX zeolite seed (2~3 μm) 결정을 합성용액($4.12\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{SiO}_2 \cdot 593\text{H}_2\text{O}$)에 각각 3~15 wt%를 첨가하여 5 μm 의 균일한 NaX zeolite를 성장시켰다. 3 wt%의 seed를 첨가한 경우에 seed를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 결정화 시간이 72시간에서 24시간으로 단축되었으며, 결정의 순도도 증가하였다. 특히 15 wt%의 seed를 첨가한 경우에는 12시간에 결정화가 완결되었으며, 순수한 NaX zeolite만을 얻을 수 있었다. seed의 첨가는 no seed 합성용액과 비교하여 큰 결정의 비가 증가하고, 균일한 NaX zeolite 결정을 성공적으로 합성하였다. 이와 같이 seed의 첨가는 합성겔의 핵생성 없이 바로 결정 성장을 시킬 수 있다.

ABSTRACT

NaX zeolite crystals of a uniform particle size of 5 μm were synthesized from seed crystals (2~3 μm) in a 3~15 wt% mother liquor having a composition $4.12\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{SiO}_2 \cdot 593\text{H}_2\text{O}$. In case of the addition 3 wt% of seed, crystallization time reduced from 72 hours for without the seed to 24 hours and the yield of NaX zeolite was increased. Crystallization of NaX with 15 wt% of seed was completed in 12 hours and no other type of zeolite existed. The seeding resulted in an increase in the fraction of large crystals compared with unseeded batches and successfully led to a uniform NaX zeolite crystal. It was postulated that the seeding in the synthesis mixture force the crystal growth to occur immediately without nucleation in the synthesis gel.

Key words : NaX zeolite, Seed, Nucleation, Crystal growth, Phase transformation

1. 서 론

Zeolite는 3차원적으로 발달된 골격구조를 가진 aluminosilicate 점토질 화합물로 일정한 크기의 미세기공과 규칙적인 배열을 가진 것이 특징이다. 이러한 zeolite는 그 종류에 따라 기공의 크기, 형태, 분극성 및 친수성과 소수성 등의 다양한 특성을 가지고 있으며, 이를 이용하여 다양한 용도에 사용되고 있다.^{1,2} 또한 최근에는 반도체 clean room-내의 공기정화 system에 고성능흡착제로서 이용뿐만 아니라, 고정원에서의 NOx 제거용 촉매, 뛰어난 이온교환성을 이용한 방사능 오염물질 처리 기술, 태양열 에너지화 기술에까지 폭넓은 범위에서 연구개발이 이루어지고 있다.^{3,4}

Zeolite의 세공 입구는 산소 원자 고리의 숫자와 산소

원자 고리의 배열 구조에 따라 달라지며, 산소 8개로 이루어진 Zeolite중 고리 모양이 평면인 Zeolite A는 양이온이 Na일 때 세공의 지름이 4.3 Å으로 4A형 Zeolite라 한다. Zeolite A의 구조는 치환된 양이온이 포타슘(K)이온이면 유효 세공 크기가 3.0 Å(3A형), 양이온이 칼슘(Ca) 이온이면 5.0 Å(5A형)으로 달라진다. sodalite unit인 β -cage와 D6R(double 6-ring)의 결합에 의해서 형성된 octahedral구조를 이루는 zeolite X와 Y는 Isosturcture로 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 mole 비가 2.5 ± 0.5 범위인 것을 X형 Zeolite라 하며 친수성을 나타내고, 4이상인 Y형 Zeolite라 하며 소수성을 나타낸다.^{5,6} X형 Zeolite의 양이온이 나트륨 이온이면 세공 크기가 13 Å 이어서 13X라고 부르나, 양이온이 칼슘 이온이면 세공 크기가 10 Å 정도로 줄어 10X라고 부른다. 특히 Zeolite 13X는 골격내에 존재하는

많은 양이온에 의한 극성점과 큰 기공(13 Å)을 이룬다.¹¹⁾

NaX zeolite는 구조적으로 안정하고 큰 기공을 가지고 있어 특히 낮은 분압 하에서 수분의 흡착력이 뛰어나며, 또한 수분의 존재 하에서 자신의 무게에 25~30% 정도의 수분을 흡수할 수 있는 효과적인 건조 능력을 가지고 있는 대표적인 친수성 zeolite이다.¹²⁾ 이러한 zeolite의 합성을 위한 연구 결과들은 결정의 순도, 균일성 그리고 결정의 크기에 초점을 맞추어 진행되어왔으며, 그 결과 합성과정에서 많은 결정화 제어인자들이 알려졌다.¹³⁻¹⁵⁾ 그 대표적인 인자들이 SiO₂ source의 활성도, 결정화 온도, 반응물의 aging, 물의 양, 반응 pH, template의 첨가, 반응 SiO₂/Al₂O₃의 반응 몰비 등을 열거할 수 있다. 이 연구 결과들에 의해서 zeolite의 결정화는 출발물질의 반응성이 높을수록 초기 핵생성이 왕성하며, 이로 인하여 결정의 숫자가 증가하고, 결정화 속도와 순도는 증가하는 한편 결정의 크기는 감소하는 상관관계가 나타나고 있으며, 이와는 반대로 반응성이 낮은 경우에는 전체적인 결과가 반대의 경향성을 나타내고 있다.^{16,17)}

