

Crystal growing of sodium type 13X zeolite by continuous crystallization method

Ik Jin Kim[†], Hee Jin Lee and Dong Nam Seo

*Institute for Processing and Application of Inorganic Materials, PAIM
Department of Material Science and Engineering, Hanseo University, 356-820*

(Received May 22, 2002)

(Accepted July 22, 2002)

Abstract NaX zeolite crystals of a uniform particle size of 50 μm were grown by continuous crystallization method from seed crystals (10~20 μm) added into a 0.5~2.0 g mother liquor having a composition $3.5\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2.1\text{SiO}_2 : 1000\text{H}_2\text{O}$. In order to investigate the crystal growing by continuous method, the mother solution was supplied after 7 days, 5 days, 3 days and 1 day, respectively. 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 led to increase of surface area for physical contact reaction and directed growth of seed crystal without the nucleation in the synthesis gel.

Key words NaX zeolite, Nucleation, Seed, Continuous crystallization, Crystal growing

연속결정화 방법에 의한 13X 제올라이트 결정성장

김익진[†], 이해진, 서동남

한서대학교 재료공학과 PAIM연구소, 서산, 356-820

(2002년 5월 22일 접수)

(2002년 7월 22일 심사완료)

요약 NaX seed결정(10~20 μm)을 $3.5\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2.1\text{SiO}_2 : 1000\text{H}_2\text{O}$ 용액에 0.5~2.0 g 첨가한 후 연속결정화법으로 50 μm 의 균일한 결정을 성장시켰다. 연속결정화법에 의한 결정성장을 시험하기 위하여, 모액을 7일, 5일, 3일, 2일과 1일 간격으로 공급하였다. Seed 첨가의 결과는 첨가하지 않은 용액과 비교하여 보다 균일하고 큰 결정들을 얻었다. 합성용액에 seed의 첨가는 반응물과 물리적인 접촉 면적을 초래하여 합성 겔의 핵성장 없이 seed 결정의 결정성장을 확인할 수 있다.

1. 서론

NaX 제올라의 결정은 모든 석유화학공정의 품질향상 및 공정개선, 화학센서, 반도체성 유기물(cluster)과 수소이온을 저장할 수 있는 차세대 Host-Guest물질로는 가장 안정한 결정이므로 상당한 경제적 이익을 기대할 수 있다[1]. 또한 NaX와 Ca이 치환된 X타입 제올라이트는 각각 13 Å과 10 Å의 정확한 기공 크기를 갖으므로 단결정으로 성장시킨 제올라이트는 기초과학분야에도 많은 응용이 기대되는 바이다[2].

일반적으로 수열합성법에 의한 Zeolite의 합성은 반응 시간에 따라 S-형태의 결정화 곡선이 그려진다. 이 곡선

은 초기에 결정화를 위해 반응 겔로부터의 핵생성이 진행되는 '핵생성 유도기'로 이 기간동안 핵생성이 일정 농도에 도달하면 결정이 성장하는 기간인 '결정화기'의 결정화 곡선이 급격한 기울기를 가지고 증가하고 핵생성은 급격하게 감소한다. 결정화가 완료되는 기간으로 '안정화기'라하며 안정화기는 존재하던 겔상이 모두 소모되는 시점에서부터 시작된다[3, 4].

제올라이트의 결정화 mechanism은 크게 용액수송 메카니즘과 고상전환 메카니즘의 두 가지로 구분되며 많은 연구자들은 여러 가지 실험결과를 가지고 각각의 메카니즘에 대한 이론을 설명하고 있다. 용액수송 메카니즘은 Fig. 1과 같이 제올라이트의 수열합성과정에서 먼저 겔이 형성되고 이 겔의 미세 기공내에 결정의 핵종이 생성되며, 반응과정에서 계속적으로 겔의 용해 반응이 진행되면서 반응용액내의 nutrient 농도를 일정하게 유지시켜 주며, 용해되어진 nutrient는 핵종으로 이동하여 결정이

