

## 물유리에서 소달라이트의 합성: 합성모액 조성이 결정화도와 입자 크기에 미치는 영향

배승은 · 서 곤<sup>†</sup> · 송미경\* · 노경태\*\*

전남대학교 응용화학공학부  
500-757 광주광역시 북구 용봉동 300  
\*(사)분자설계연구소 신소재설계팀  
120-749 서울특별시 서대문구 신촌동 134  
\*\*연세대학교 생명공학과  
120-749 서울특별시 서대문구 신촌동 134  
(2009년 5월 6일 접수, 2009년 6월 8일 채택)

## Synthesis of Sodalite from Water Glass: Effect of the Composition of Synthetic Mixtures on Its Crystallinity and Crystallite Size

Song Eun Bae, Gon Seo<sup>†</sup>, Mee Kyung Song\* and Kyoung Tai No\*\*

School of Applied Chemical Engineering and the Institute for Catalysis Research, Chonnam National University,  
300 Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

\*Bioinformatics and Molecular Design Research Center, Yonsei Engineering Research Complex B138A, Yonsei University,  
134 Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

\*\*Department of Biotechnology, Yonsei University, 134 Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea  
(Received 6 May 2009; accepted 8 June 2009)

### 요 약

물유리로 제조한 알칼리성 실리카-알루미나 합성모액에서 Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 함량이 소달라이트의 결정화도와 입자 크기에 미치는 영향을 조사하였다. x=2.5~7.5, y=1.4~3.0, z=140~400 범위에서 한 성분의 함량만 바꾸어 제조한 x Na<sub>2</sub>O·y SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·z H<sub>2</sub>O 조성의 합성모액을 140 °C에서 2일간 수열 반응시켜 소달라이트를 합성하였다. Na<sub>2</sub>O 함량이 많아지면 소달라이트의 결정화도가 높아지나 입자는 작아졌다. 합성모액의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 2 근처에서 소달라이트가 생성되었으며, 물의 함량이 달라지면 합성되는 소달라이트의 종류가 달라졌다. 이 합성조건에서는 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 2.0 근처이고, Na<sub>2</sub>O 함량이 많은 영역에서는 결정화도가 높은 소달라이트가 합성되었으며, 나트륨 이온의 구조유도체로서 효과로 입자 크기는 작아졌다.

**Abstract** – The effects of Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O contents of the synthetic mixtures prepared from water glass on the crystallinity and crystallite size of sodalite were studied. The composition of the synthetic mixtures described by x Na<sub>2</sub>O·y SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·z H<sub>2</sub>O was varied within x=2.5~7.5, y=1.4~3.0, z=140~400. The hydrothermal reaction was carried out at 140 °C for 2 days. High content of Na<sub>2</sub>O resulted in the high crystallinity and small crystallite of sodalite. The SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratios of around 2 were suitable for the synthesis of sodalite, and produced zeolite species were varied by the H<sub>2</sub>O content. Sodalite was mainly obtained with a high crystallinity from the synthetic mixtures with SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio of around 2 and high content of Na<sub>2</sub>O. The high content of sodium ions caused a decrease in the particle sizes because of their role of structure directing agent.

Key words: Sodalite, Water Glass, Synthesis, Crystallinity, Crystallite Size

### 1. 서 론

소달라이트는 천연에 존재하는 제올라이트로서, 알칼리성 실리카-알루미나 합성모액을 수열 반응시켜 합성한다[1,2]. 정팔면체의 모

서리를 자른 형태(truncated octahedral)인 소달라이트 2차 구성 단위(secondary building unit)의 사각형 면이 서로 결합되어 골격을 이룬다[3]. 소달라이트 단위가 직교하는 세 축을 따라 차곡차곡 결합되기 때문에 내부에 공간이 생성되지만, 입구가 4각형 면이어서 이를 통해서 물질이 통과하지 못한다. 대신 직경이 2.6 Å인 소달라이트 구성 단위의 육각형 면을 통해 물이나 수소처럼 작은 분자들이 흡착한다[4].

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: gseo@chonnam.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 부산대학교 박상욱 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

세공 입구가 작아서인지 소달라이트 자체를 촉매로 사용한 예는 보고되지 않았지만, 유리와 섞어 방사능폐기물을 처리하는 재료나 수소 저장 물질로 검토되었다[5,6]. 칼륨을 첨가한 소달라이트를 탄소의 연소 반응에 촉매로 사용한 보고가 있다[7]. 그러나 촉매 반응이 세공 내에서 진행되지 않으므로, 소달라이트는 촉매가 아니라 골격의 음하전에 칼륨 이온을 대전시켜 지지하는 목적으로 사용되었다. 최근 소달라이트는 물의 선택적 투과 성질을 활용하여 분리막 재료로서 많이 연구되고 있다[4-8]. 소달라이트의 표면에 유기 관능기를 결합시키면 고분자 물질과 혼합성이 좋아져 나노복합체(nanocomposite)를 만들기 편리하다[9]. 나노 크기 소달라이트는 분리제로서 성능이 우수하여 합성 방법이 연구되었다[10].