결정화 속도를 증가시키기 위해서 합성 batch에 zeolite 결정을 seed로 첨가하는 연구들이 보고 되어져왔으며,¹⁸⁾ seed의 첨가는 표면적의 증가를 유도하여 반응물의 반응 진행 속도를 증가시키고 과포화도를 감소시킨다. 또한 2차 핵생성 mechanism에 의해서 seed는 핵생성을 촉진하고, 이중 결정의 핵생성은 억제되어진다고 보고되고 있으나 정확한 결정화에 속도의 증가에 대한 mechanism은 명확하게 밝혀지진 않았다.^{19,20)} 이에 본 연구에서는 합성된 NaX zeolite seed를 첨가하므로 직접적인 반응 표면적 증가에 따른 균일한 NaX zeolite의 결정화 속도와 핵생성 속도의 변화는 물론 결정화 진행중 준안정상인 NaX가 보다 안정한 NaP zeolite상으로 전이되는 것을 직접적으로 억제하고자 한다.

2. 실험방법

수열합성법으로 합성된 NaX zeolite의 출발물질의 Al₂O₃와 SiO₂의 source는 각각 sodium aluminate(NaAlO₂, Junsei chemical Co., Ltd.)와 colloidal silica(40 wt%, Aldrich chemical Co., Inc.)이며 부족분의 Na₂O량을 보충하기 위해서는 sodium hydroxide(NaOH, Yakuri Pure Chemical Co., Ltd)를 사용하였다. 반응몰비는 4.12Na₂O · Al₂O₃ · 3.5SiO₂ · 593H₂O로 실험하였다. 또한 결정성장을 촉진하기 위해 사용한 seed는 약 2~3 μm로 미세하고, 결정크기가 균일한 NaX zeolite를 사용하였다 zeolite 합성에 필요한 양의 sodium aluminate, colloidal silica, sodium hydroxide를 각각 일정량의 증류수를 이용하여 이온화시킨 후 여과지를 이용하여 filtering을 진행한다. 준비되어

진 용액 중 colloidal silica 용액에 sodium hydroxide 용액을 첨가한다. 이때 첨가와 동시에 강한 겔화가 발생한다. 이때 발생한 겔은 교반만에 의해서는 다시 이온화되지 않기 때문에 hot plate에서 교반과 함께 80°C로 가열하여 용해한다. 완전히 이온화가 되면 일정량의 증류수를 투입하여 용액의 온도를 낮추어준 후 다시 한번 여과한다. 이렇게 준비되어진 colloidal silica와 sodium hydroxide의 혼합용액에 sodium aluminate 용액을 천천히 액적의 형태로 투입한다 이때 겔화가 발생하기 때문에 교반기를 이용하여 균일한 반응이 진행할 수 있도록 교반을 진행한다. 이때 미리 각각의 실험 조건에 따라서 일정량의 증류수에 일정량의 seed를 균일하게 분산시킨 후 각각의 반응용액에 투입한 후 약 10분간 교반을 진행하여 seed가 균일하게 반응용액에 분산되어질 수 있도록 한다. 이때 첨가되어지는 seed의 양은 전체 반응물 중 H₂O를 제외한 양의 3 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%로 하였다. 이 반응물을 테프론 용기에 넣고 다시 테프론이 코팅된 autoclave에 넣어 90°C로 조정된 con-vection dry oven(300-M)에서 일정한 반응시간 동안 자생 압력하에서 반응을 진행하였다. 반응 종결 후 얻어진 생성물은 증류수를 이용하여 세척 및 여과한 후 100°C의 vacuum dry oven에서 24시간 건조하였다.

합성된 zeolite의 형상과 결정성장 효과를 알아보기 위해 주사전자현미경(SEM, S-2700, Hitachi)을 사용하여 각각의 미세구조를 관찰하였으며, seed의 양과 반응시간의 변화에 따른 생성상과 수율을 분석하기 위해서 X선 회절분석(XRD, M18 XHF, Mac Science)을 행하였다. 이때 측정조건은 CuKα target, Ni filter를 사용하여 2θ 값 3~40°를 행하였으며, 이때 얻어진 결정의 주피크인 2θ 값 6.02, 15.38° 그리고 23.30°의 강도와 비정질 NaX zeolite와 결정질 NaX zeolite의 일정한 무게 분률에 따라 혼합되어진 표준시료의 XRD 피크를 이용하여 만들어진 검량선을 이용하여 결정화도 변화를 확인하였다. 최종 생성물의 수율은 순수한 NaP zeolite와 NaX zeolite 각각의 주피크 2θ 값 28.00°와 6.02°의 상대강도를 비교한 검량선을 이용하여 확인하였다. 또한 생성물의 결합관계를 규명하기 위하여 FT-IR(Magna-ir560, Nicolet) 분석을 실행하였고, 세공의 크기와 분포도 및 비표면적은 BET (Autosorb-1, Quantachrome)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. NaX zeolite의 결정화도와 결정성장 분석

Fig. 1은 NaX 합성시 동일한 반응시간에서 첨가된 seed량에 따라 얻어진 생성물의 SEM이다. 이들은 전반적으로 첨가된 seed량에 따라 결정화도에 차이가 나타나

