

## 반도체 클린룸용 세라믹 Rotor 흡착제 개발

서 동 남 · 하 종 필 · 정 미 정\* · 문 인 호\* · 조 상 준\* · 김 익 진

### The Development of Absorption Elements of Ceramic Rotors for the Semiconductor Clean Room System

Dong Nam Seo, Jong Pil Ha, Mi Jeong Jung\*, In Ho Moon\*,  
Sang Joon Cho\*, and Ik Jin Kim

**요약** 본 연구는 반도체 클린룸에서 VOC(volatile organic compound)와 수분을 제거하기 위한 흡착로타에 관한 것이다. 흡착로타는 세라믹 페이퍼 허니컴 기질에 NaX 제올라이트와 TS-1 제올라이트로 만들어졌다. NaX 제올라이트는 수열합성법으로 합성되었으며 NaX 제올라이트 결정(2~3  $\mu\text{m}$ )을 seed로 합성 조성에 3~15 wt%까지 첨가하여 5  $\mu\text{m}$ 의 균일한 NaX 제올라이트를 성장시켰다. Seed의 첨가는 seed를 첨가하지 않은 합성용액과 비교하여 결정의 크기가 크며, 균일한 NaX 제올라이트 결정은 성공적으로 합성하였다. TS-1 제올라이트는 초기 반응액의 pH를 변화시켜 합성하였다. 반응물의 pH는 10.0에서 11.5까지의 범위를 가지며, pH 10.4에서는 큰 기공(8~10  $\text{\AA}$ )을 가진 TS-1 제올라이트를 가진 TS-1 제올라이트(ETS-10)가 합성되는 반면 pH가 11.5에서는 작은 기공(3~5  $\text{\AA}$ )을 갖는 TS-1 제올라이트(ETS-4)가 합성되었다.

**Abstract** The present invention relates to a absorption rotor for removed VOC(volatile organic compound) and humidity in semiconductor clean room system. A absorption rotor medium is made by NaX zeolite and TS-1 zeolite formed on a honeycomb matrix of ceramic papers. The crystallization of NaX zeolite was hydrothermal reaction, and NaX zeolite crystals of a uniform particle size of 5  $\mu\text{m}$  were synthesized that NaX zeolite seed crystals (2~3  $\mu\text{m}$ ) added in a batch composition at levels of 3~15 wt%. 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. The microporous zeolite-type titanosilicate(TS-1) was synthesized by different of the reactant solution pH. The pH range of reactant solution has been changed from 10.0 to 11.5 TS-1 zeolite (ETS-10), having a large pore(8~10  $\text{\AA}$ ), was synthesized at 10.4 of pH, since TS-1 zeolite(ETS-4), having a small pore(3~5  $\text{\AA}$ ), was synthesized at 11.5 of pH.

**Key Words** : NaX zeolite, TS-1 zeolite, pH, Ceramic rotor, Seed, Crystal size

## 1. 서 론

제올라이트는  $\text{AlO}_2$ 와  $\text{SiO}_2$ 의 사면체 구조가 3차원적으로 발달된 골격구조를 가진, 규칙이 바르게 배열된 aluminosilicate 집합체 광물이다. 이들의 골격 구조는 Al과 Si 원자가 각각 O 원자와 결합을 이루고 있으며, primary building unit인  $\text{SiO}_4$ 는 tetrahedra 구조 중에 1개의 Si 원자와 4개의 O 원자의 결합으로 전기적으로 안정한 결합인 반면에,  $\text{AlO}_4$ 는 tetrahedra 구조 중에 1개의 Al 원자와 4개의 O 원자 결합으로 이루어졌기 때

문에 전체적으로 -1의 음의 전하를 가지게 된다. 이러한 음의 전하는 합성과정에서 존재하는 양이온(counter ions)에 의해서 균형을 이루게 된다[1-3].

합성된 제올라이트의  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰 비가 낮은 A형과 X형 제올라이트는 상대적으로 골격구조 내에 Al 원자의 존재비가 증가하게 되며, 또한 Al 원자 근방에는 전하적인 중성을 유지하기 위하여 많은 금속양이온이 존재하게 되며, 분자크기의 일정한 모양의 층이나 기공을 가지므로 분자체 역할을 할 수 있다[4-6]. 이들 구조내에 존재하는 세공은 बे기할 때 구조가 부서진다면 흡착된 물질이 세공 표면에 고착된다든지 하는 특수한 경우를 제외하면, 세공내에 들어있는 물질의 대부분은 가

\* (주)신성 ENG 기술연구소, 한서대학교 재료공학과

본 논문은 1999년도 청정기술개발 자금의 지원을 받아 (주)신성이엔지의 위탁사업으로 개발하였으며 그 핵심내용은 반도체 클린룸에서 VOC(volatile organic compound)와 수분을 제거하기 위한 흡착로타에 관한 것이다. 흡착로타는 세라믹 페이퍼 허니컴 기질에 NaX 제올라이트와 TS-1 제올라이트로 만들어졌다. 이는 각종 청정요구되는 시스템이나 환경오염가스를 제거하는 산업체에 요구되는 신제품개발기술이다. (Tel: 041-550-0246)

역적으로 탈착된다. 탈착된 후 비어있는 세공에서는 다시 흡착이 일어나고 세공내에서 촉매 반응도 진행되므로 세공은 제올라이트의 흡착이나 촉매 성질을 이해하는데 중요하며, 이들 제올라이트의 세공 입구는 산소 원자 고리의 개수 외에도 산소 원자 고리의 배열 형태와 치환된 금속양이온에 따라 달라진다[7,8].