소달라이트 단위를 기본으로 하는 제올라이트 A, X, Y 등을 합성할 때, 조건에 따라 차이가 있지만 보통 소달라이트가 같이 생성된다. 합성모액의 알칼리도가 높으면 소달라이트가 바로 생성되기도 하지만, 생성된 이들 제올라이트가 소달라이트로 전환되기도 한다[11]. 알칼리성 용액에서는 제올라이트 A→소달라이트→칸크리나이트(cancrinite) 순으로 전환되므로 소달라이트가 제올라이트 A보다 열역학적으로 더 안정하다고 볼 수 있다[12]. 소달라이트를 물의 분리막으로 사용하기 위해서 얇은 필름 상태로 합성하거나[13] 고분자막을 제조하기 편리하도록 아주 작은 입자로 합성한다[10]. 또 알칼리 양이온을 첨가하지 않고 에틸렌글리콜 용매에서 합성하기도 한다. 나트륨 대신 테트라메틸암모늄(tetramethylammonium) 양이온을 구조 유도체로 사용하면 소달라이트의 Si:Al 몰비를 5:1까지 높일 수 있다는 보고도 있다[14]. 그러나 제올라이트의 가장 저렴한 합성 원료인 물유리에서 소달라이트의 합성을 연구한 논문은 없다. 나트륨 이온을 구조유도체(structure directing agents)로 사용하여 온도, 합성모액의 조성, 결정화 시간 등이 소달라이트 생성과 결정 크기에 미치는 영향을 조사한 논문을 찾지 못하였다.

이 연구에서는 알칼리성 합성모액에서 제올라이트를 합성할 때 가장 보편적으로 사용하는 물유리를 출발물질로 사용하여, 구성 성분의 함량이 소달라이트의 결정화와 입자 크기에 미치는 영향을 검토하였다. Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O의 함량을 바꾸어가며 제조한 합성모액의 결정화 반응을 짧은 시간 내에 끝내기 위해 140 °C에서 조사하였으며, 소달라이트가 합성되는 조성 영역을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 소달라이트의 합성

소달라이트 합성모액은 물유리(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)에 수산화나트륨(NaOH)과 알루미늄나트륨 (NaAlO<sub>2</sub>)을 가하여 제조하였다. 물유리는 Junsei사 제품을 사용하였으며, 조성은 Na<sub>2</sub>O: 17 wt%, SiO<sub>2</sub>: 35 wt%, H<sub>2</sub>O: 48 wt%이다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Na<sub>2</sub>O 함량 조절에는 알루미늄나트륨(Kanto, Na<sub>2</sub>O: 31 wt%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 34 wt%, H<sub>2</sub>O: 35 wt%)과 수산화나트륨(Daejung, 98%)을 이온 제거수에 녹여 사용하였다.

합성모액을 제조하여 상온에서 하루 동안 숙성하였다. x Na<sub>2</sub>O·y SiO<sub>2</sub>·z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O로 나타낸 합성모액에서 Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O의 함량을 각각 x=2.5~7.5, y=1.4~3.0, z=140~400인 범위 내에서 변화시켰다. SS304 스테인레스 강으로 제조한 25 ml 반응기에 합성 모액을 넣어 140 °C로 조절된 오븐에 넣어 소달라이트를 합성하였다. 일정 시간 경과 후 시료를 꺼내어 이온제거수로 세척, 여과, 건조하였다. 결정화 시간의 영향을 조사하는 실험을 제외하고는 소달라이

트가 충분히 생성되도록 2일 동안 반응시켰다.

### 2-2. 소달라이트의 특성 분석

합성한 소달라이트의 X-선 회절 패턴은 고분해능 X-선 회절분석기(Rigaku Ultima III)로 조사하였다. Cu Kα(λ=1.54056 Å) X-선을 사용하였으며, 40 kV와 40 mA 조건에서 조작하였다. 소달라이트의 결정화도(crystallinity)는 소달라이트 주요 회절 피크(2θ=14.02°, 24.44°, 31.73°, 34.83°, 43.03°) 면적 합을 기준으로 삼아, 표준시료에 대한 시료의 회절 피크 면적 백분율로 결정화도를 나타내었다. 표준 시료는 합성한 소달라이트 중에서 결정 모양이 완벽하고 다른 물질이 전혀 섞여 있지 않은 시료를 택하여 사용하였다. 소달라이트와 제올라이트 A의 회절 패턴은 각각 PDF#41-0009와 PDF#38-0241, 아날사임(analcime)과 제올라이트 P의 회절 패턴은 각각 PDF#19-1180와 PDF#44-0052를 참고하여 비교하였다.

