

◆특집◆ 산학연계형 선도산업기술

# TEOS 와 TPAOH 출발물질을 이용한 나노 크기의 제올라이트 합성

배혜진\*, 최병호#, 조성훈\*\*, 원수현\*\*, 이보경\*\*, 옥해렬\*\*

(\* 금오공과대학교 대학원 신소재공학과, # 금오공과대학교 신소재시스템공학과, \*\* 금오공과대학교 대학원 신소재공학과)

## Synthesis of nanosized MFI zeolite using TEOS and TPAOH precursors

Hye Jin Bae\*, Byung Ho Choi#, Seong Hoon Cho\*\*, Soo Hyun Won\*\*, Bo Kyung Lee\*\*, Hae Ryul Ok\*\*

(Received 9 June 2014; accepted 27 June 2014)

### ABSTRACT

Nanosized zeolite was prepared in an autoclave at a hydrothermal temperature range of 100 to 170°C. In TEM and particle-size analyses, the size of the nanosized powders was found to be 10-300 nm, and its distribution is uniform and spherical, depending on the hydrothermal temperature. XRD confirms that the nanosized powder is MFI zeolite.

**Key Words** : Zeolite(제올라이트), Hydrothermal synthesis(수열합성), Anti-reflection(반사방지)

## 1. 서 론

제올라이트는 실리콘과 알루미늄이 산소원자를 통해 삼차원적인 세공구조를 가지고 있기 때문

에 산업적으로 유용한 천연 및 합성 결정성 알루미늄 실리케이트계 광물질이다. 제올라이트 중에서 1972년 Mobil사의 Argauer와 Landolt에 의하여 유기물질인 TPA+(tetrapropylammonium ion)를 첨가하여 Si/Al ratio가 높고 열적 안정성이 뛰어난 pentasil 제올라이트인 MFI 제올라이트가 합성된 이래, 이 물질이 갖는 우수한 성능과 독특한 세공 구조 때문에 석유 정제 분야, 합성 화학 분야, 공해 및 환경 개선 분야 등에 널리 응용되고 있다<sup>[1,2]</sup>. 제올라이트 박막의 제조 방법에는 지지체를 제올라이트 합성 용액에 담가 지지체 위에 바로 제올라이트 박막을 생성시키는 일차성장 수열합성

\* School of Advanced Materials & System Engineering, Kumoh National Institute of Technology

# Corresponding Author :

School of Advanced Materials & System Engineering, Kumoh National Institute of Technology  
E-mail : choibh@kumoh.ac.kr

\*\* School of Advanced Materials & System Engineering, Kumoh National Institute of Technology

법<sup>[3,4]</sup>과, 지지체의 표면에 제올라이트 종자 결정들을 물리적 또는 화학적 결합을 이용하여 먼저 붙인 다음 합성 용액에 담가 제올라이트 박막을 제조하는 이차성장 수열합성법 등이 있다<sup>[5,6,7]</sup>. MFI 제올라이트의 또 다른 특징 중 하나는 태양전지의 반사 방지막에 응용이 가능하다는 점이며, 실리카 원으로 TEOS를 사용하여 농축 과정을 거쳐 수열 합성 및 코팅을 통해 태양전지 모듈의 전면 유리 위의 반사 방지가 가능할 것으로 예상되고 있다는 점이다<sup>[8,9]</sup>.

본 연구에서는 자체 제작한 autoclave를 이용하여 MFI 제올라이트 중 나노 크기의 실리카라이트 분말을 합성하고자 한다. 이때 autoclave의 반응 온도와 반응 시간을 변수로 두고, 나노 스케일의 결정 크기를 갖는 실리카라이트를 제조하고자 한다. 이러한 다양한 나노사이즈의 분말을 제조하여 탈진공 방식으로 코팅액을 제조하여 기존의 진공법과 다중구조의 반사 방지막의 응용의 문제점인 경제성으로 인한 응용분야의 한계성을 극복하는데 연구의 최종 목표이다.