제올라이트 X는  $SiO_2/Al_2O_3$ 의 mole 비가  $2.5 \pm 0.5$  범위로 X형 제올라이트의 양이온이 나트륨 이온이면 세공 크기가 13 Å이어서 13X라고 부르나, 양이온이 칼슘 이온이면 세공 크기가 10 Å 정도로 줄어 10X라고 부른다. 특히 제올라이트 13X는 골격내에 존재하는 많은 양이온에 의한 극성점과 큰기공(13 Å)을 갖으며, 구조적으로 안정하고 특히 낮은 분압하에서 수분의 흡착력이 뛰어나며, 또한 수분의 존재 하에서 자신의 무게에 25~30 wt% 정도의 수분을 흡수할 수 있는 효과적인 건조 능력을 가지고 있는 친수성 제올라이트의 대표적인 예이다.

이러한 NaX 제올라이트의 뛰어난 수분흡착성은 주로 반도체 크린룸에 세라믹 페이퍼로 만들어진 허니컴 로타형 제습기와 선박, 제약, 국방산업과 특정한 저온의 절대습도를 필요로 하는 전자 및 식품 포장산업에 널리 이용되고 있다[9-11]. 특히 현재 반도체 크린룸에 사용되어지고 있는 허니컴 로타는 제습제로는 일반적으로 실리카겔을 사용하고 있으나, 미래의 반도체 산업의 추세는 보다 고집식화 되어가고 있기 때문에 크린룸 내의 분위기도 보다 더 정정한 분위기와 저습의 분위기를 요하게 되었다. 그러나 현재의 실리카겔은 상대습도 80% 이상의 고습 영역에서는 탁월한 제습 능력을 나타내지만, 상대습도 20% 미만의 저습 영역에서는 제습 능력이 현저히 감소하므로 저습 영역에서 탁월한 제습성능을 나타내는 친수성 NaX 제올라이트의 적용이 필요하다 [12,13].

제올라이트 골격내에 티타늄 이온을 교환시킬 수 있다는 몇 가지의 논문이 제시되기도 했지만 실제로 상당량의 티타늄 이온을 함유한 제올라이트는 1989년 Kuznicki에 의해 처음으로 합성되었다. 이 물질은 각각 3~5 Å, 8~10 Å의 기공크기를 가지며 Na, K를 함유한 새로운 TS-1 제올라이트로서 각각 ETS 4와 ETS-10으로 명명되었으며 열적으로도 안정성을 보이고 있다 [14,15]. 합성된 TS-1 제올라이트(3~5 Å, 8~10 Å)는 극성 기체와 비극성 기체 모두에서 빠르게 가역적인 흡착능력을 지니고 있어 흡착제와 촉매용으로 크게 각광 받고 있다. 또한 광면체로 배위하고 있는 Ti에 의해 활성점을 갖음으로서 납, 카드뮴 등 중금속의 흡착에 있어서도 기존의 다른 어떤 물질보다 우수한 능력을 보이고 있다[16].

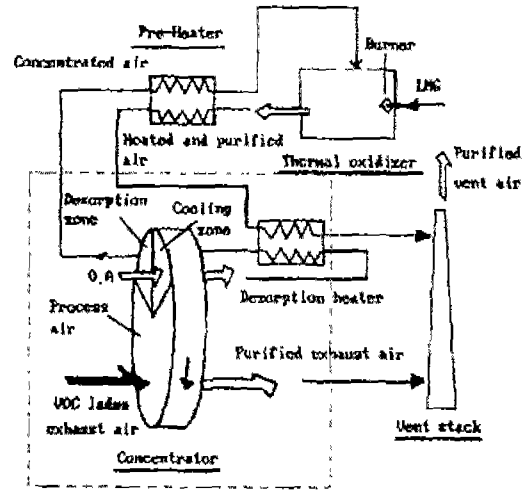


Figure 1. Flow diagram of removed VOC system.

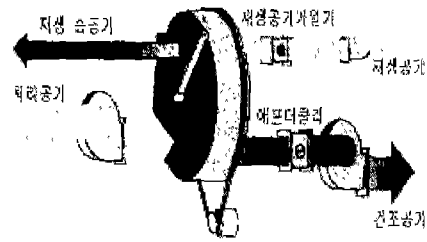


Figure 2. Flow diagram of dehumidifier Rotor.

TS-1 제올라이트(3~5 Å, 8~10 Å)가 갖는 흡착제로서의 우수한 능력은 세라믹 허니컴 로타에 증착되어 사용되어지고 있는 대부분의 NaX형 제올라이트가 가지고 있는 상대습도 60% 이상의 고습에서 제습능력의 감소와 허니컴 로타의 강도 약화, 비극성 기체에 대한 흡착능력의 감소라는 단점은 보완시키고 있다[17]. 또한 결정내 기공 크기의 적절한 조절은 분자체 제올라이트로서의 선택적 흡착에도 우수한 능력을 보이고 있다.