소달라이트의 입자 모양과 크기는 FE-SEM(Hitachi, S-4700)으로 조사하였다. 입자 크기는 소달라이트 이외 성분의 함량이 20% 이내인 시료에서 20개 이상의 입자 크기를 측정하여 구한 평균값으로 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Na<sub>2</sub>O 농도의 영향

소달라이트의 합성 과정은 알칼리도에 매우 민감하다. Fig. 1에 Na<sub>2</sub>O 함량을 바꾸어 제조한 합성모액[x Na<sub>2</sub>O(x=2.5~7.5)·1.5 SiO<sub>2</sub>·1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·180 H<sub>2</sub>O]을 140 °C에서 2일 반응시켜 제조한 시료의 XRD 패턴을 정리하였다. x=2.5로 Na<sub>2</sub>O 함량이 적은 합성모액에서도 소

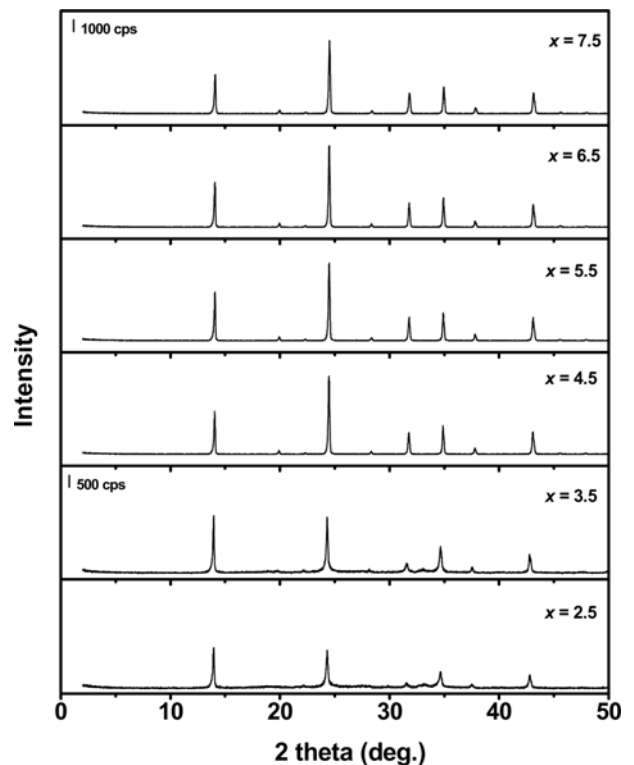


Fig. 1. XRD patterns of sodalites obtained from the synthetic mixtures [x Na<sub>2</sub>O(x=2.5-7.5)·1.5 SiO<sub>2</sub>·1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·180 H<sub>2</sub>O] with different Na<sub>2</sub>O contents.

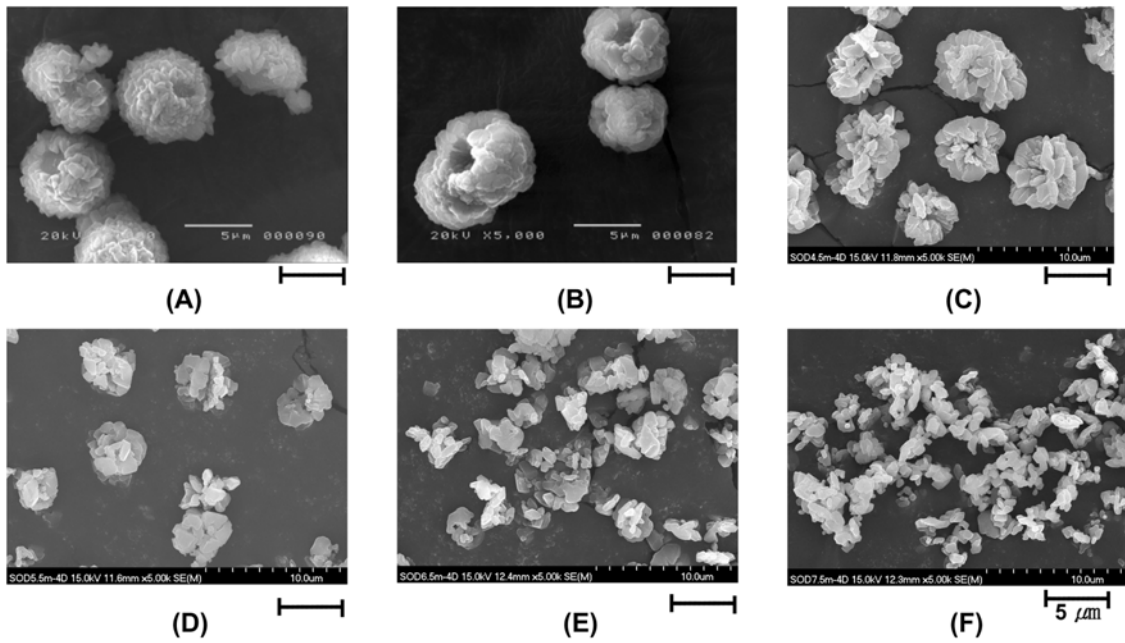


Fig. 2. SEM photos of sodalites obtained from the synthetic mixtures  $[x \text{ Na}_2\text{O} (x=2.5-7.5) \cdot 1.5 \text{ SiO}_2 \cdot 1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 180 \text{ H}_2\text{O}]$  with different  $\text{Na}_2\text{O}$  contents. (A)  $x=2.5$ , (B)  $x=3.5$ , (c)  $x=4.5$ , (D)  $x=5.5$ , (E)  $x=6.5$  and (F)  $x=7.5$ .