## 2. 실험 방법

실리카 공급원으로 tetraethyl orthosilicate(TEOS, 99%, Aldrich)를 사용하였고, 유도체(template)로는 tetrapropyl ammonium hydroxide(TPAOH, 1.0M solution, Aldrich)를 사용하였다. 용매는 초순수(deionized water)를 사용하였다. 제올라이트 합성의 흐름도는 Fig.1과 같다. TPAOH를 초순수에 용해시킨 용액을 폴리프로필렌 샘플병에 넣고 강한 교반 하에서 TEOS를 한 방울씩 떨어뜨리며 반응 용액이 투명해질 때까지 교반하였다. 반응 용액의 조성은 1 SiO<sub>2</sub>/4 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/0.25 TPAOH/30 H<sub>2</sub>O이며, 합성된 반응 용액을 회전증발농축기(rotary evaporator)를 사용하여 80°C에서 10여분 동안 감압 증류하여 H<sub>2</sub>O와 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH를 제거하였다. 농축한 용액을 자체 제작한 autoclave 용기에 넣고 100°C, 120°C, 150°C, 170°C로 예열된 오븐에서 자연 발생적인 수증기압으로 2시간 동안 수열 합성하였다. 수열 합성이 종료된 반응 용기는 오븐에서 꺼내

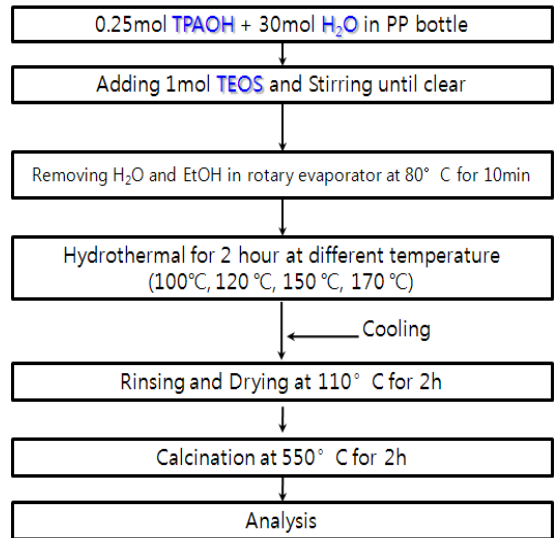


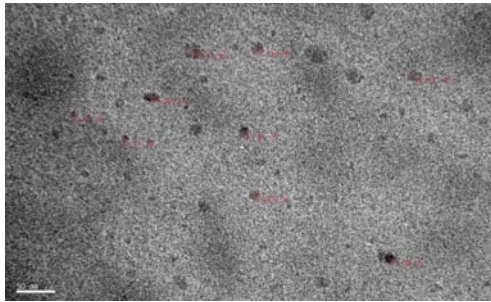
Fig.1 Flow chart of zeolite synthesis

어 수돗물로 급냉시킨 후 얼음욕조에서 초음파를 가하면서 냉각시켰다. 수열 합성 후 얻어진 점도가 높은 하얀 용액은 14,000rpm으로 1시간 원심 분리 후 2차 초순수로 3회 수세 과정을 거친 후, 110°C에서 2시간 건조시켰다. 건조된 MFI형 실리카라이트의 기공 속에 유도체로 존재하는 TPA+(tetrapropyl ammonium) 이온을 제거하기 위하여 550°C에서 2시간 하소 과정을 통하여 유기물의 제거 및 결정의 치밀화를 진행하였다.

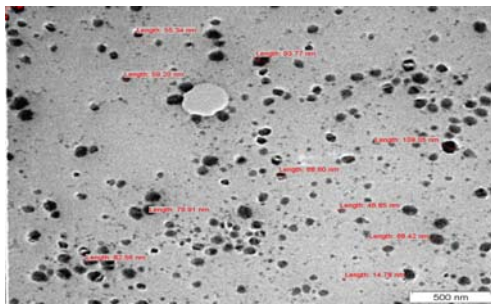
합성된 나노 스케일의 결정 크기를 관찰하기 위해 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, JEM 2100)과 결정 입도 분포를 측정하기 위해 PAS (Particle Size Analyzer, PHOTAL ELS-Z)를 사용하였다. 합성된 나노결정성을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석기(X-ray diffraction Analyzer, Rigaku, X-MAX/2000-PC)가 사용되었다. 측정은 CuK $\alpha$ , kV, mA, 조건의 광원으로 이루어졌으며, X선 회절 곡선은 5~50°의 2 $\theta$  범위에서 주사속도 1°/min로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