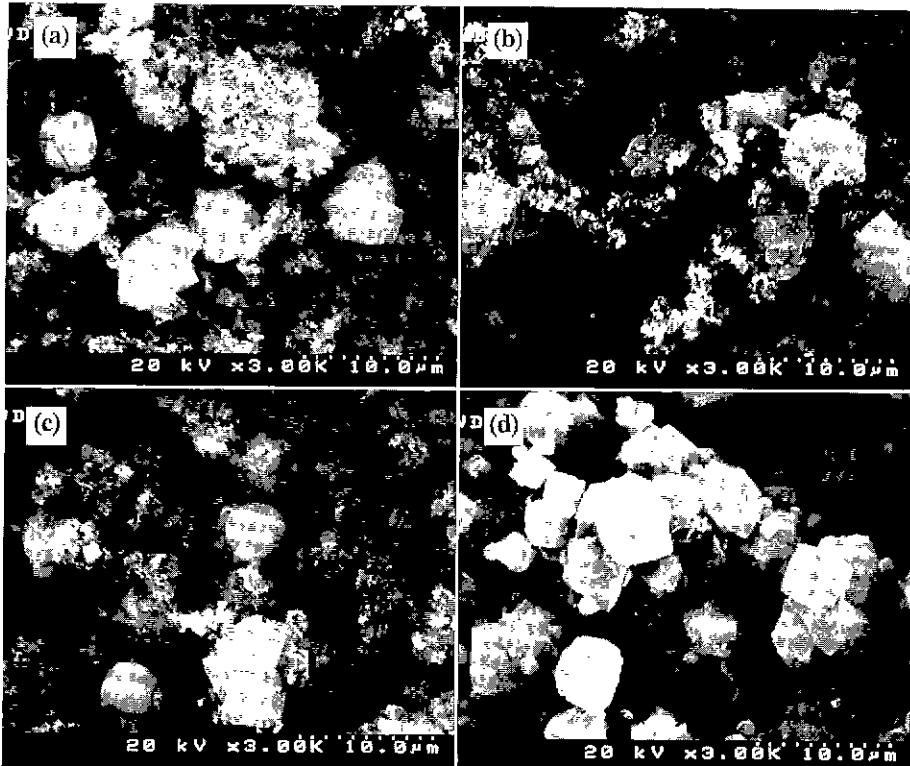


Fig. 1. SEM of synthesized NaX zeolite for 12 h with different seeding level: (a) 3 wt%, (b) 5 wt%, (c) 10 wt% and (d) 15 wt%.

며, 15 wt%의 seed를 첨가한 생성물은 결정화가 균일하게 진행되었다. 이는 NaX zeolite seed의 양을 증가시킴으로써 반응겔과 seed(nuclei)의 직접적인 물리적 접촉을 위한 반응 표면적 증가에 따른 NaX zeolite의 결정화도의 차이를 나타내며, (d)에서는 4~5 μm 의 균일한 NaX zeolite 결정을 얻을 수 있다. 또한 (b), (c)와 (d)의 결과에서 seed의 직접적인 성장 외에 미세한 비정질과 1 μm 미만의 작은 결정이 존재하며, 이는 seed와 겔의 직접적인 물리적 접촉에 의한 결정화가 아니라 반응겔에서 자체적으로 형성된 핵의 성장에 의한 것이다. 이들은 Fig. 2에서와 같이 동일한 결정화 시간에 seed양에 따라 결정화율에 차이가 나타나며, 이는 Fig. 1에서 비정질인 미세한 분말에 존재하는 octahedral 형태의 NaX zeolite 결정 수율의 차이로 보여진다. 직접적인 seed 접촉에 의한 NaX zeolite 결정크기는 seed양에 관계없이 균일한 결정의 크기를 나타낸다. 본 실험에서 나타나는 zeolite 결정화 및 결정성장의 두 가지 가능한 mechanism은 Fig. 3의 (a)와 같이 반응용액내의 자체 핵생성에 의한 결정성장과 (b)와 같이 seed 첨가에 의한 물리적인 접촉에 의한 결정성장 과정을 거쳐 균일하고 큰 결정의 zeolite를 얻을 수 있다.

Fig. 4는 seed 첨가량과 반응시간에 따른 결정화가 진행된 NaX zeolite의 SEM이다 (a)는 seed의 첨가 없이

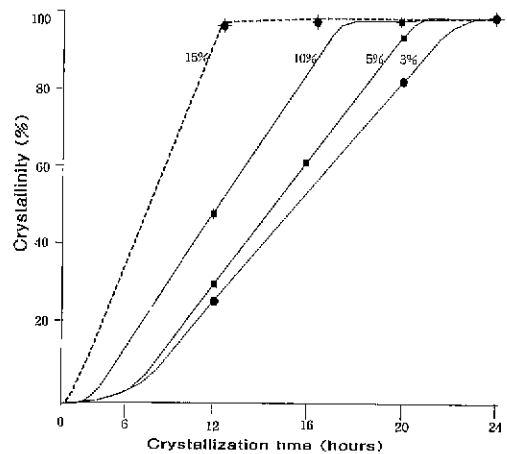


Fig. 2. Crystallization curves of synthesized NaX zeolite as a function of seed content.