[†]Corresponding author

Tel: +82-41-660-1441

Fax: +82-41-688-4143

E-mail: ijkim@hanseo.ac.kr

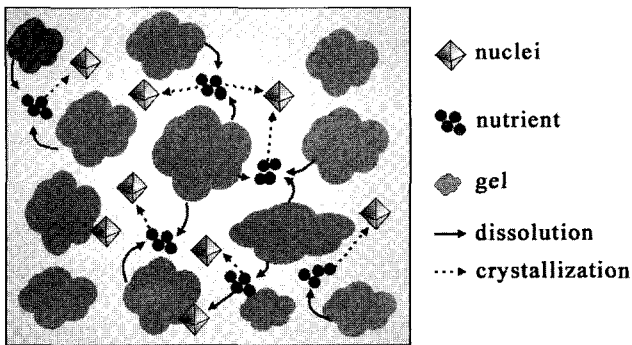


Fig. 1. Schematic diagram of zeolite crystallization mechanism and crystal growing.

계속적으로 성장한다는 이론이다. 하지만 고상전환 메카니즘은 액상을 통한 물질 전달 없이 표면확산을 통해서 반응물의 hydro-gel이 재배열하여 결정상태로 직접 재배열된다는 이론이다[5]. 이러한 두 가지의 상반된 결정화 mechanism은 현재까지 많은 논란을 가지고 있지만 아직까지는 분명한 결론을 얻어내지는 못하고 있으며 두 가지의 결정화 메카니즘이 서로 보완적으로 작용하고 있는 것으로 정리하고 있다. 하지만 현재의 많은 분석기기의 발전에 의해서 고상전환 메카니즘 보다는 액상수송 메카니즘이 정설로 받아들여지고 있다[6].

그러나 일반적으로 결정화 반응이 길어지게 되면 일반적으로 합성된 제올라이트인 NaA zeolite는 보다 안정한 상인 sodalite로, NaX와 NaY zeolite는 NaP zeolite로 상전이 된다. 이와 같은 합성 제올라이트의 상전이는 현재까지 template나 seed를 첨가한 수열합성법으로 단일상의 제올라이트 결정성장을 50 μm 이상으로 성장시키는 것을 불가능하게 했다[7-9]. 그러므로 1992년 미국 우주항공센터인 NASA에서 막대한 연구비를 투자하여 대기권 밖인 무중력(microgravity)상태에서 성장시킨 NaX 결정의 크기는 약 80~100 μm가 최고였다[9].

이와 같이 종래의 수열합성법으로 합성된 제올라이트는 비평형 조건하에서 생성되며, 열역학적인 관점에서는 준안정상(metastable phase)으로 알려져 있다[10, 11]. 즉 결정화 과정은 온도와 반응시간에 따라 상태가 계속적으로 변하는 동적 평형(dynamic equilibrium)상태로 볼 수 있으며 진평형(true equilibrium)이 우세한 상황에서는 제올라이트의 결정화와 결정성장을 지속적으로 진행시킬 수가 없다. 그러므로 본 연구에서는 반응이 종결되기 전에 모액(mother solution)을 계속해서 공급해주는 연속결정화 방법으로 NaX 제올라이트의 결정성장을 시도하였다.