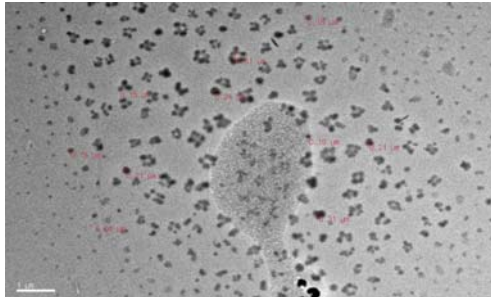
### 3.1 입자 크기 및 입도 분포 분석



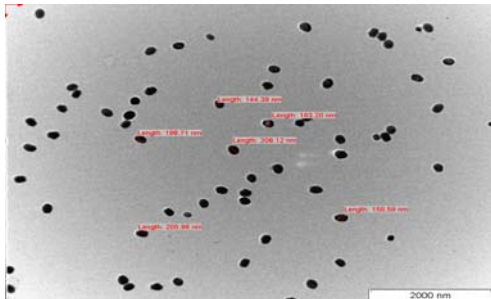
(a) 100°C



(b) 120°C



(c) 150°C



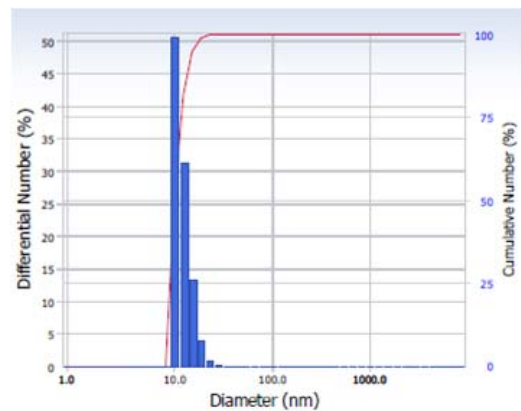
(d) 170°C

Fig 2 TEM picture in accordance with the hydrothermal synthesis temperature

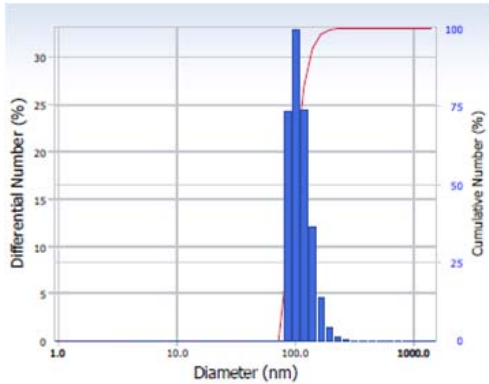
합성된 반응 용액을 회전증발농축기(rotary evaporator)를 사용하여 80°C에서 10분 동안 감압 증류하여 H<sub>2</sub>O와 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH을 제거하였다. 그 후, 100°C, 120°C, 150°C, 170°C의 오븐에서 2시간 수열합성 하였다. 수열합성이 종료된 후, 오븐에서 autoclave를 꺼내어 수돗물로 급냉 시킨 뒤, 얼음 욕조에서 초음파를 가하여 냉각시켰다.

각각 다른 온도에서 2시간 수열합성한 후 나노 입자를 TEM 분석 결과는 Fig. 2 과 같다. 100°C에서 입자크기는 10-20nm 범위의 비교적 균일한 나노 입자가 관찰되었다. 120°C에서 170°C로 증가 할 수 록 입자의 크기는 거의 선형적으로 증가하여 170°C에서는 100- 200 nm 의 크기로 증가하였다. 본 연구에서 행해진 온도범위에서는 초기입자크기가 10 nm 이었다. 다른 연구자에 의한 초기 결정 크기가 3-5 nm 임을 보고하였다<sup>[10,11]</sup>. 이러한 초기 결정의 크기는 수열 합성 시 온도와 시간의 공정 변수에 따라 달라지는 것으로 추론된다.