앞에서 설명한 흡착제들을 이용한 흡착식 로터를 이용하여 수분 또는 VOC를 제거하는 시스템은 흡착제가 코팅된 로터가 저속으로 회전하면서 흡착과 탈착을 반복적으로 수행하도록 되어 있다. 수분 흡착일 경우는 친수성 흡착제, VOC 흡착일 경우는 소수성 흡착제를 사용하고 있으며, Figure 1에 VOC 처리시스템, Figure 2에 제습기 로터 시스템의 흐름도를 나타내었다.

본 연구에서 수열합성법으로 합성된 NaX 제올라이트의 생성 몰 비는  $0.9 \cdot 0.2Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.5 \pm 0.5SiO_2 \cdot YH_2O$ 로 지밀도의 세라믹 페이퍼로 이루어진 허니컴 구조에

물유리를 결합제로 사용하여 제습기 로타에 코팅하여 적용하기에는 너무 미세(0.01~0.5  $\mu\text{m}$ )하므로 합성된 NaX 제올라이트를 scdd로 사용하여 NaX 제올라이트의 결정크기를 5~10  $\mu\text{m}$ 로 성장시키며, 반응시간의 변화에 따른 상전이와 결정 성장의 분체불 규명하기 위하여 연구를 진행하였고, 또한 TS-1 제올라이트 결정화에 영향을 미치는 인자로서 반응물의 조성, 반응온도 및 시간에 의해 기공의 크기가 3~5 Å, 8~10 Å인 결정성 TS-1 제올라이트를 합성하고, 초기반응액의 pH변화에 의한 결정화와 물리적, 화학적 특성을 살펴보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1. NaX 제올라이트 합성

NaX형 제올라이트는 수열합성법으로 합성하였으며,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{SiO}_2$ 의 원료는 각각  $\text{NaAlO}_2$ (Junsei chemical Co., Ltd.)와 colloidal silica(40 wt%, Aldrich chemical Co., Inc.)이며, 부족분의  $\text{Na}_2\text{O}$ 량을 보충하기 위해서는 NaOH (Yakuri Pure Chemical Co., Ltd.)를 사용하였다. 또한 결정성장을 촉진하기 위해 사용한 scdd의 크기는 2~3  $\mu\text{m}$ 로 미세하고, 결정크기가 균일한 NaX 제올라이트를 사용하였다. NaX 제올라이트 합성에 필요한 양의  $\text{NaAlO}_2$ , colloidal silica, NaOH를 각각 일정량의 증류수를 이용하여 완벽하게 이온화시킨 후 여과지를 이용하여 여과를 진행한다. 준비되어진 용액 중 colloidal silica 용액에 NaOH 용액을 첨가한다. 이때 첨가와 동시에 강한 켈화가 발생한다. 이때 발생한 켈은 교반만에 의해서는 다시 이온화되지 않기 때문에 교반과 함께 80°C로 가열하여 용해한다. 완전히 이온화가 되면 일정량의 증류수를 투입하여 용액의 온도를 낮추어준 후 다시 여과를 한다. 이렇게 준비되어진 colloidal silica와 NaOH의 혼합용액에  $\text{NaAlO}_2$  용액을 천천히 투입한다. 이때 켈화가 발생하기 때문에 교반기를 이용하여 균일한 반응이 진행할 수 있도록 교반을 진행한다.

이때 seed는 미리 전체 반응에 사용되어지는 증류수 중 일부에 교반을 통하여 완전히 분산되어진 scdd를 반응용액에 투입하며, 혼합이 완료되면 약 10분간 더 교반을 진행하여 scdd가 완전히 반응용액에 분산되어질 수 있도록 한다. 이때 첨가되어지는 seed의 양은 전체 반응물 중  $\text{H}_2\text{O}$ 를 제외한 양의 3~15%로 하였다.

투입이 완료되면 약 10분간 교반한 후 반응물을 Teflon 용기에 넣고 테프론이 코팅된 autoclave에 넣어 90°C로 조정된 건조기에서 일정한 반응시간 동안 자생 압력하에서 반응을 진행할 수 있도록 하였다. 반응이 종결된 후 얻어진 생성물은 증류수(pH = 10)를 이용하여 세척

및 여과 후 100°C의 진공건조기에서 24시간 건조하였다.

### 2.2. TS-1 제올라이트 합성

수열 합성에 의한 결정질 TS-1 제올라이트 합성 실험에서 사용된 출발원료는 다음과 같다. 티타늄 산화물의 원료는  $\text{TiCl}_3$ (Kanto Chem. Co. 20%)를 사용하였으며, 실리카 소스로는 sodium silicate solution(Junsei Chem. Co)을 사용하였다. 알칼리와 칼륨원료로는 각각 NaOH(TEDA)와 KF (BDH)를 사용하였다. 반응액의 pH 조절에 사용된 산은 염산(Junsei Chem. Co.)을 이용하여 본 실험실에서 농도를 20%로 조절하여 사용하였다. 실험에 사용된 기본적인 물 조성은  $5.7\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 : 4.4\text{Na}_2\text{O} : 1.9\text{KF} : 250\text{H}_2\text{O}$ 로 하였으며 반응은 테프론이 내장된 고압반응기를 이용하여 175°C에서 교반없이 5일간 수행하였다. 반응이 끝난 모액은 탈 이온수로 2회 세척하였고 100°C에서 건조되었다. 합성은 2개의 비이커를 이용하여 한 쪽에는 sodium silicate solution과 증류수를 혼합하여 균일한 용액이 될 때까지 충분히 교반시키고, 다른 한 쪽은 NaOH와 증류수를 넣고 충분히 교반시킨다. 교반이 끝난 두 용액을 함께 섞어 충분히 교반시킨 후  $\text{TiCl}_3$  용액을 증류수와 함께 직가하면서 교반하였다. 이 용액을 충분히 교반시킨 후 증류수에 용해시킨 KF를 첨가하였다. 이렇게 얻어진 균일상의 용액을 동일한 양으로 나눈 뒤 20% 염산을 첨가하여 pH를 조절하였다. 합성된 TS-1 제올라이트는 열적 안정성의 실험을 위하여 전기로에서 2시간 동안 500°C로 열처리하였다.