달라이트가 생성되지만, 결정화도는 낮다.  $x=4.5$  이상이면 순수한 소달라이트가 생성되었으며,  $x=7.5$ 로  $\text{Na}_2\text{O}$  함량이 아주 많은 합성 모액에서도 소달라이트만 생성되었다.  $\text{Na}_2\text{O}$  함량이 더 많으면 반응기가 심하게 부식되어,  $\text{Na}_2\text{O}$  함량이 더 많은 영역에서는 합성을 시도하지 않았다.

Fig. 2에 합성된 소달라이트 시료의 SEM 사진을 정리하였다.  $\text{Na}_2\text{O}$ 가 많이 들어 있는 합성모액에서는 길쭉한 조각 모양의 소달라이트가 생성되며,  $\text{Na}_2\text{O}$  함량이 적은 합성모액에서는 이들이 모여 덩어리져서 구형 모양이 된다. 즉,  $\text{Na}_2\text{O}$  함량이 적을수록 입자가 컸으며,  $\text{Na}_2\text{O}$  함량이 많아지면 생성된 소달라이트의 입자가 작아진다. 소달라이트의 구조유도체가 나트륨 이온이기 때문에,  $\text{Na}_2\text{O}$  함량이 많아지면 핵심이 많이 생성되어 날개 입자의 크기가 작아진다.

$\text{Na}_2\text{O}$  함량에 따른 소달라이트의 결정화도와 평균 입자 크기를 Fig. 3에 나타내었다.  $\text{Na}_2\text{O}$  함량이 많아지면 결정화도는 서서히 증가하여  $x=4.5$ 부터는 거의 순수한 소달라이트가 생성되었다. 알칼리도가 높은 영역에서 소달라이트가 잘 생성된다. 반면 평균 입자 크기는  $\text{Na}_2\text{O}$  함량이 많아질수록 서서히 감소한다.  $\text{Na}_2\text{O}$  함량이 많아지면 실리카와 알루미늄의 용해도가 높아지고, 구조유도체인 나트륨 이온의 농도 역시 높아져서 핵심이 잘 생성되기 때문에 생성된 소달라이트의 입자가 작아진다.

3-2.  $\text{SiO}_2$  함량의 영향

소달라이트의 주요 구성 원소인 실리카의 함량에 따라서도 결정화 과정이 달라진다. Fig. 4에는 실리카 함량을 바꾸어 제조한 합성

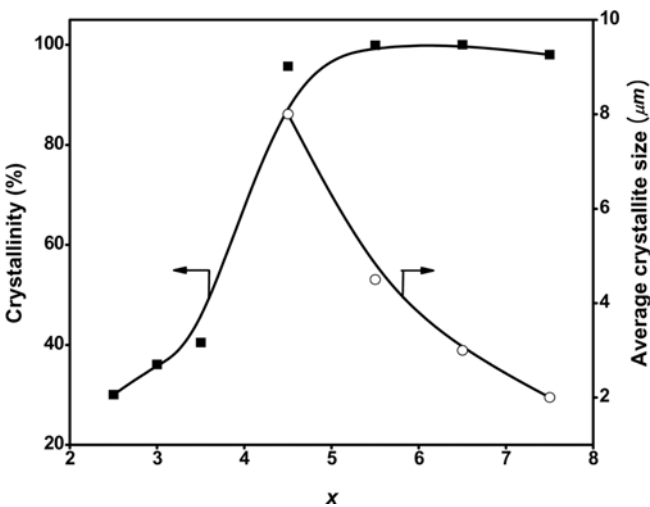


Fig. 3. Crystallinity(full) and average crystallite size(open) of sodalites obtained from the synthetic mixtures  $[x \text{ Na}_2\text{O} (x=2.5-7.5) \cdot 1.5 \text{ SiO}_2 \cdot 1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 180 \text{ H}_2\text{O}]$  with different  $\text{Na}_2\text{O}$  contents.