2. 실험 방법

수열합성법에 의한 NaX 제올라이트의 합성 물비는

$3.5\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2.1\text{SiO}_2 : 1000\text{H}_2\text{O}$ 이고, 출발물질로는 sodium aluminate(NaAlO_2 , Junsei Chemical, Co.), colloidal silicate(Ludox HS-40, 40 wt%, Dupont)와 sodium hydroxide(NaOH , Junsei Chemical Co.)를 사용하였으며 10~20 μm 크기의 NaX seed 결정을 0.5~2.0 g 첨가하였다. 반응 용액은 각각의 출발물질을 일정량의 증류수에 녹인 후 수산화나트륨 용액을 실리카 용액에 혼합한다. 이때 용액의 겔화가 발생하므로 약 80°C 범위로 가열하여 수용액 상태로 만든 후 각각의 알루미늄 수용액과 실리카와 수산화나트륨 혼합용액을 glass filter(5~10 μm)를 이용하여 여과 후 실리카 혼합용액에 알루미늄 수용액을 천천히 적가 시키면서 교반을 진행하여 반응 모액을 합성한다. 합성되어진 반응 모액은 각각 테프론이 코팅된 Autoclave에 넣어 80°C, 90°C, 100°C로 조정된 오븐에서 반응을 진행하였다. 연속 결정화 반응은 Fig. 2에서와 같은 반응 공정을 Fig. 3의 장치를 이용하여 7일 반응 신킨 후 모액을 공급하고 점차적으로 5일 후, 3일, 2일과 1일 후 연속적으로 공급하여 결정화 반응을 연장시켰다. 반응시간에 따라 순차적으로 얻어진 생성물은 증류수를 이용하여 세척용액의 pH가 9 이하가 되도록 하였으며 세척과 여과 후 얻어진 생성물을 100°C의 진공 건조기에서 24시간 건조하여 최종생성물을 얻어내었다.

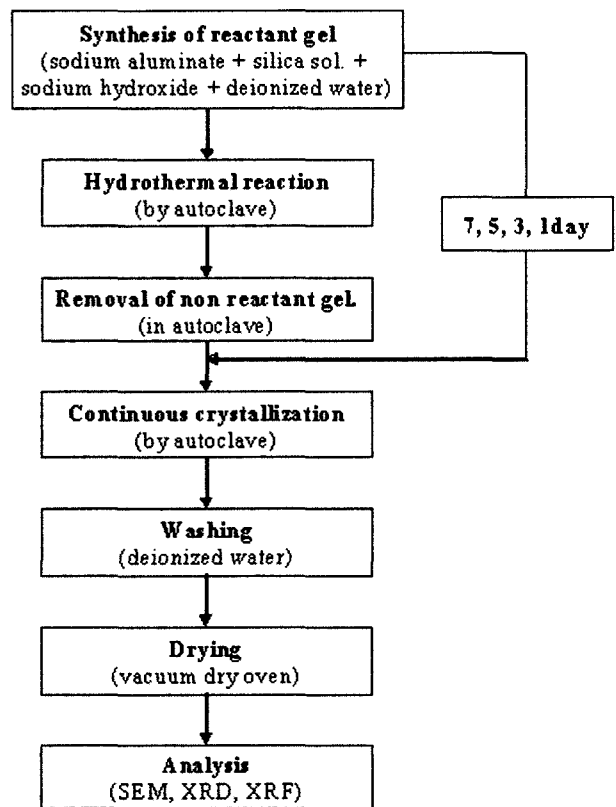


Fig. 2. Experimental procedure.

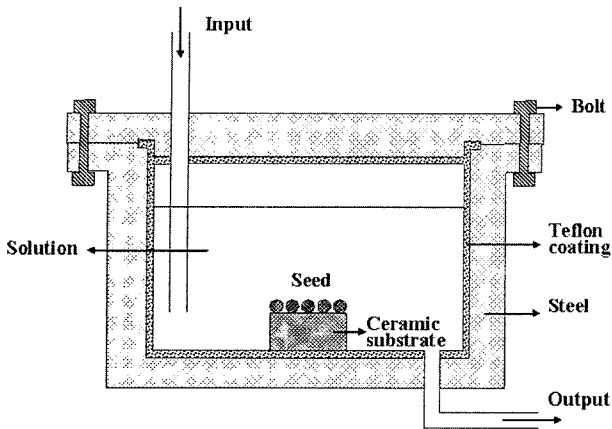


Fig. 3. Schematic diagram of autoclave.