또한, 수열합성 후 제조한 분말의 입도 분포를 분석한 PSA의 결과는 Fig. 3 과 같다. PSA분석 결과 비교적 균일하고, 10-300 nm 크기의 나노 입자 크기의 분포를 보였다. 먼저 수열합성 온도가 100°C는 10-25 nm, 120°C는 40-90 nm, 150°C에서는 100-200 nm, 170°C에서는 100-300nm 분포를 보였다. 입자의 크기는 수열합성온도가 증가 할 수 록 증가하는 경향을 보였다. 170°C에서는 150°C에서 보다 평균 입도의 크기는 증가하였다. 또한 입자



(a) 100°C



(b) 170 °C

Fig 3 Distribution of the particles in the hydrothermal synthesis temperature

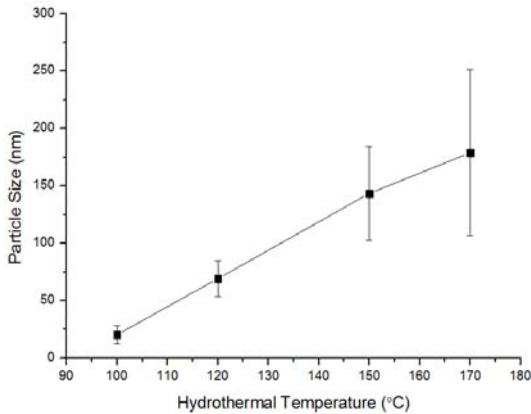


Fig 4 Particle size in accordance with the hydrothermal synthesis temperature

의 형태가 구형이었으며, 비교적 크기의 분포가 고른것을 관찰할 수 있었다. 다른 연구자들도 공정 변수에 따라 비교적 입자의 크기와 분포가 균일한 결과를 발표하였다<sup>[12,13]</sup>. 반응기와 공정 변수에 따라 입자의 형태가 구형이 아니라, 판형이나 불규칙적인 입자가 합성되는 것으로 보고되었다<sup>[14,15]</sup>.

이러한 입자크기가 수열합성 온도에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 Fig 4에 요약하였다.

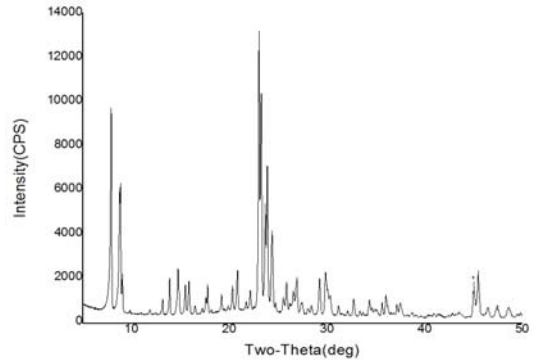


Fig 5 XRD patterns of nanosized powders

### 3.2 결정 구조 분석

100 °C, 120 °C, 150 °C, 170 °C의 오븐에서 2시간 수열합성 하였다. 그 후 14,000rpm에서 1시간 원심분리 하여 2차 초순수로 3회 세척한 뒤 110 °C에서 2시간 건조, 550 °C에서 2시간 하소 후 얻어진 입자를 XRD 분석하였다. 2시간 수열 합성한 나노 분말의 XRD 분석 결과는 Fig.5이다. Fig 5를 보면 주 피크는 7.94, 8.90, 23.10, 23.98, 24.61, 29.93, 45.14, 45.64 을 보였으며 이는 표준 제올라이트 XRD 피크<sup>[16]</sup>와 일치함을 알았다.

이러한 결과를 통해 본 연구에서 합성한 분말은 제올라이트 나노 분말임을 확인 할 수 있었다. Fig 5에서 나타난 피크는 실리카 피크로 일부 제올라이트 구조가 아닌 실리카 결정이 합성되었다. 이러한 결과는 자체 제작한 autoclave의 반응기 내부의 불균등한 설계로 기인 한 것으로 추정된다. 다른 연구자들도 본 연구에서와 같은 출발물질과 수열합성을 통하여 얻은 제올라이트의 결정구조 분석결과, MFI 제올라이트 입자가 합성되었음을 확인할 수 있다<sup>[10,12]</sup>.

## 4. 결 론

Autoclave를 이용하여 MFI 제올라이트 중 나노 크기의 실리카라이트 분말을 합성하고자 수열

합성 온도를 100°C-170°C 범위에서 행한 결과, 입자의 크기는 10-300 nm 범위의 나노입자를 얻을 수 있었다. 입자크기가 수열합성 온도에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. 또한 입자의 형태가 구형 이였으며, 비교적 크기는 분포가 좁고 고른 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 합성한 분말은 제올라이트 나노 분말임을 확인 할 수 있었다. 제올라이트 분말 중, 일부 제올라이트구조가 아닌 실리카 결정도 생성되었다.