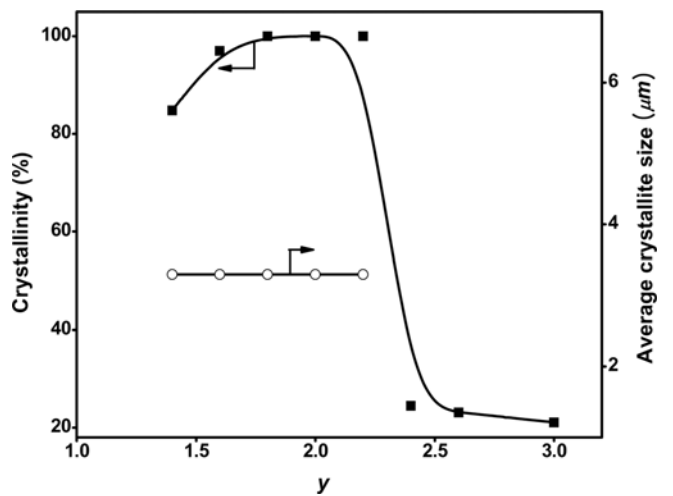


Fig. 4. Crystallinity(full) and average crystallite size(open) of sodalites obtained from the synthetic mixtures  $[4.5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot y \text{ SiO}_2 (y=1.4-3.0) \cdot 1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 180 \text{ H}_2\text{O}]$  with different  $\text{SiO}_2$  contents.

모액[4.5 Na<sub>2</sub>O·y SiO<sub>2</sub>(y=1.4~3.0)·1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·180 H<sub>2</sub>O]에서 SiO<sub>2</sub> 함량에 대해 소달라이트의 결정화도와 평균 입자 크기의 변화를 그렸다. y 값이 1.6 이상인, 즉 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비가 1.6 이상인 합성모액에서는 순수한 소달라이트가 합성되나, y 값이 2.4 이상이 되면 소달라이트 결정화도가 크게 낮아진다. SiO<sub>2</sub> 함량이 많은 합성모액에서는 소달라이트 대신 아날사임이 생성되나, 이의 결정화도는 낮았다. SiO<sub>2</sub> 함량이 아주 많은, 즉 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비율이 아주 높은 조건에서는 소달라이트가 생성되지 않았다. 합성한 소달라이트의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비율이 2이기 때문에, 합성모액의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비율이 2.5보다 높아지거나 1.5보다 낮아지면 핵심 생성이 어려워 소달라이트가 생성되지 않는다. 소달라이트가 생성되는 조성에서는 SiO<sub>2</sub> 함량이 달라져도 소달라이트의 평균 입자 크기는 달라지지 않았다. SiO<sub>2</sub> 함량에 관계없이 타원형 모양의 조그만 입자가 생성된다. SiO<sub>2</sub> 함량이 많은 합성모액(y=2.2)에서는 이들이 덩어리져서 육각 판형 덩어리로 성장하였다. 합성모액의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 2 근처에서만 소달라이트가 생성되며, SiO<sub>2</sub>의 함량은 합성된 소달라이트의 입자 크기에 영향이 없었다.

3-3. H<sub>2</sub>O 함량의 영향

제올라이트의 합성에서 물은 용매이면서 동시에 세공을 채우는 물질이어서, 합성모액에서 물의 함량은 결정화 반응에 영향이 크다. Fig. 5에 물의 함량을 바꾸어 제조한 합성모액[4.5 Na<sub>2</sub>O·1.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·z H<sub>2</sub>O(z=140~400)]에서 얻은 소달라이트의 X-선 회절 패턴을 보였다. 전 구간에서 소달라이트가 생성되지만, 결정화도는 그리 높지 않았다. 소달라이트 이외 성분의 회절 피크는 흔적 정도로 작았으며, z=180인 합성모액에서는 소달라이트의 회절 피크가 아주 강했다. Fig. 6에 보인 SEM 사진에서 소달라이트의 입자 모양은 물의 함량에 따라 달라졌다. 물의 함량이 많아질수록 입자가 커지고 구형이 된다. Fig. 7에 소달라이트의 결정화도와 평균 입자 크기를 물 함량에 대해 그렸다. 물의 함량을 나타내는 z 값이 180인 합성모액에서는 순수한 소달라이트가 합성되나, z 값이 240 이상에서는 소달라이트의 결정화도가 크게 낮아진다. z 값이 240 이상이면 아

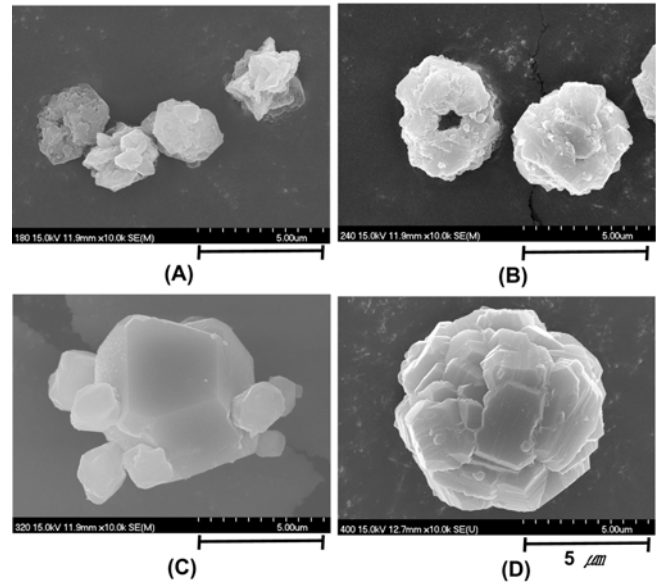


Fig. 6. SEM photos of sodalites obtained from the synthetic mixtures [4.5 Na<sub>2</sub>O·1.5 SiO<sub>2</sub>·1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·z H<sub>2</sub>O (z=180-400)] with different H<sub>2</sub>O contents. (A) z=180, (B) z= 240, (C) z=320, and (D) z=400.