합성된 최종 생성물은 주사전자현미경(SEM, S-2700, Hitachi)을 이용하여 결정의 형상과 결정 크기를 조사하였으며, 이때 결정의 선형성장 속도상수는 각각의 시료당 20개의 결정의 한쪽 모서리의 길이를 직접 측정하여 평균값을 이용하여 계산하였다. 생성물의 화학분석은 XRF(ARL 9400)을 이용하여 분석하였다. 결정도와 구조분석은 X-선 회절 분석기(XRD, M18SHF, Mac science)를 이용하였으며, 이때 측정조건은 CuK α , Ni filter를 사용하여 2 θ = 5~60 $^\circ$ 를 4 $^\circ$ /sec로 측정하였다. 결정화도는 얻어진 회절 피크의 면적을 통해 아래 (1)식에 의해 계산하였다[11].

$$\begin{aligned} \% \text{ Conversion} &= \frac{\text{peak area of } 2\theta}{\text{peak area of } 2\theta} \quad (1) \\ &= \frac{5\sim 6.5^\circ \text{ peak of solid product}}{5\sim 6.5^\circ \text{ peak of reference sample}} \end{aligned}$$

이때, 기준시료는 결정화가 완결된 최종 생성물로 선택한다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4는 X-선 회절 피크로부터 얻어진 반응온도에 따른 결정화도의 변화를 보여주고 있다. 이 그림에 의하면 반응의 유도기(induction period), 결정성장기(crystallization period), 안정화기(stable period)가 분명하게 나타나고 있으며, 결정화 속도의 차이를 보여주고 있다. 80 $^\circ$ C와 90 $^\circ$ C에 비하여 100 $^\circ$ C에서는 반응시간 5일과 8일 사이에 결정화 속도가 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 수열합성반응에 용매로 물을 이용하기 때문에 100 $^\circ$ C 반응에서는 물의 증기압이 증가하므로 반응기 내의 압력이 증가하여 반응속도가 큰 폭으로 증가한 것으로 사료된다. 일반적으로 제올라이트의 결정 성장은

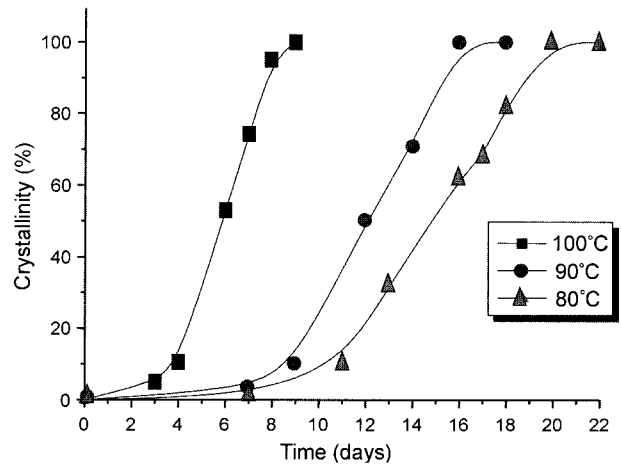


Fig. 4. Crystallization curves of NaX zeolite at various temperatures.

결정화 진행 시 결정 입자의 성장속도는 $K = \Delta l / \Delta t$ 와 같이 반응시간에 따라서 선형적으로 증가함을 알 수 있다 [12]. NaX 결정의 선형결정성장 속도상수는 각각 80 $^\circ$ C 반응에서 0.0441 $\mu\text{m/h}$, 90 $^\circ$ C 반응에서 0.0595 $\mu\text{m/h}$, 100 $^\circ$ C 반응에서는 0.0972 $\mu\text{m/h}$ 로 계산되어졌다[12]. 즉 80 $^\circ$ C와 90 $^\circ$ C에 비하여 100 $^\circ$ C에서 결정화 속도가 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이들은 Zhdanov의 NaX의 선형결정성장 속도인 0.0375 $\mu\text{m/h}$ (80 $^\circ$ C), 0.0595 $\mu\text{m/h}$ (90 $^\circ$ C), 0.1071 $\mu\text{m/h}$ (100 $^\circ$ C)와 비교할 수 있다. 이와 같은 방법으로 각각의 온도에서의 결정 성장율과 온도에 직선의 기울기를 통해 얻어진 NaX 결정 성장에 대한 제올라이트의 활성화 에너지는 43.243 kJ/mol으로 Zhdanov가 70 $^\circ$ C와 100 $^\circ$ C 사이에서 NaX 제올라이트를 합성하여 결정성장 활성화 에너지를 구한 값 62.5 kJ/mol 보다 적은 값을 나타내었다[12, 13].