합성된 Zeolite의 형상을 알아보기 위해 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 각각의 미세구조를 관찰하였으며, scdd의 양과 반응시간의 변화에 따른 생성상을 분석하기 위해서 X-선 회절분석(XRD)을 행하였다. 이때 측정 조건은  $\text{CuK}\alpha$  target, Ni filter를 사용하여 2 $\theta$  값 3~40°를 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 NaX 제올라이트

Figure 3은 NaX 제올라이트 합성시 동일한 반응 12시간에서 첨가된 scdd량에 따라 얻어진 생성물의 SEM을 이용한 미세구조 사진이다. 이들은 전반적으로 첨가된 scdd량에 따라 결정화도에 차이가 나타나며, 15%의 scdd를 첨가한 생성물은 결정화가 균일하게 진행되었다. 이는 NaX 제올라이트 scdd의 양을 증가시킴으로서 반응핵과 seed(nuclei)의 직접적인 물리적 접촉을 위한

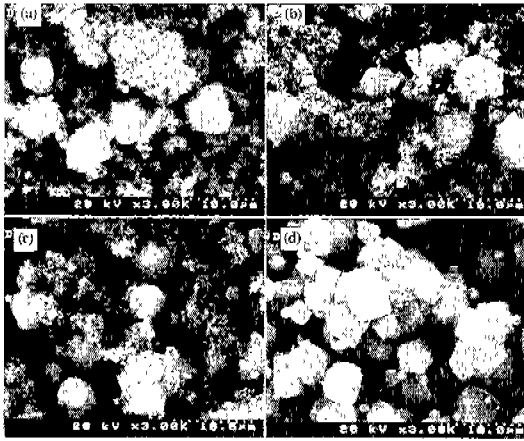


Figure 3. SEM Micrographs of NaX zeolite synthesized for 12 h with different seeding level. (a) 3 wt%, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, (d) 15 wt%.

반응 표면적 증가에 따른 NaX 제올라이트의 결정화도의 차이를 나타내며, 4~5 μm의 균일한 NaX 제올라이트 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 셀의 직접적인 물리적 접촉에 의한 결정화가 아니라 반응셀에서 자체적으로 형성된 핵에 의한 것이다. 또한 직접적인 seed와 셀의 접촉에 의한 NaX 제올라이트 결정 크기는 seed양에 관계없이 일정한 크기를 나타낸다. Figure 4는 결정화 과정에서 나타나는 XRD 주피크를 이용하여 계산한 NaX 제올라이트의 결정화율을 나타낸 결과이다. 이 결과에서 동일한 결정화 시간에 seed양에 따라 결정화율에 차이가 나타나며, 이는 Figure 3에서의 결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

Figure 5은 seed 첨가량과 반응시간에 따른 결정화과정 진행된 NaX 제올라이트의 SEM의 미세구조 사진이다. (a)는 seed를 첨가 없이 5일 반응 후 초기 핵생성에 의한 구형의 NaP 제올라이트 결정과 판면체 형태의 NaX 제올라이트 결정이 약 10 μm로 NaP 제올라이트 상이 주 결정상으로 나타난다. 이는 결정화 시간에 따라 NaX가 NaP 제올라이트 상으로 상전이에 의한 것으로 사료된다. Seed의 첨가를 3, 10, 15%로 증가시킴에 따라 결정화 종료시간이 24, 16, 12시간으로 단축되었으며, seed의 물리적 접촉에 의한 직접적인 성장으로 인한 4 μm 이상의 NaX 제올라이트 결정과 자체 핵생성에 의해 생성되어진 1 μm 범위의 NaX 제올라이트 결정이 공존하고 있다.

이는 Lechert 등의 연구 결과에 의한 결정부피증가  $dV/dt$ 는 결정화에 참여하는 반응 표면적 S에 비례한다

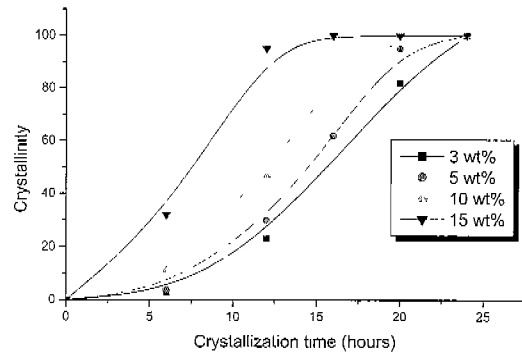


Figure 4. Crystallization curves of NaX zeolite synthesized as a function of seed content.