5일 반응 후 초기 핵생성에 의한 구형의 NaP zeolite 결정과 octahedral 형태의 NaX zeolite 결정이 약 7 μm 로 NaP zeolite 상이 주 결정상으로 나타난다. 이는 결정화 시간 증가에 따라 NaX가 NaP zeolite 상으로 상전이에 의한 것으로 사료된다. Seed의 첨가를 3, 10, 15 wt%로 증가시킴에 따라 결정화 종료시간이 24, 16, 12시간으로 단축되었

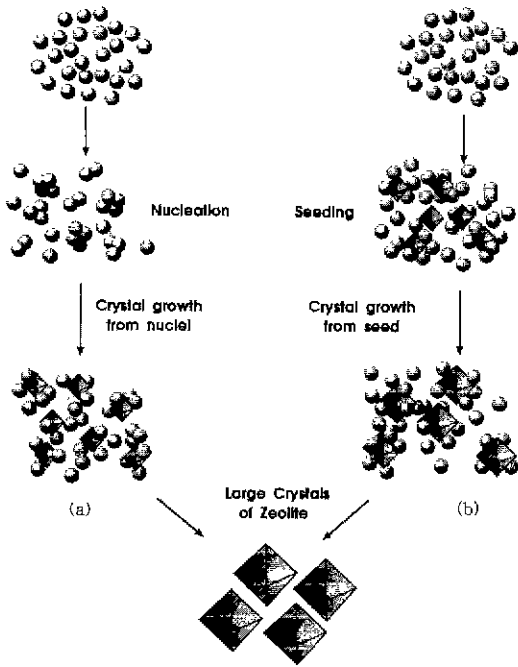


Fig. 3. Crystal growth model of zeolite.

으며, seed의 물리적 접촉에 의한 직접적인 성장으로 인한 4 μm 이상의 NaX zeolite 결정과 자체 핵생성에 의해 생성되어진 1 μm 범위의 NaX zeolite 결정이 공존하고 있다.

이는 Lechert 등의 연구 결과에 의한 결정부피증가 dV/dt 는 결정화에 참여하는 반응 표면적 S 에 비례한다는 사실에 의해서 설명되어질 수 있다.^{20,21)}

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

여기서 k 는 결정화 과정의 선형 성장(Linear growth) 속도 상수이다. 첨가되어진 seed와 핵생성 핵간에는 반응 표면적의 차이가 크기 때문에 서로 다른 결정부피증가율로 성장하여 결정 크기의 편차가 매우 크게 나타나는 것이다. 또한 seed량의 증가는 seed와 직접적인 반응이 부족한 부분의 겔에서 핵생성에 의해 생성되어지는 0.5~1.0 μm 범위의 결정을 현저하게 감소시키는 것으로 나타난다. seed량의 증가는 전체 반응물 내에서 겔과 seed의 물질이동의 거리가 짧아지는 효과와 반응면적의 증가로 반응 겔의 결정화 속도가 증가하여 자체 핵생성량은 상대적으로 감소시켜 결정의 균일도를 증가시킨다.

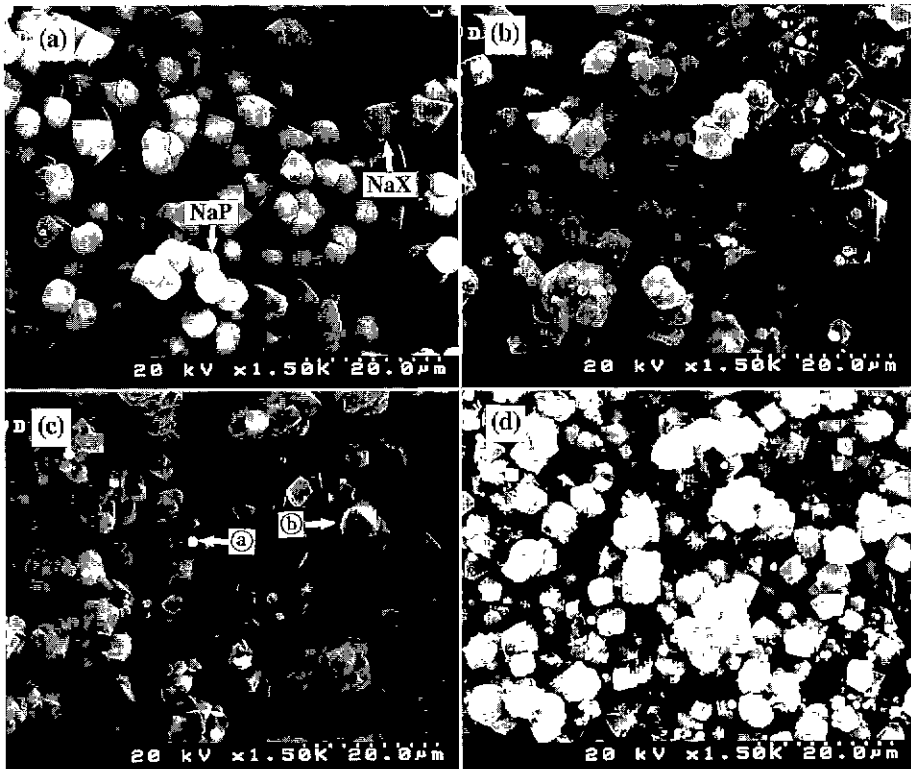


Fig. 4. SEM of synthesized NaX zeolite with different seeding level and crystallization time; (a) no seed(5 days), (b) 3 wt%(24 h), (c) 10 wt%(16 h) and (d) 15 wt%(12 h). (a) indicates crystal growth from primary nuclei and (b) indicates crystal growth from NaX zeolite seed

이는 Fig. 5의 XRD 결과를 통해서 seed량에 따른 반응 12시간의 결정화도의 차이를 확인할 수 있다. Seed 첨가 양이 증가함에 따라 NaX zeolite 피크의 강도는 강해지며 모든 조성에서 단일상의 NaX zeolite를 나타내며, 또한 seed첨가에 따른 인위적인 핵생성이 NaX zeolite 결정화에 직접적인 관계가 있음을 보여준다.