또한 80 $^\circ$ C와 같이 낮은 반응온도에서 핵이 생성되는 유도기간이 8일간으로 길고 100 $^\circ$ C와 같이 높은 반응온도에서는 유도기간이 3일로 짧게 나타난다. 이는 핵 생성 속도의 주요 지배인자인 온도, 과포화도, 표면장력 중 실험 변화 인자인 온도의 영향으로 온도가 낮아지면 임계 핵 반경이 증가하게 되어 핵 생성을 위한 일이 증가하게 된다. 그러므로 낮은 반응온도에서는 핵 생성 속도가 감소하고, 생성되는 핵의 숫자도 감소하게 된다. 핵 숫자의 감소는 Fig. 1와 같이 반응 용기 내에서 제올라이트의 액상 전달 반응기구에 의한 고행 겔로부터 용해된 반응물이 핵으로 이동하는 운반거리가 상대적으로 멀어져 운반 시간이 증가하고, 수열합성에서 반응물의 수송기구인 확산과 대류 속도도 온도감소에 따라서 감소하므로 겔보기 결정 성장이 늦어지게 된다. 이러한 현상에 의해서 반응온도에 따른 유도기간의 차이와 결정화 속도의 차이가 발생하게 된다[13].

Fig. 5는 90 $^\circ$ C와 100 $^\circ$ C에서 반응시간 변화에 따른 X-

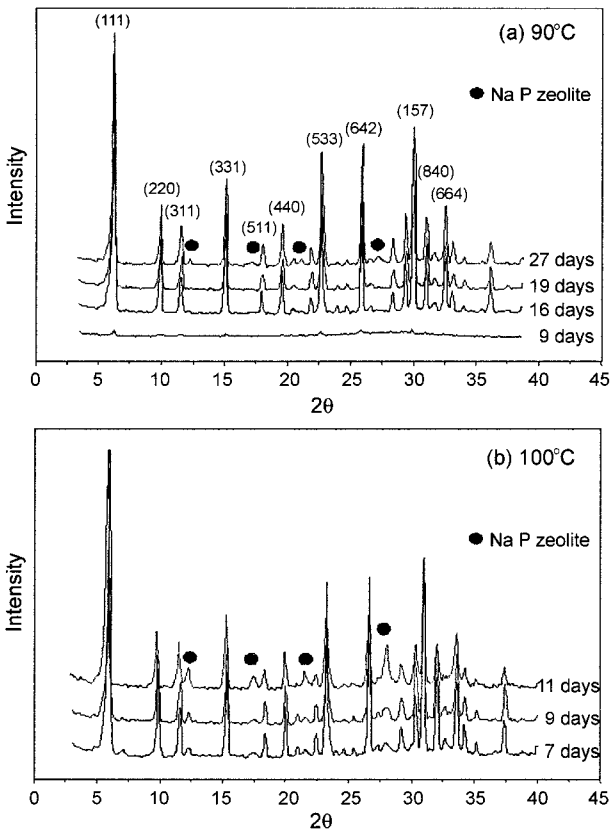


Fig. 5. XRD patterns of NaX zeolite as a function of reaction time with different temperature.