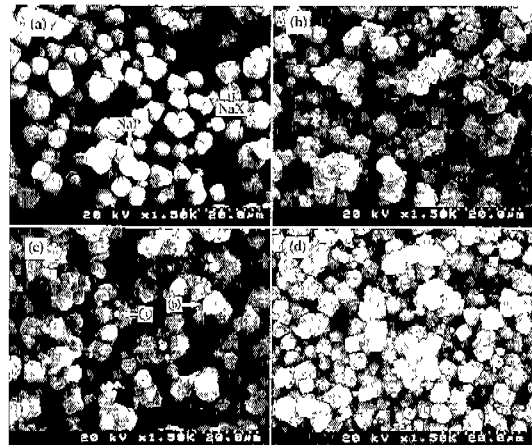


Figure 5. SEM micrographs of NaX zeolite synthesized with different seeding level and crystallization time. (a) no seed(5 days), (b) 3 wt%(24 h), (c) 10 wt%(16 h), (d) 15 wt%(12 h). (a) indicates crystal growth from primary nuclei, (b) indicates crystal growth from NaX zeolite seed.

는 사실에 의해서 설명되어질 수 있다[18].

$$\frac{dV}{dt} = k \cdot S(t) \quad (1)$$

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 seed 양의 증가는 seed와 직접적인 반응이 부족한 부분의 셀에서 핵생성에 의해 생성되어지는 0.5~1.0 μm 범위의 결정을 현저하게 감소시키는 것으로 나타난다. seed량의 증가는 전체 반응물 내에서 셀과 seed의 물질이동거리가 짧아지는 효과와 반응면적의 증가로 반응 셀의 결정화 속도가 증가하여 자체

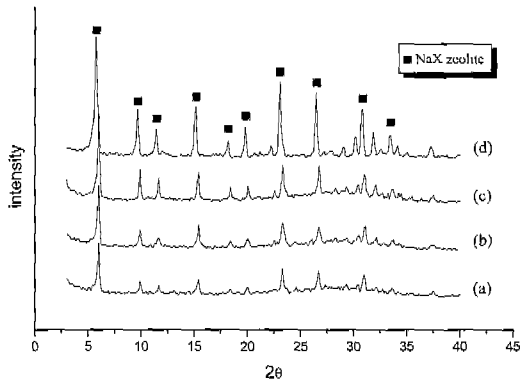


Figure 6. XRD-patterns of NaX zeolite synthesized for 12 h with different seeding level (a) 3 wt%, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, (d) 15 wt%.

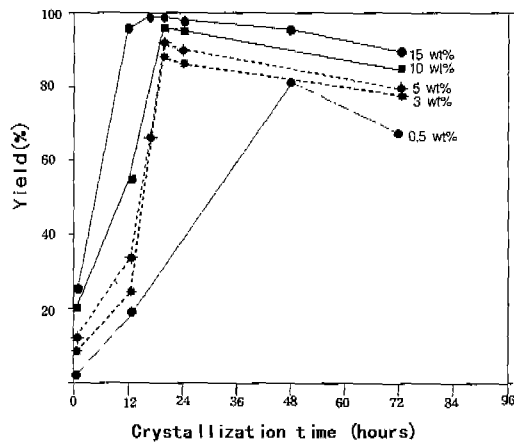


Figure 7. Yield curves for synthesized NaX zeolite.

핵생성량은 상대적으로 감소시켜 결정의 균일도를 증가시킨다.

Figure 6의 XRD결과를 통해서 seed양에 따른 반응 12 시간의 결정화도의 차이를 확인할 수 있다. Seed 첨가 양이 증가함에 따라 NaX 제올라이트 피크의 강도는 강해지며 모든 조성에서 단일상의 NaX 제올라이트를 나타내며, 또한 seed첨가에 따른 인위적인 핵생성이 NaX 제올라이트 결정화에 직접적인 관계가 있음을 보여준다.

일반적으로 NaX 제올라이트의 합성에 있어서 수율의 감소는 반응겔로부터 NaP 제올라이트의 핵생성에 따른 영향과 NaX 제올라이트가 결정화 반응에서 핵생성 유도기와 결정 성장기를 거쳐 안정기에 진입한 후 반응이 계속되면 보다 안정한 상인 NaP 제올라이트로의 상전이가 진행되어 수율의 감소현상이 나타난다. Figure 7은 실험방법에서 언급한 방법인 XRD 데이터에 의한 정량분석법을 이용하여 NaX 제올라이트의 수율을 계산하

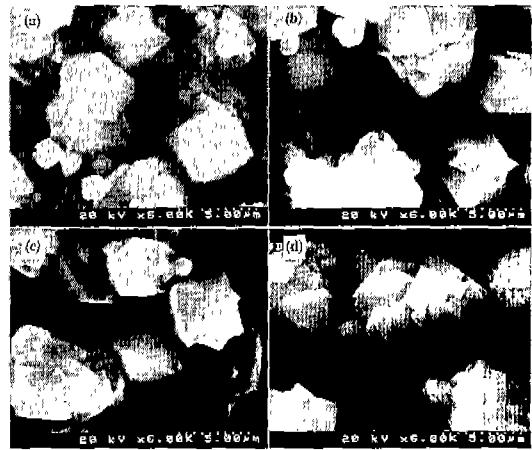


Figure 8. SEM micrographs of NaX zeolite synthesized at seeding level 15 wt%. (a) 12 h, (b) 20 h, (c) 24 h, (d) 48 h.