3.2. NaX zeolite의 수율과 상전이 분석

일반적으로 NaX zeolite의 합성에 있어서 수율의 감소는 반응겔로부터 NaP zeolite의 핵생성에 따른 영향과 NaX zeolite가 결정화 반응에서 핵생성 유도기와 결정 성장기를 거쳐 안정기에 진입한 후 반응이 계속되면 보다 안정한 상인 NaP zeolite로의 상전이가 진행되어 수율의 감소현상이 나타난다.²³⁾ Fig. 6은 실험방법에서 언급한 방법인 XRD 데이터에 의한 정량분석법을 이용하여 NaX zeolite의 수율을 계산하여 나타낸 것이다. Seed

량의 감소는 결정화 완료를 위한 반응시간의 증가와 함께 결정화 종료 후 상전이에 따른 NaX zeolite 수율의 감소를 보여주고 있다.

Fig. 7은 3 wt%의 seed 첨가시 반응시간에 따른 XRD 결과이다. 반응시간이 증가함에 따라서 NaX zeolite의 결정화가 점차적으로 진행되어 24시간 반응 후 결정화가 완료된 것을 확인할 수 있으며, 이때 2θ 값 12.34, 17.58, 21.54, 28.00와 33.30°에서 미세한 NaP zeolite의 결정 peak가 나타난다 이는 Fig. 4에서의 같이 핵생성 유도기에 NaP zeolite의 핵생성이 진행된 것으로 사료되며, 72 시간 반응 후에 NaP zeolite 결정피크의 증가는 준 안정 상태의 NaX zeolite에서 보다 안정한 구조인 NaP zeolite로의 상전이에 의한 것으로 사료된다. Fig. 8은 15 wt%의 seed를 첨가한 XRD 결과이다. 12시간 반응에 순수한 NaX zeolite가 형성된 것을 확인할 수 있으며, 이는 3 wt% seed 첨가시 같은 반응시간의 결과인 Fig. 7(a)와 비교할 수 있다. 또한 20시간에서부터 점차적으로 NaP

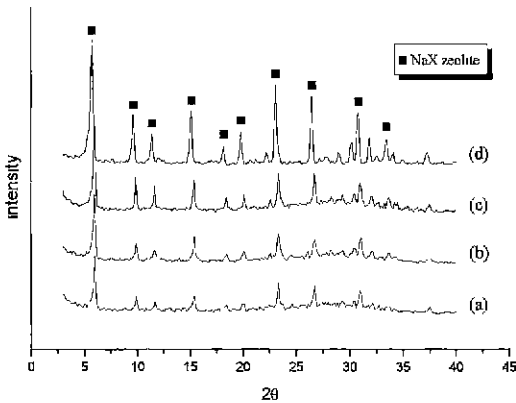


Fig. 5. XRD-patterns of synthesized NaX zeolite for 12 h with different seeding level; (a) 3 wt%, (b) 5wt%, (c) 10 wt% and (d) 15 wt%.

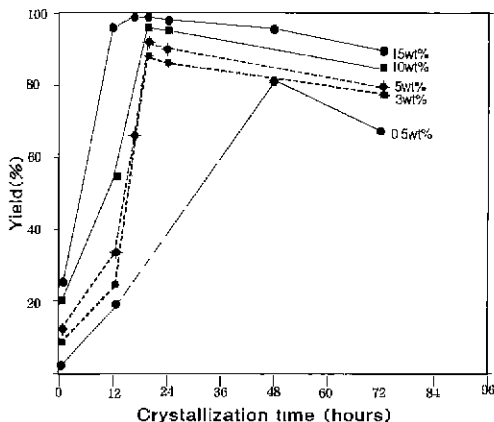


Fig. 6. Yield curves for synthesized NaX zeolite.

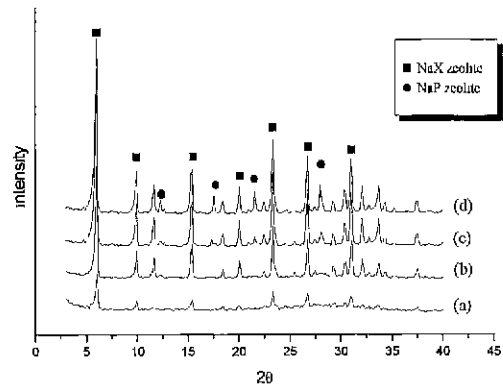


Fig. 7. XRD-patterns of synthesized NaX zeolite at seeding level 3 wt%; (a) 12 h, (b) 20 h, (c) 24 h and (d) 72 h.

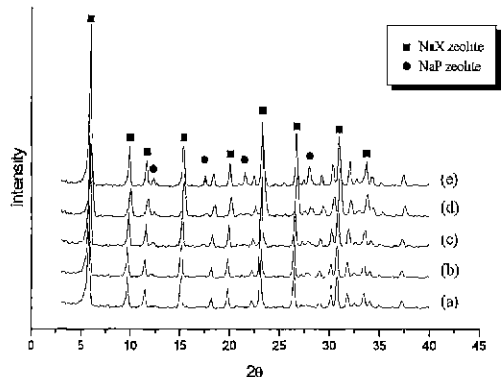


Fig. 8. XRD-patterns of synthesized NaX zeolite at seeding level 5 wt%, (a) 12 h, (b) 16 h, (c) 20 h (d) 24 h and (e) 72 h.

zeolite 피크가 증가하는 것은 NaX zeolite의 상전이에 따른 NaP zeolite의 증가를 의미한다.