선 회절 패턴 변화를 보여주고 있다. (a)와 (b)에서 반응 9일의 결과를 비교할 때 90°C에서는 결정화의 초기로 2θ값이 6.7°와 15.0°에서만 약한 NaX 피크를 확인할 수 있으나 100°C에서는 2θ값 6.7°, 9.8°, 13.5°와 15.0°에서 주 피크인 (111), (220), (311)과 (331)번등의 NaX 피크를 관찰할 수 있으며 결정화 정도가 매우 큰 차이가 나타난다. NaX에서 NaP 제올라이트로의 상전이는 90°C에서는 27일 반응 후 확인되었고 100°C에서는 7일 반응 후 2θ값 20.02와 28.0°에서 NaP 제올라이트($\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 14.3 : 1.00 : 6.30 : 525$)의 피크를 확인할 수 있다[15].

Fig. 6은 일반적인 수열합성법에 의한 zeolite의 합성 결정화 곡선인 S-곡선 중 모액을 공급하여 결정화 즉 결정성장기를 연장시킨 반응곡선이다. 모액의 공급에 의한 결정화의 연장은 90°C에서 28일, 100°C에서 11일로 각각 연장하였으며 이는 Fig. 5의 XRD 패턴상에 NaP형 제올라이트로 전이되기 시작하는 시간을 기준으로 하였다. 일반적으로 제올라이트의 결정 성장은 결정화 진행, 즉 시간에 따라 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 이와 같이 반응시간에 따른 결정의 크기는 Fig. 7과 같다. 기존의 수열합성법으로 성장시킨 단일상의 NaX 제올라이트는 90°C와 100°C에서 각각 15 μm와 14 μm였는데 연속

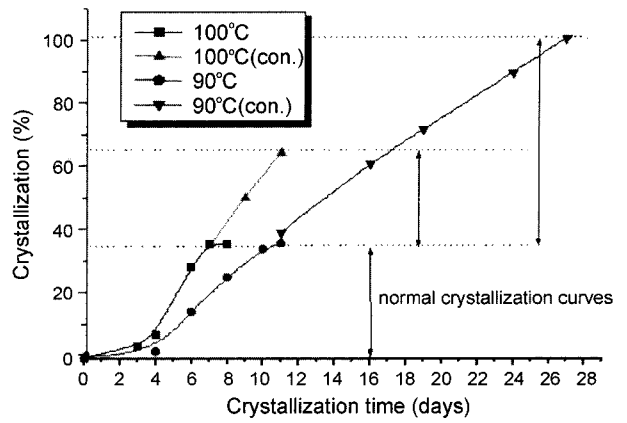


Fig. 6. Extended crystallization curves of NaX zeolite.

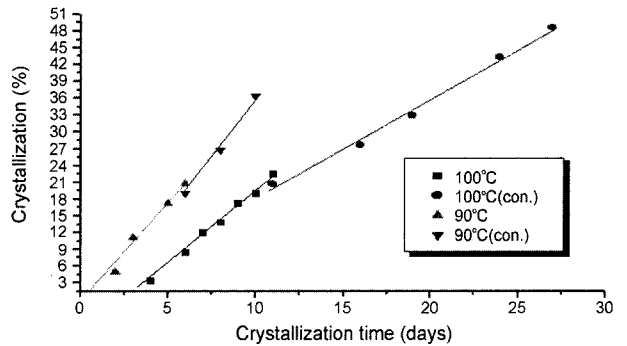


Fig. 7. Crystal size of NaX zeolite as a function of continuous crystallization time.

결정화 법에 의한 결정의 크기는 90°C에서 50 μm, 100°C에서 25 μm의 크기이었다. 이는 기존의 Al_2O_3 나 SiO_2 의 미분말을 핵으로 첨가하여 성장시킨 Macclains의 50 μm NaX결정과 NASA가 막대한 연구비를 투자하여 우주공간인 microgravity 상태에서 성장시킨 80~100 μm 결정과 비교할 수 있다. 또한 잘 발달된 제올라이트의 결정은 구조적 안정성과 다양한 미세 기공구조를 갖는 차세대 zeolite-based nanostructure로서 nanocluster의 host-guest과 수소에너지 저장물질로 가장 이상적인 결정이라 사료된다[16].