여 나타낸 것이다. Seed 양의 감소는 결정화 완료를 위한 반응시간의 증가와 함께 결정화 종료 후 상전이에 따른 NaX 제올라이트 수율의 감소를 보여주고 있다.

Figure 8은 15%의 seed를 첨가한 SEM 결과이다. 12시간 반응에 순수한 NaX 제올라이트가 합성된 것을 확인할 수 있으며, 또한 20시간부터 점차적으로 NaP 제올라이트 피크가 증가하는 것은 NaX 제올라이트의 상전이에 따른 NaP 제올라이트의 증가를 의미한다.

### 3.2. TS-1 제올라이트

초기 반응액을 동일한 양으로 나누어 후 20% 염산을 각각 첨가하여 10.0으로부터 11.5까지 7가지의 균으로 분류한 뒤 결정화 반응이 끝난 최종 생성물의 X-선 회절분석 결과를 Figure 9에 나타내었다. 초기 반응액의 pH가 10.0인 경우 결정화는 이루어지지 않았으며 대부분 비정질을 나타내며  $2\theta$  값이 21.54( $d = 4.1211$ )에서 약한 결정피크를 나타낸다. 반응액의 pH가 10.4인 경우는  $2\theta$  값이 5.93, 12.18, 20.17, 24.01, 25.86에서 각각  $d$ 값이 14.88, 7.26, 4.39, 3.60과 3.45로 8~10 Å의 기공 크기를 갖는 순수한 ETS-10이 합성되는 반면, 반응물의 pH가 10.9인 경우는  $2\theta$  값이 7.54, 12.67, 29.04에서 3~5 Å의 기공 크기를 갖는 ETS-4 결정의 주피크를 나타내고 있다. 11.5인 경우 주피크의  $d$ 값이 3.071, 2.996, 3.628, 6.988로 3~5 Å의 기공 크기를 갖는 순수한 ETS-4의 특성 피크를 보이고 있다. 또한 pH의 범위가 11.5에서 10.4 범위 내에서는 2가지 물질이 동시에 존재하고 있으며 pH의 증감에 따라 Figure 7과 같이 각각의 특성 피크 또한 감소와 증가를 동시에 나타내고 있다.

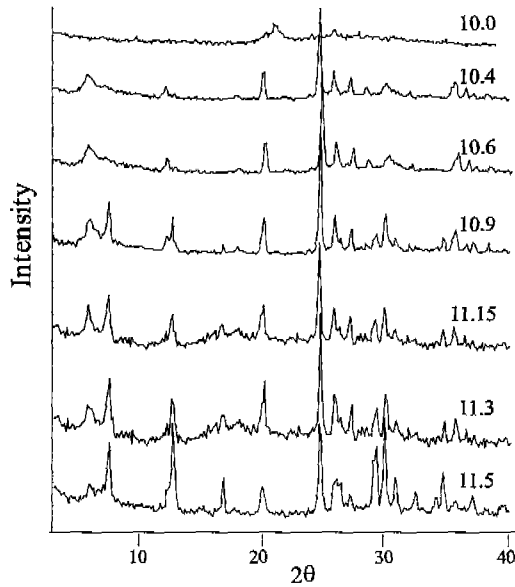


Figure 9. XRD patterns of TS-1 Zeolite, ETS-4 and ETS-10 by different pH condition.

이는 초기 반응액의 pH 변화에 의한 최종생성물의 변화는 실리카의 OH용해도와 관련이 깊다고 생각된다. 초기 반응액의 pH가 높은 경우 OH에 의해 실리카가 용해되어 치환정도가 높아짐에 따라 Si(OH)<sub>4</sub>의 형성이 원활해지고 이에 따라 SiO<sub>2</sub>에 의한 작은 고리가 형성된다. 반면 초기 반응물의 pH가 낮은 경우 상대적으로 용해도가 낮아져 실리카의 길이가 증가되면서 보다 큰 ring 이 생성되기 때문이다[19,20]. 그러므로 TS-1 제올라이트 합성시 초기반응액의 pH는 최종 질적상에 미치는 영향이 크므로 정밀한 pH값의 조절이 필요하다.

Table 1은 반응 몰비율 고정시켜 놓은 상태에서 pH 조건에 따라 합성된 TS-1 제올라이트의 XRF결과이다. Titanium silicate의 산화물 몰비는 1.0 : 0.25M<sub>1/n</sub> : TiO<sub>2</sub> : ySiO<sub>2</sub> : zH<sub>2</sub>O로 가장 좋은 것은 M이 알카리금속 양이온, 특히 나트륨 칼륨 혼합물이고 y는 적어도 2.5에서 5까지의 범위에 들어야하며 또한 특허에 출원된 TS-1 제올라이트의 XRF결과는 Si/Ti = 2.6, Na + K/Ti = 1.5~2범위에 들어있다[21]. Si/Ti = 5.7, Na + K/Ti = 6.3, H<sub>2</sub>O/Si = 44인 기본 반응몰비에서 pH = 10.4와 10.9는 각각 Si/Ti = 4.19와 4.29, Na + K/Ti = 1.42와 1.24로 Si/Ti의 불비를 비교해 볼 때 Ti의 치환율이 적어 상대적으로 Na + K/Ti의 몰비는 적게 나타난다. pH = 11.5에서는 Si/Ti = 3.22와 Na + K/Ti = 1.32를 나타낸다. 위와 같이 pH가 10.4로 낮을수록 세공의 크기가 큰 ETS-10의 생성이 원활해지는 것은 polymeric실리카가 OH에 의하여 용해되면서 치환되어 실리카이트를 형성할 때 치환되는