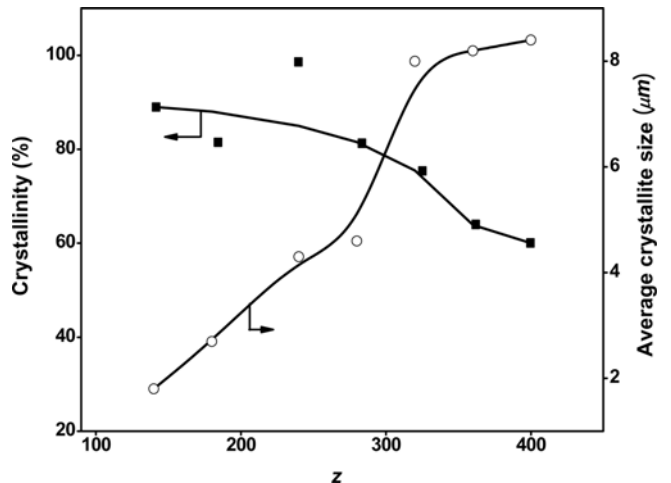


Fig. 7. Crystallinity (full) and average crystallite size (open) of sodalites obtained from the synthetic mixtures [4.5 Na<sub>2</sub>O·1.5 SiO<sub>2</sub>·1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·z H<sub>2</sub>O (z=140~400)] with different H<sub>2</sub>O contents.

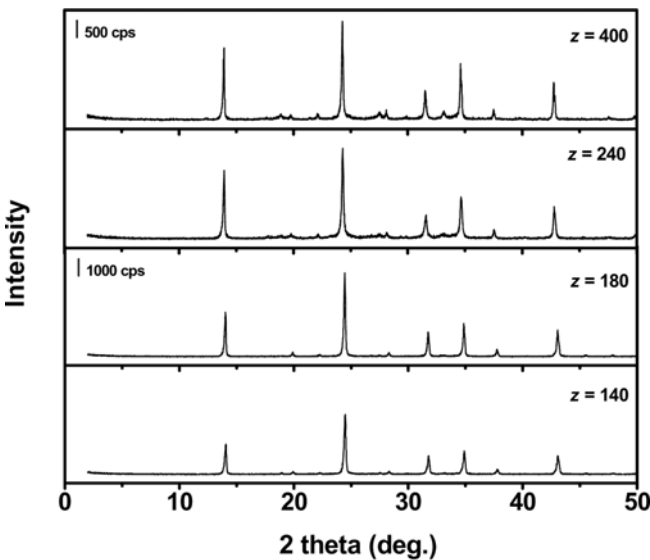


Fig. 5. XRD patterns of sodalites obtained from the synthetic mixtures [4.5 Na<sub>2</sub>O·1.5 SiO<sub>2</sub>·1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·z H<sub>2</sub>O (z=140~400)] with different Na<sub>2</sub>O contents.

날사임이, z 값이 320 근처에서는 제올라이트 A가, z 값이 400이 되면 제올라이트 P가 같이 생성되지만 이들 제올라이트의 함량은 매우 낮았다.

소달라이트의 입자 크기도 물의 함량에 따라 달라진다. 물의 함량이 많아지면 평균 입자 크기가 조금 커지나, z가 320 이상에서는 제올라이트의 종류가 달라져서 변화 경향을 언급하기가 어렵다. 합성모액에서 물의 함량이 많아지면 나트륨 이온의 농도가 낮아지기 때문에 핵심 생성이 느려져서 입자가 커진다. 물의 함량에 따라 생성되는 제올라이트의 종류가 달라지는 현상은 소달라이트 막을 합성하는 도중에도 관찰된다[8]. 물의 함량이 많아지면 제올라이트 A가 생성되고, 아주 많아지면 칸크리나이트가 불순물로 섞여 있기도 한다.

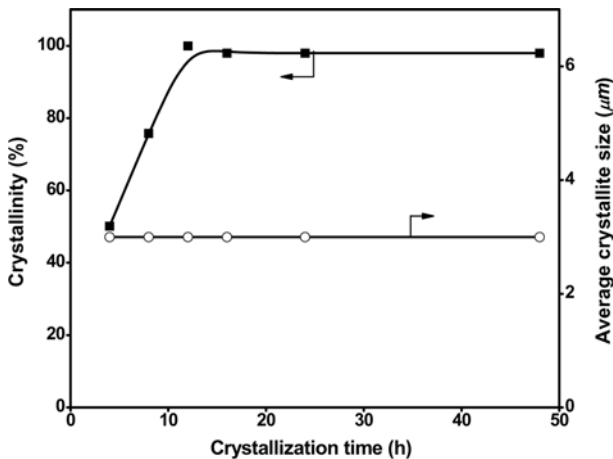


Fig. 8. Crystallinity (full) and average crystallite size (open) of sodalites obtained from the synthetic mixture  $[4.5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1.5 \text{ SiO}_2 \cdot 1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 180 \text{ H}_2\text{O}]$  as a function of crystallization time.