Fig. 8은 seed를 첨가하지 않은 경우와 첨가 시 반응 시간에 따른 NaX 제올라이트의 SEM이다. Seed을 첨가하지 않고 90°C에서 7일 반응시킨 (a)는 균일하고 평균 결정크기가 7 μm인 전형적인 NaX 제올라이트의 결정형상으로 {111}면군이 잘 발달된 octahedron 결정구조를 나타내며, 격자상수가 24.91인 cubic 결정구조이다. 0.5 g의 seed결정을 첨가한 (b)는 약 30 μm의 큰 결정과 모액에서 자체 핵생성된(self-induced nucleation)후 결정성장을 이룬 5~7 μm의 작은 결정들을 확인할 수 있다. 7일 반응 후 모액을 첨가하여 5일 반응시킨 (c)는 NaX제올라이트의 결정크기가 10~15 μm를 나타내며, 새로운

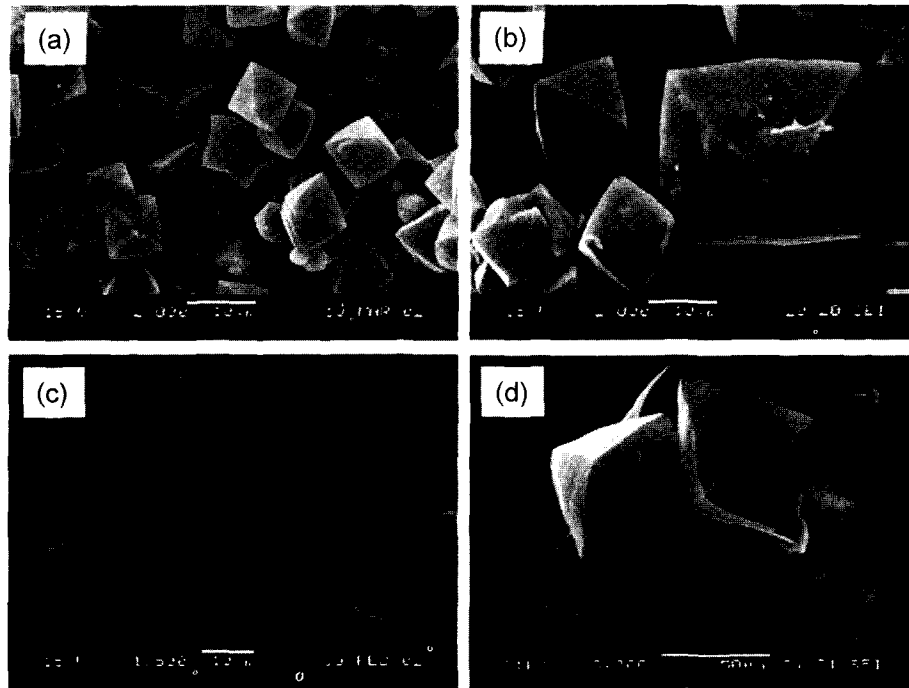


Fig. 8. SEM images of NaX zeolite as function of reaction time and seeding. (a) 7days, (b) 7 days with seed, (c) 12 days, (d) 28 days with seed.

모액을 첨가 할때 생긴 작은 seed 결정들도 확인할 수 있으며 2.0 g의 seed를 첨가하여 90°C에서 28일 반응시킨 결정은 (d)와 같이 균일하고 결정형상이 잘 발달된 약 50 μm 의 큰 결정을 확인할 수 있다. 일반적으로 제올라이트 결정화 과정에 seed의 첨가는 반응 용액내의 nutrient가 Fig. 1과 같이 seed의 물리적인 접촉에 의한 성장과 2차 핵생성에 의한 성장으로 나뉘는 두 가지 종류의 성장 방법을 가지며 seed 첨가량 증가에 따라 반응 면적이 증가하여 반응속도가 증가하고 결정의 균일도가 증가한다.