Fig. 9는 15 wt%의 seed 첨가시 반응시간에 따른 상전이 진행과 결정의 형상 변화를 보여주고 있다. (a), (b), (c)의 SEM 사진에서 나타난 것처럼 결정성장기를 지나 안정화기에서 반응시간이 증가함에 따라 1 μm 미만의 작은 NaX zeolite 결정들이 1차적으로 NaP zeolite로 상전이 되고, 48시간 후 4 μm 이상의 NaX zeolite 결정들의 모서리 부분부터 곡선으로 변화하며, 또한 결정면에 불규칙적으로 흠이 발생하면서 NaP zeolite로 전이됨을 확인할 수 있다. 이는 NaX zeolite의 재용해에 의한 NaP zeolite로의 물질전달이 진행함을 나타내는 것이다. 또한 반응 초기에 존재하던 NaP zeolite결정은 반응시간의 증가에 따라서 결정의 크기가 점차적으로 성장함을 확인할 수 있다

3.3. FT-IR에 의한 결합구조 분석

NaX zeolite의 골격구조는 sodalite cage 10개가 D6R 구조인 hexagonal prism에 의해서 결합된 구조로 이루어졌으며 이는 적외선 분광법(FT-IR)으로 분석하여 특성 피크를 확인함으로써 결합구조를 확인할 수 있다. NaX zeolite는 asymmetric 피크인 990(cm^{-1}), symmetric 피크 748,

677(cm^{-1}), T-O 결합 peak 468(cm^{-1}) 그리고 D6R 568(cm^{-1})의 피크를 가지고 있다 또한 수열합성 과정에서 2차상으로 존재하는 NaP zeolite는 D8R만에 의한 결합으로 이루어진 구조를 가지고 있으며, NaP zeolite의 특성 피크로는 asymmetric 피크 995~1000(cm^{-1}), symmetric 피크 740, 670(cm^{-1}), T-O 결합 피크 435(cm^{-1}), D8R 600(cm^{-1})를 가지고 있다. Fig. 10은 seed를 3 wt%와 15 wt% 첨가시 반응 시간에 따른 생성물의 적외선 분광법(FT-IR)의 결과이다 15 wt% seed 첨가에 의한 12시간 반응 후 IR 피크는 NaX zeolite의 참고 데이터와 일치하고 있으며,²⁹⁾ 반응 시간이 증가함에 따라 점차적으로 NaP zeolite의 특성 피크중 D8R의 피크인 600(cm^{-1}) 위치에서 피크증가 현상이 나타나고 있다. T-O 결합의 피크는 반응시간이 증가함에 따라서 460~430(cm^{-1})의 범위로 피크 범위가 넓어지는 현상이 나타나고 반응 72시간에 435(cm^{-1})위치에 NaP zeolite의 T-O 결합 피크가 나타난다. 이는 NaX와 NaP zeolite의 T-O 결합 peak가 468과 435(cm^{-1})이기 때문에 반응시간이 증가함에 따라서 NaP zeolite의 존재비가 증가함으로 나타난다. 그 이외의 NaP zeolite의 피크는 NaX zeolite의 피크위치와 비슷하기 때문에 뚜렷한 차이가 나타나지 않는다. 72시간 반응

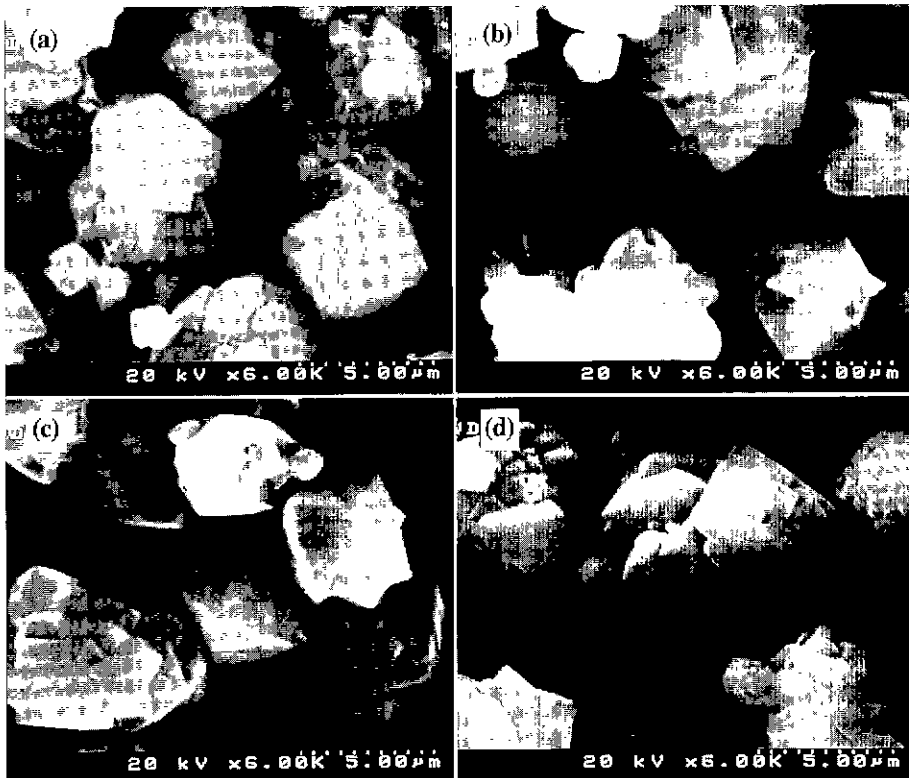


Fig. 9. SEM of synthesized NaX zeolite at seeding level 15 wt%; (a) 12 h, (b) 20 h, (c) 24 h and (d) 48 h