Table 1. Result of XRF of TS-1 zeolite obtained from the reactant solution with different pH

pH	Product mol ratio(Ti)				Na+K/Ti Mol ratio
	oxide		atom		
10.4	Na <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub>	0.37	Na/Ti	0.74	1.42
	K <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub>	0.24	K/Ti	0.48	
	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	4.19	Si/Ti	4.19	
10.9	Na <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub>	0.34	Na/Ti	0.68	1.24
	K <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub>	0.28	K/Ti	0.56	
	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	4.29	Si/Ti	4.29	
11.5	Na <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub>	0.45	Na/Ti	0.90	1.32
	K <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub>	0.21	K/Ti	0.42	
	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	3.22	Si/Ti	3.22	

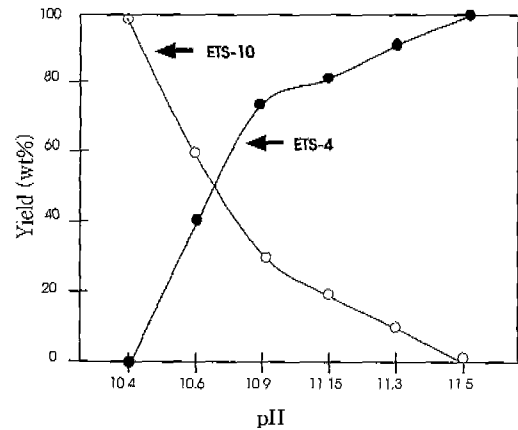


Figure 10. Yield curves of TS-1 Zeolite, ETS-4 and ETS-10 by different pH condition.

정도가 낮아 실리카 사슬, <Si-O> = 1.623 Å : <Si-O-Si> = 145° : <O-Si-O> = 109.4의 길이가 증가하기 때문에 사료된다[22].

반응물의 XRD분석 결과에서 얻어진 특성 피크를 이용하여 내부표준법에 의해서 계산되어진 pH 변화에 의한 각각의 수율 변화를 계산하여 Figure 10에 나타내었다. 그림에서와 같이 pH의 변화에 의해 특정생성물의 증감을 알 수 있다. 이처럼 TS-1 제올라이트는 초기반응물의 pH에 따라 세공의 직경차별 나타내므로 분자체 제올라이트로서 세공차이에 의한 선택적 흡착에 중요한 영향을 미친다고 볼 수 있으며[23], pH의 중간 범위에서 동시에 두 가지 물질의 존재는 다성분 가스에서의 분자 직경에 따라 선택적 흡착이 가능하리라 생각된다.

합성된 최종생성물의 SEM 사진을 Figure 11에 나타

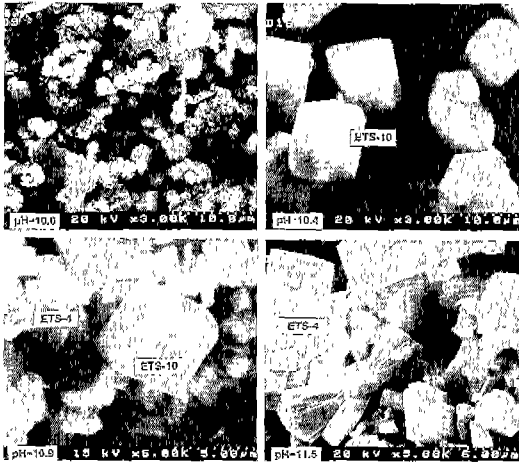


Figure 11. SEM micrographs of TS-1 Zeolite obtained from the solution with different pH.

내었다. 반응물의 pH가 10.0인 경우 XRD 결과와 마찬가지로 비정질의 무정형 형태를 보여지고 있다. XRD 분석결과 순수한 ETS-10(8~10 Å)의 특성 피크를 보여 주었던 10.4의 경우에서는 8~10  $\mu\text{m}$  이상의 균일한 크기의 정팔면체의 정점이 삼린 형상의 결정들이 보여지고 있다. 한편 초기 반응물의 pH가 증가할수록 결정의 크기는 좀더 사각질과 동시에 관상형의 결정들이 부분적으로 발달되고 있다. 이런 결정들이 정 팔면체 결정들과 서로 혼재하고 있는 것이 보여지고 있으며, 이는 pH의 증가에 의해 점차 ETS-4의 결정들이 생성되어지고 있는 것을 알 수 있다. XRD 분석에서 ETS-4의 특성 피크를 보여주었던 11.5의 경우에는 빗살무늬의 관상형 ETS-4가 형성되고 있다.

#### 4. 결 론

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

반응시간의 증가에 따라서 NaX 제올라이트 결정의 크기가 작은 것부터 NaP 제올라이트로 상전이가 진행하며, 결정의 크기가 클수록 상전이 속도가 느리지만, 즉 NaX 제올라이트의 상전이는 1  $\mu\text{m}$  미만의 결정은 직접 NaP zeolite로 상전이를 진행하며, 4~6  $\mu\text{m}$  크기의 결정은 재용해에 의한 물질신달로 상전이가 진행된다.