이러한 다양한 나노사이즈의 분말을 제조하여 탈진공 방식으로 코팅액을 제조하여 기존의 진공법과 다층구조의 반사 방지막의 응용의 문제점인 개선한 단층의 반사방지막 응용분야에 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

## 후 기

본 연구는 '산업통상자원부', '한국산업기술진흥원', '대경지역사업평가원'의 '광역경제권 선도산업 육성사업'으로 수행된 연구결과입니다.

## REFERENCES

1. Breck, D. W, Zeolite Molecular Sieves : Wiley-Interscience, New York, pp.771. 1974,
2. R. J. Argauer and G. R. Landolt, US Pat.3,702,886, 1972.
3. Zhang, F.-Z., Fujii, M. and Takahashi, M., "In Situ Growth of Continuous b-Oriented MFI Zeolite Membranes on Porous  $\alpha$ -Alumina Substrates Precoated with a Mesoporous Silica Sublayer," Chem. Mater., Vol.17(5), pp.1167-1173. 2005.
4. Chiou, Y. H., Taai, T. G., Sung, S. L., Shih, H. C., Wu, C. N. and Chao, K. J., "Synthesis and Characterization of Zeolite (MFI) Membrane on Anodic Alumina," J. Chem. Soc., Faraday Trans., Vol.92(6), pp.1061-1066, 1996.
5. Lai, Z., Bonilla, G., Diaz, I., Nery, J. G., Sujaoti, K., Amat, M. A., Kokkoli, E., Terasaki, O., Thompson, R. W., Tsapatsis, M. and Vlachos, D. G., "Microstructural Optimization of a Zeolite Membrane for Organic Vapor Separation," Science, Vol.300(5618), pp.456-460, 2003.
6. Lai, Z., Tsapatsis, M. and Nicolich, J. P., "Siliceous ZSM-5 Membranes by Secondary Growth of b-Oriented Seed Layers," Adv. Funct. Mater., Vol.14(7), pp.716-729, 2004.
7. Lai, R. and Gavalas, G. R., "Surface Seeding in ZSM-5 Membrane Preparation," Ind. Eng. Chem. Res, Vol.37(11), pp.4275-4283, 1998.
8. A. S. T. Chiang, L. J. Wong, S. Y. Li, S. L. Cheng, C. C. Lee, K. L. Chen, S. M. Chen and Y. J. Lee, "Zeolite anti-reflection coating for transparent substrates", Study in surface science and catalyst, Vol.170, pp.1583-1589, 2007.
9. C. H. Chen, S. Y. Li, A. S. T. Chiang, A. T. Wu, Y. S. Sun, "Scratch-resistant zeolite anti-reflective coating on glass for solar applications", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.95, pp.1694-1700, 2011.
10. Cheng-Ye Hsu, Anthony S. T. Chiang, Rosilda Selvin, Robert W. Thompson, "Rapid Synthesis of MFI Zeolite Nanocrystals", Journal of Physical Chemistry B - J PHYS CHEM B , Vol.109(40), pp. 18804-18814, 2005.
11. Q. Li, D. Creaser, J. Sterte, "The nucleation period for TPA-silicalite-1 crystallization determined by a two-stage varying-temperature synthesis", Microporous and Mesoporous Materials Vol.31(1-2), pp.141-150, 1999.
12. C.S. Tsay, A.S.T. Chiang, "The synthesis of colloidal zeolite TPA--silicalite-1", Microporous and Mesoporous Materials Vol.26, pp.89-99, 1998.
13. Qinghua Lia, Boriana Mihailovab, Derek

Creasera, Johan Sterte, "Aging effects on the nucleation and crystallization kinetics of colloidal TPA-silicalite-1", Microporous and Mesoporous Materials Vol.43(1), pp.51-59, 2001.

14. Xu Zhang, Dingxing Tang, Guojun Jiang, "Synthesis of zeolite NaA at room temperature: The effect of synthesis parameters on crystal size and its size distribution", Advanced Powder Technology Vol.24(3), pp.689-696, 2013.

15. T. Babeva, H. Awala, M. Vasileva, J. El Fallah, K. Lazarova, S. Mintova, "Pure silica MFI zeolite films as antireflection coatings", Bulgarian Chemical Communications, Vol.45(B), pp.18-22, 2013.

16. M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites", 4th Edition, Elsevier Science & Technology Books, 2001.