### 3-4. 결정화 시간의 영향

대표적인 소달라이트의 합성모액  $[4.5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1.5 \text{ SiO}_2 \cdot 1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 180 \text{ H}_2\text{O}]$ 에서 결정화 시간의 영향을 조사하였다. Fig. 8에 결정화 시간에 따른 소달라이트의 결정화도와 평균 입자 크기의 변화를 보였다. 초기에는 결정화 시간에 따라 결정화도가 급격히 증가되나, 12시간 이후부터는 거의 일정하다. 이 합성모액에서는 12시간 이후에 평균 입자 크기가 변하지 않으므로, 결정화 반응이 더 이상 진행되지 않는다고 판단되었다. 소달라이트가 칸크리나이트로 전환된다는 보고가 있으나[12,15], 이 합성조건에서는 48시간까지도 소달라이트만 생성되었다. 결정화 시간에 따른 결정화 반응 진행 정도는  $\text{Na}_2\text{O}$  농도에 매우 민감하다.  $\text{Na}_2\text{O}$  함량을 3.0으로 낮추면 24시간까지는 제올라이트 A가 생성되고, 이후 소달라이트로 전환되기 시작하여 48시간 후에는 순수한 소달라이트만 생성되었다.

### 3-5. 합성 조건

소달라이트가 합성되는 영역을 조사하기 위해 물유리에 수산화나트륨과 이온제거수를 가하여 합성모액의 조성을 바꾸었다. Fig. 9에

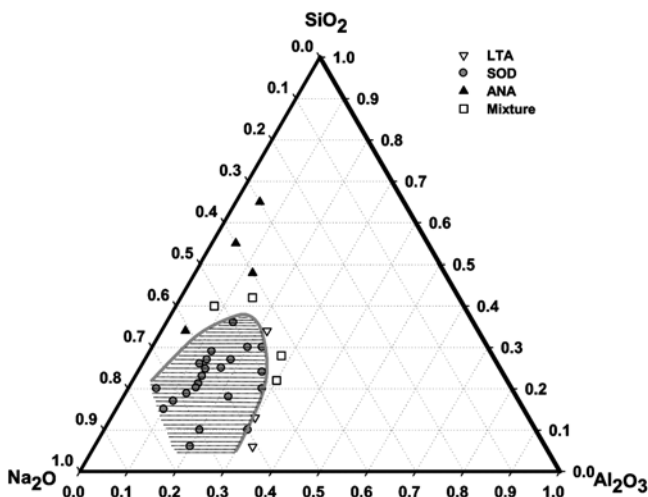


Fig. 9. Composition area of the synthetic mixtures producing sodalite at  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$[x \text{ Na}_2\text{O} \cdot y \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 180 \text{ H}_2\text{O}]$ 인 합성모액에서 제올라이트의 생성 영역을 표시하였다.  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2일간 반응시켜 소달라이트의 결정화도가 90% 이상인 영역을 소달라이트 생성 영역으로 표시하였다.  $\text{Na}_2\text{O}$  함량이 많은 영역에서는 소달라이트가 주로 합성되었다. 반면  $\text{SiO}_2$ 의 함량이 많아지면 아날사임이 합성되었고,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량이 많아지면 제올라이트 A가 생성되었다. 경계 부분에서는 구조가 다른 제올라이트가 섞여 생성된다. 소달라이트와 제올라이트 A의  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비는 모두 2이지만,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량이 많은 영역에서는 제올라이트 A가 생성되고,  $\text{SiO}_2$  함량이 많은 영역에는 아날사임으로 제올라이트의 종류가 바뀌었다.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비가 2 근처이고,  $\text{Na}_2\text{O}$  함량이 많은 조성 영역에서는 주로 소달라이트가 생성되었다.

### 3-6. 소달라이트의 결정화 반응에 대한 고찰

소달라이트 단위 구조가 촘촘히 결합되므로 비어 있는 공간이 적어 소달라이트는 매우 치밀한 구조로 이루어져 있다. 이로 인해서 반응 온도가 높거나 알칼리도가 높은 반응모액에서 소달라이트가 잘 합성된다. 구조 유도체가 나트륨 이온이어서  $\text{Na}_2\text{O}$  농도가 높아지면 핵심이 많이 생성되므로 결정화 소요 시간은 단축되지만, 생성된 소달라이트의 입자 크기는 작다. 물의 함량이 많아지면  $\text{Na}_2\text{O}$  농도가 낮아져서 생성된 소달라이트의 입자가 커지는 현상도 구조 유도체인 나트륨 이온의 농도 저하로 설명할 수 있다. 합성한 소달라이트의  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비가 2이기 때문에  $\text{SiO}_2$  함량의 영향은  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량과 함께 고려하여야 한다.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비가 2에서 크게 벗어나면 소달라이트 핵심이 생성되지 않아서 소달라이트가 합성되지 않는다. 실제로 이 비가 1.5보다 낮거나 2.5보다 높으면 소달라이트가 생성되지 않아 이 설명을 뒷받침한다. 즉, 소달라이트는  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  비가 2 근처인 합성모액에서 핵심이 생성되기 용이하도록 구조유도체인 나트륨 이온이 많고 축합 반응이 유리하도록 알칼리도가 높은 조건에 잘 합성된다.