에서 NaP zeolite 피크 강도가 좀더 뚜렷해지는 것은 XRD(see Fig. 6, 7)와 SEM(see Fig. 9)의 결과에서 나타난 상전이 따른 결정의 결합구조가 변하고 있음을 확인할 수 있다. Table 1은 생성물의 FT-IR 결과를 표본 NaX와 NaP zeolite 데이터와 비교하여 나타낸 것으로 각각의 피크값을 비교함으로써 상전이에 의한 피크의 변화를 확인할 수 있다.

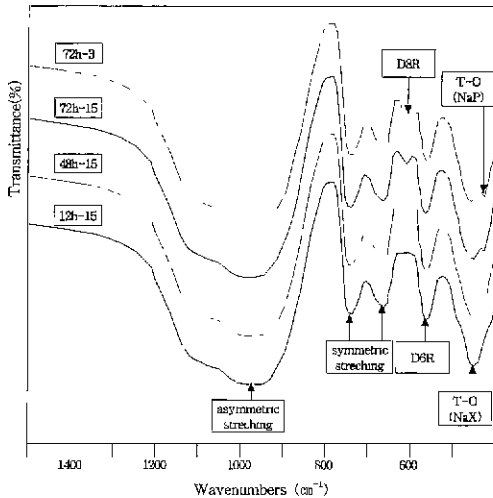


Fig. 10. FT-IR adsorption spectra of synthesized zeolite as a function of crystallization time with seed.

Table 1. FT-IR Spectra Data of Synthesized Zeolite

Sample name	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)
12 h-15		m		m		m	m	ms	
48 h-15		m		m		vw	m	ms	vw
72 h-15		m		m		mw	m	ms	w
72 h-3		m		m		mw	m	ms	m

※ ms=medium strong, m=medium, vw=very weak, mw=medium weak, w=weak.

Table 2. BET of Synthesized Zeolite

Sample name	analysis data				
	NaX yield	single point BET (m^2/g)	multi point BET (m^2/g)	pore volume (cc/g)	average pore radius(Å)
12 h-15	>95	561	532	0.308	11.65
72 h-15	90	519	488	0.289	11.84
27 h-15	80	494	461	0.272	44.82
NaP	-	7.2	7.3	0.032	88.34

3.4. 비표면적과 기공크기 분포 특성분석

Zeolite는 큰 표면적과 기공용적에 의한 흡착, 탈착 능력이 매우 중요하기 때문에 이를 측정하기 위하여 Quantachrome Autosorb 1을 이용하여 표면적과 기공용적을 측정하였다. Seed 15 wt%를 첨가하여 합성되어진 NaX zeolite는 반응 12시간과 반응 72시간 그리고 seed 3 wt%를 첨가하여 반응 72시간에서 얻어진 생성물의 결과를 Table 2에 비교 분석하여 나타내었다. 반응시간이 12시간에서 72시간으로 증가함에 따라서 소량의 NaX zeolite가 NaP zeolite로 상전이 됨에 따른 NaX zeolite의 수율 감소로 single-point BET 결과가 $560 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $520 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 감소하였고, 3 wt% seed의 72시간 반응물은 $493 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 감소한 것이 확인되었다. 또한 합성 zeolite의 기공용적도 동일하게 감소하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 11은 각각의 합성 zeolite의 탈착량 곡선을 나타낸 것으로 반응시간이 증가함에 따라 탈착량이 감소하는 것을 보여주며 15 wt% seed 첨가 결과가 3 wt% seed 첨가의 결과에서 보다 탈착량이 큰 것으로 나타났다. 이는 XRD, SEM, FT-IR의 결과에서 확인되어진 반응시간 증가와 seed량의 감소에 따라 NaP zeolite 존재비가 증가한다는 결과와 함께 NaP zeolite의 증가는 생성 zeolite의 전체 표면적과 기공용적을 감소시킨다. 이러한 사실은 순수한 NaP zeolite(d)의 탈착량 곡선에서 NaX와 NaP zeolite에는 탈착량에 상당한 차이가 있음을 알 수 있으며, NaP zeolite의 존재비 증가에 따른 탈착량의 감소를 이해할 수 있다.

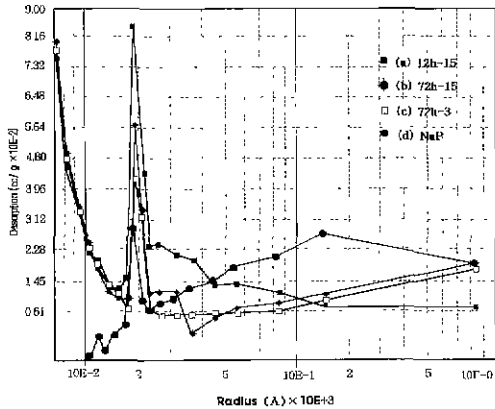


Fig. 11. Pore size distribution of synthesized zeolite with seeds.