초기 반응액의 pH가 10.4인 경우 8~10 Å의 기공 크기를 갖는 순수한 ETS-10이 합성되는 반면, pH가 11.5

인 경우 3~5 Å의 기공 크기를 갖는 순수한 ETS-4의 특성 피크를 나타낸다. pH의 범위가 11.5에서 10.4 범위 내에서는 2가지 물질이 동시에 존재하며 pH의 증감에 따라 각각의 특성 피크 또한 감소와 증가를 동시에 나타내고 있다.

pH = 10.4와 10.9는 Si/Ti = 4.19와 4.29, Na+K/Ti = 1.42와 1.24의 몰비로 Si/Ti의 몰비를 비교해 볼 때 Ti의 치환율이 적어 상대적으로 Na+K/Ti의 몰비는 적게 나타나며, pH = 11.5에서는 Si/Ti = 3.22와 Na+K/Ti = 1.32를 나타낸다.

pH가 10.4의 경우 8~10  $\mu\text{m}$  이상의 일정한 크기의 정팔면체의 정점이 잘린 형상의 결정을 나타내며, pH가 11.5의 경우는 빗살무늬의 관상형 ETS-4가 형성되고 있다.

#### 참 고 문 헌

- [1] D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves," John Wiley & Sons, New York 1974.
- [2] W. M. Meier, "Molecular Sieves," Society for Chemical industry, London, 10, 1968.
- [3] I. J. Kim and H. P. Ha, "Crystal Growth of NaX Zeolite in Aluminiumsilicate Gels," Proc. the 14th. KACG. tech. meeting and the 5th Korean-Japan EMGS. pp. 11-16, 1998.
- [4] 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. Stocker, H. B. Karge, and H. Weitkamp, Advanced Zeolite Science & Applications Studies in surface science and Catalysis, Elsevier, 1994.
- [5] R. M. Barrer, "Synthesis of zeolite," Zeolites synthesis, structure, Technology & Application Vol. 24, ED. by B. Drzaj, S. Hocevar, S. Pehovnik Elsevier, Amsterdam, pp. 1-25, 1985.
- [6] L. Gora, K. Streletzky, and R. W. Thompson, "Investigations of secondary nucleation by initial breeding in clear solution zeolite NaA systems," Zeolite, 15, pp. 526-534, 1995.
- [7] L. Gora and R. W. Thompson, "Controlled addition of aged mother liquor to zeolite NaA synthesis solutions," Zeolite, 18, pp. 132-141, 1997.
- [8] K. E. Hamilton, E. N. Coker, A. S. Sacco, Jr., A. G. Dixon, and R. W. Thompson, "The effects of the silica source on the crystallization of zeolite

- NaX," Zeolites, 13, pp. 645-653, 1993.
- [9] D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieve: Structure, Chemistry and Use, John Wiley, London, 1974.
- [10] 전학제, 촉매개론, 360-369 한림원, 1988.
- [11] N. Shigemato, S. Sugiyma, and H. Hayshi, "Characterization of Na-X, Na-A, and coal fly ash Zeolites and their amorphous precursors by IR, MAS NMR and XPS," J. Mat. Sci, Letters, 13, 660-662, 1994.
- [12] T. Kum, "Performane of Honeycomb Rotor Dehumidifiers In Imroved Methods of Adsorbent Preparation," J. of chem. Eng. of Japan, 29, pp. 376-378. 1996.
- [13] S. Bhatia, "Zeolite Catalysis Principles and Applications," CRC Press, Boca Raton, 1990.
- [14] H. Bekkum, E. M. Flanigen, and J. C. Jansen, "Introduction to Zeolite Science and Practice, Studies in Surface Science and Catalysis," Elsevier, p. 58, 1991.
- [15] S. P. Zhdanov and N. N. Samuelvich, "Nucleation and Crystal Growth of zeolites n Crystallizing Aluminosilicate gels," Proc. 5th Int. Conf. on Zeol., Heyden, London, pp. 75-84, 1980.
- [16] 이진희, 정경택, 설용건, "나노크기의 티타늄실리카 라이트-1(TS-1) 제올라이트의 합성," 화학공학, 34, 6, pp. 765-771, 1996.
- [17] 김정규, 고용식, 김태진, 안화승, "Titanium silicalite I 촉매의 제조 및 n-hexane의 액상 산화반응 특성," 화학공학, 33, 4, pp. 511-520, 1995.
- [18] H. Lechert, "Chelate ligands as mineralizing agents in hydrothermal synthesis of faujasite-type zeolites: Akinetic study," Zeolites, 16, 196-206, 1996.
- [19] R. M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites," Academic Press, 1982.
- [20] M. Beghi, P. Chiurlo, L. Costa, M. Pilladino, and M. F. Prini, "Structural Investigation of the Silica-Titania Gel/Glass Transition," J, Non-Cryst. Solids, 145, 175-179, 1992.
- [21] U.S. pat. No. 4,938,939.
- [22] U.S. pat. No. 4,853,202.
- [23] A. Thangarj, M. J. Eapen, S. Sivasanker, and O. Ratnasamy, "Studies on the synthesis of titanium silicalite, TS-1," Zeolites, 12, pp. 943-950, 1992.