## 4. 결 론

$[x \text{ Na}_2\text{O} \cdot y \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z \text{ H}_2\text{O}]$ 로 표기되는 합성모액에서  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  함량이 달라지면 생성되는 제올라이트의 종류와 입자 크기가 달라졌다.  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2일간 반응시키는 조건에서는  $\text{Na}_2\text{O}$  함량이 많고  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  비율이 2 근처인 합성모액에서 소달라이트가 주로 생성되었다.  $\text{Na}_2\text{O}$  함량이 많은 합성모액에서는 생성된 소달라이트의 입자가 작았고,  $\text{H}_2\text{O}$ 의 함량이 많으면 입자가 컸다. 이 합성모액에서는 소달라이트는 아주 빠르게 생성되어 결정화 반응이 12시간 내에 종료되었다.

## 감 사

이 연구는 에너지자원기술기획평가원(KETEP)의 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. Barrer, R. M., *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London(1982).
2. Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York(1974).

3. Werthmann, U., Marler, B. and Gies, H., "Pyrrolidine Silica Sodalite and Ethylamine Silica Sodalite-Two New Silica Sodalite Materials Synthesized from Different Solid Silica Sources," *Microporous Mesoporous Mater.*, **39**, 549-562(2000).
4. Khajavi, S., Kapteijn, F. and Jansen, J. C., "Synthesis of Thin Defect-Free Hydroxy Sodalite Membranes: New Candidate for Activated Water Permeation," *J. Membr. Sci.*, **299**, 63-72(2007).
5. Morss, L. R., Lewis, M. A., Richmann, M. K. and Lexa, D., "Cerium, Uranium, and Plutonium Behavior in Glass-Bonded Sodalite, a Ceramic Nuclear Waste Form," *J. Alloy Compd.*, **303-304**, 42-48 (2000).
6. Van den Berg, A. W. C., Bromley, S. T. and Jansen, J. C., "Thermodynamic Limits on Hydrogen Storage in Sodalite Framework Materials: A Molecular Mechanics Investigation," *Microporous Mesoporous Mater.*, **78**, 63-71(2005).
7. Ogura, M., Morozumi, K., Elangovan, S. P., Tanada, H., Ando, H. and Okubo, T., "Potassium-Doped Sodalite: A Tectoaluminosilicate for the Catalytic Material towards Continuous Combustion of Carbonaceous Matters," *Appl. Catal. B-Environ.*, **77**, 294-299(2008).
8. Niekerk, A. V., Zah, J., Breytenbach, J. C. and Krieg, H. M., "Direct Crystallisation of a Hydroxy Sodalite Membrane without Seeding using a Conventional Oven," *J. Membr. Sci.*, **300**, 156-164(2007).
9. Li, D., Yao, J., Wang, H., Hao, N., Zhao, D., Ratinac, K. R. and Ringer, S. P., "Organic-Functionalized Sodalite Nanocrystals and their Dispersion in Solvents," *Microporous Mesoporous Mater.*, **106**, 262-267(2007).
10. Yao, J., Zhang, L. and Wang, H., "Synthesis of Nanocrystalline Sodalite with Organic Additives," *Mater. Lett.*, **62**, 4028-4030(2008).
11. Kang, T. G., Uh, Y. S., Kim, Y. M. and Seo, G., "Conversion Reaction of Zeolite A to Zeolite HS," *Korean Chem. Eng. Res.*, **25**(3), 313-18(1987).
12. Liu, Q. and Navrotsky, A., "Synthesis of Sodalite: An in situ Scanning Calorimetric Study," *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **71**, 2072-2078(2007).
13. Khajavi, S., Jansen, J. C. and Kapteijn, F., "Application of Hydroxy Sodalite Films as Novel Water Selective Membranes," *J. Membr. Sci.*, **326**, 153-160(2009).
14. Munzer, S., Caro, J. and Behrens, P., "Preparation and Characterization of Sodium-Free Nanocrystalline Sodalite," *Microporous Mesoporous Mater.*, **110**, 3-10(2008).
15. Yang, X., Albrecht, D. and Caro, J., "Solvothetmal Synthesis of Germanosilicate-Sodalite and Silica-Sodalite: Effects of Water, Germanium and Fluoride," *Microporous Mesoporous Mater.*, **100**, 95-102(2007).