4. 결 론

NaX zeolite의 결정화 과정에 seed 첨가는 seed의 물리적인 접촉에 의한 성장과 2차 핵생성에 의한 성장으로 나뉘는 두 가지 종류의 성장 방법을 가지며, seed 첨가량 증가에 따라 반응면적이 증가하여 반응속도가 증가하며, 결정의 균일도도 증가한다.

반응시간의 증가에 따라서 NaX zeolite 결정의 크기가 작은 것부터 NaP zeolite로 상전이가 진행하며, 결정의 크기가 클수록 상전이 속도가 느려진다, 즉 NaX zeolite의 상전이는 1 μm 미만의 결정은 직접 NaP zeolite로 상전이를 진행하며, 4-6 μm 크기의 결정은 재용해에 의한 물질전달로 상전이가 진행된다. 생성물 내에서 NaP zeolite의 존재비가 증가할수록 결정의 BET와 기공용적이 감소한다.

REFERENCES

- R. M. Barrer, "Synthesis of zeolite," pp. 1-26. Zeolites-synthesis, structure, Technology & Application Vol. 24, ed. by B. Dray, X. Hoever, S. Pehovnik Elsevier, Amsterdam, 1985.
- W. M. Meier, Molecular Sieves, Society for Chemical industry, London, 10, 1968.
- I. J. Kim and J. P. Ha. "Crystal Growth of NaX zeolite in Aluminosilicate Gels," Proc. the 14th. KACG. tech. meeting and the 5th Korean-Japan EMGS 11-16 (1998).
- D. W. Breck Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- S. Gonthier and R. W. Thompson, "Effects of Seeding on Zeolite Crystallisation, and Growth Behavior of Seeds," pp. 44-73 Ed. J.C. Jansen, M. Sicker, H.B. Karge, H. Weitkamp, Advanced Zeolite Science & Applications Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 1994.
- R. W. Thompson, "Population Balance Analysis of Zeolite crystallization," pp. 231-255 in Modelling of Structure and Reactivity in Zeolite. Ed, C.R.A. Catlow, Academic Press, 1983.
- S. Mintova, J. Gedlund, V. Valtchev, B. J. Schoeman and J. Steite, "ZSM-5 Films Prepared from Template Free Precursors." *J. Mater. Chem.*, **8**(10), 2217-2221 (1998).
- L. Gora, K. Streltzyk, R. W. Thompson and G. D. J. Phillis, "Study of the Crystallization of Zeolite NaA by Quasi-Elastic Light-Scattering Spectroscopy and Electron Microscopy." *Zeolite*, **18**, 119-131 (1997).
- D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieve: Structure, Chemistry and Use. John Wiley, London, 1974.
- L. Gora and R. W. Thompson, "Investigations of Secondary Nucleation by Initial Breeding in Clear Solution Zeolite NaA Systems," *Zeolite*, **15**, 526-534 (1995).
- S. P. Zhdanov and N. N. Samulevich, "Nucleation and Crystal Growth of Zeolites in Crystallizing Aluminosilicate Gels," Proc. 5th Int. Conf. on Zeol. 75-84 (1980).
- A. Gursze, H. Kornatowski, H. Neels, W. Schmitz and G. Finger, "Some Observations on Forms of NaA and NaX Zeolites Growing in the Presence of Triethanolamine," *Crystal Res. & Tech.* **20**, 151-158 (1985).
- W. Schmitz, J. Kornatowski and G. Finger, "Growth of NaX Zeolite in the Presence of Triethanolamine," *Crystal Res. Tech.* **23**, K25-K28 (1988).
- K. E. Hamilton, E. N. Coker, A. Sacco, Jr., A. G. Dixon and R. W. Thompson, "The Effects of the Silica Source on the Crystallization of Zeolite NaX." *Zeolites*, **13**, 645-653 (1993).
- A. J. Caglione, T. R. Cannan, N. Greenly and R. J. Hinchey, "Process for Preparing Low Silica Forms of Zeolites Having The Faujasite Type Structure," U.S. Patent 5,366,720, 1994.
- R. N. Sanders, "Method of Making Zeolites," U.S. Patent 4,400,366, 1983.
- I. L. MacLaine-Cross, "Growing Sodium Type X Zeolite Crystals." U.S. Patent 5,370,859, 1993.
- T. Kum, "Performance of Honeycomb Rotor Dehumidifiers in Improved Methods of Adsorbent Preparation," *J. of Chem. Eng. of Japan*, **29**, 376-378 (1996).
- A. D. Randolph and M. A. Larson, Theory of Paruculate Processes. Second edition, Academic Press, London, 1988.
- R.M. Barrer. Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic Press, 1982.
- H. Lechert. "The Mechanism of Faujasite Growth Studied by Crystallization Kinetics," *Zeolites*, **17**, 473-482 (1996).
- 하종필, 김익진, "NaX zeolite 결정성장에서 seed 첨가에 따른 영향," 한국결정성장학회지 **9**(1), 6-13 (1999).
- S. Shigemoto, H. sugiyama and H. Hayashi, "Characterization of Na-X, Na-A and Coal Fly Ash Zeolites and Their Amorphous Precursors by IR, MAS NMR and XPS," *J. Mat. Sci.* **30**, 5777-5783 (1995).