4. 결 론

NaX zeolite의 결정 성장 시 높은 반응온도는 핵 생성 속도와 결정 성장 속도를 증가시키며 반응 시간은 감소된다. 그러므로 균일한 결정의 크기는 얻을 수 있으나 평균 결정의 크기는 저온에서 성장시킨 결정의 크기보다 작다. 연속 결정화 반응 시 NaX는 90°C와 100°C에서 각각 27일과 7일 반응 후 보다 안정한 상인 NaP형 제올라이트로 상전이가 진행되었고 최종 결정의 크기는 90°C에서 28일 반응 후 50 μm , 100°C에서 12일 반응 후 25 μm 의 크기로 성장되었으며 결정형상은 (111)면이 잘 발달된 octaheron을 나타내고 격자상수가 24.91인 cubic 결정구조이다. 이와 같이 잘 발달된 제올라이트의 결정은 구조적 안정성과 일정한 미세 기공구조(8~10 Å)를 갖

는 차세대의 zeolite-based nanostructure로서 nanocluster의 host-guest 물질, 분자 및 이온 분리막과 수소이온 저장물질등의 응용이 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] A.S. Edelstein and R.C.C. Cammarata, "Nanomaterials : Synthesis", Properties and Applications, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia (1996).
- [2] D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", Hohn Wiley & Sons, New York (1974).
- [3] K. Byrappa and Masahiro Yoshimura, "Handbook of Hydrothermal Technology", William Andrew Publishing, LLC, Norwich, New york, U.S.A. (2000).
- [4] R.M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolite", Academic Process, London (1982).
- [5] M.E. Davis and R.F. Lobo, "Zeolite and Molecular Sieve Synthesis", Chem. Mater. 4 (1992) 756.
- [6] R.M. Barrer, "Zeolite and Their Synthesis", Zeolites 1 (1981) 130.
- [7] Macclains Cross, "Growing Sodium Type X Zeolite Crystals", US patent (5,370,859).
- [8] W. Schmitz, J. Kornatowski and G. Finger, "Growth of NaX Zeolites in the Presence of Triethanolamine (TEA)", Crystal Res. & Technol. 23(1) (1988) K25.
- [9] J.F. Charnell, "Gel Growth of Large Crystals of Sodium A and Zodium X Zeolites", Journal of Crystal Growth 8 (1971) 291.
- [10] J.D. Cook and R.W. Thompson, "Modeling the Effect of Gel Aging", Zeolites 8 (1988) 322.

- [11] C.N. Wu and K.J. Chao, "Synthesis of Faujasite Zeolite with Crown-Ether Templates", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 167.
- [12] S.P. Zhdanov and N.N. Samulevich, "Nucleation and Crystal Growth of Zeolites in Crystallizing Aluminosilicate Gels", in: *Proces, 5th International Conference on Zeolites* (L.V.C Rees, ed). Heyden, London (1980) 75.
- [13] Jong Pil Ha, Jong Tack Song and Ik Jin Kim, "Reaction Kinetic of Crystal Growth in NaX Zeolite", *Journal of the Korean Association of Crystal Growth* 1(1) (2000) 14.
- [14] N. Shingemoto, S. Sugiyama, H. Hayashi and K. Miyaura, "Scanning Electron Microscopic Observation during Crystallization of NaX and Related Zeolite Compared with X-ray Diffraction Crystallinity", *Journal of Materials Science Letters* 13. (1994) 660.
- [15] A. Gutsze, J. Kornatowski, H. Neels, W. Schmitz and G. Finger, "Some Observation on Forms of NaA and NaX Zeolites Growing in the Presence of Triethanolamine", *Crystal Res. & Technol.* 20(2) (1985) 151.
- [16] R.D. Stramel, T. Nakamura and J.K. Thomas, *J.Chem. Soc., Faraday Trans* 84 (1988) 1287.