<연구논문>

한국표면공학회지

J. Kor. Inst. Surf. Eng.

Vol. 46, No. 6, 2013.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.6.277>

열처리를 통한 제올라이트 박막 코팅 시 바인더의 영향

유영석, 조준호, 김이태*

한국건설기술연구원, 수자원·환경연구본부 환경연구실

The Effect of the Binder to Zeolite Thin Film Coating by Heat Treatment

Young-Seok Yoo, Jun-Ho Jo, I-Tae Kim*

Korea Institute of Construction Technology, Goyang 411-712, Korea

(Received November 29, 2013 ; revised December 13, 2013 ; accepted December 25, 2013)

Abstract

This study is an experimental attempt to confirm the binder effect of zeolite coating on glass plate by heat treatment. As a result, zeolite was successfully formed with low concentrations of pressure, whose concentration was effective in 10% or more for thin film zeolite coating. And as the content of the binder (TEOS) in mixed coating solution was higher, the zeolite was fastened better on the surface. Above 5% content of the binder in the coating solution, TEOS hindered zeolite synthesis of the precursor and brought to zeolite capacity decrease. Furthermore, when the concentration of the precursor, sedimentation rate of the precursor was higher and the coating efficiency is reduced thereby. Therefore, the most effective concentrations of the precursor and TEOS in the coating solution was 10% and 5%, respectively. It was concluded that zeolite coating is produced by heat treatment method after dipping without hydrothermal synthesis.

Keywords : Zeolite, Heat treatment, Thin film zeolite coating, Binder

1. 서 론

제올라이트는 화학적으로 알칼리 혹은 알칼리토류 금속을 포함하는 함수알루미나 규산염을 말하며 여러 가지 화학 조성을 갖는 규산염이다. 규산염은 규산과 수산화알루미늄과 같은 염기가 중화반응에 의해 생긴 염으로써 여러 형태로 존재할 수 있는데 제올라이트는 이러한 규산염을 기초로 구조를 이루고 있다. 제올라이트는 구조에 따라 분류가 되는데 실리콘과 알루미늄 원자가 산소원자와 정사면체 배위구조를 이루며 결합한 결정성 복합 산화물이라 할 수 있다. 이런 구조적 특징을 반영하여 제올라이트를 결정성 알루미늄실리케이트(crystalline aluminosilicate)라고 부른다. 그리고 일정한 모양의 2차 결합 구조(Secondary Building Unit : SBU) 단위가 규칙적으로 배열되어 크기와 모양이 일정한

세공이 규칙적으로 생성되기 때문에 모양과 크기가 일정한 세공이 잘 발달되어 있다. 제올라이트의 종류에 따라 세공 모양과 입구 크기가 서로 다르지만 어느 제올라이트에서나 내부에 많은 세공이 뚫려있고 세공입구보다 작은 분자는 세공내로 들어가 흡착할 수 있고 반응할 수도 있어 주로 이온교환제, 흡착제 등으로 널리 사용되며, 고체 산 촉매 또는 크기·형상 선택성 촉매로서도 화학공업 등에 많이 이용되고 있다. 그리고 제올라이트는 기계적, 열적, 화학적 안정성이 뛰어나고, 세공의 크기가 분자들의 크기와 비슷하여 물질을 분자들의 크기별로 분리할 수 있다는 뜻으로 분자체(molecular sieve)라고 불리기도 한다¹⁻⁴⁾.

이러한 제올라이트의 특성을 이용하여 여러 물질들을 선택적으로 분리할 수 있는데, 여러 분리 방법 중 박막을 이용한 분리가 가장 빠르고 효과적이라고 알려져 있다. 일반적으로 제올라이트는 미세한 가루형태로 합성되며, 이를 용도에 따라 접합제

*Corresponding author. E-mail : itkim@kict.re.kr

를 사용하여 작은 알갱이, 반지나 원기둥 등 다양한 형태로 다시 만들어서 사용하며 제올라이트의 세공과 채널 등 구조적인 특성을 활용하여 물질의 분리소재로서 이용하는데 이 때 제올라이트를 필름이나 박막의 형태로 만드는 것이 가장 효과적이라 할 수 있다. 박막 코팅이라 함은 피코팅 물질의 기존 성능에는 영향을 주지 않으면서 코팅된 물질의 효과를 발휘하기 위하여 얇게 코팅하는 방법을 일컫는다. 일반적으로 제올라이트 박막은 지지체 표면 위에 제올라이트를 합성함으로써 생성시키는데 지지체로는 주로 실리카, 실리콘 기판, 유리, 알루미늄판, 철 섬유, 다공성 세라믹과 알루미늄 등 다양한 물질들을 지지체로 사용하여 시도를 하고 있으며, 제조 방법 또한 각 물질에 따라 여러 방법을 통해 연구되어지고 있다⁵⁻¹¹⁾. 이들의 일반적인 제조 방법은 수열합성법, 이차성장 수열합성법, 기상합성법 등이 대표적이라 할 수 있다. 하지만 수열합성법을 이용하여 제올라이트를 합성할 시에는 제올라이트의 전형적인 합성 변수와 지지체의 성질이 함께 고려되어야 지지체의 표면에 붙어서 생성되어 박막의 제조가 되기 때문에 합성 조건이 까다롭고, 이차성장 수열합성법은 제올라이트 씨앗 결정들을 물리적 또는 화학적 결합을 이용하여 표면에 붙인 후 합성용액과 반응시켜 박막을 제조하는 방식으로 일반적인 수열합성법 보다는 박막이 잘 생성되는 장점이 있다. 하지만 두 합성법 모두 반응을 시키기 위해서는 내압 내열 및 내식성이 좋은 압력 용기의 설계뿐만 아니라 제올라이트 성장 시간이 길어 에너지 소비가 큰 단점이 있다¹²⁻¹⁹⁾.

본 연구에서는 환경기능성을 다양한 건설 소재에 부여하기 위하여 물질의 표면에 제올라이트 박막코팅에 대한 실험을 수행하였고, 지지체에 제올라이트를 효과적으로 코팅하기 위해 기존의 코팅방법을 벗어나 새로운 방법으로 코팅방법을 개발하여 그에 적절한 부착력을 주기 위한 바인더를 선정하였으며 제올라이트 전구물질과 바인더의 적정 비율을 맞춰 보다 더 효과적으로 기판 표면에 코팅하는 방법에 대해 알아보았다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 지지체

제올라이트 박막의 지지체로 유리시편(가로×세로×두께 : 5×15×1 cm)을 사용하였다. 유리시편은 증류수로 수회 세척한 뒤 에탄올에 담귀 초음파 세척기로 30분간 세척 후 드라이오븐에서 80°C로 건

조한 후 박막 코팅에 사용하였다.

2.2 제올라이트 전구물질 및 바인더 선정

제올라이트 전구물질은 sodium silicate solution (Na_2SiO_3 , sigma-aldrich), sodiumaluminate(NaAlO_2 , Kantochemicalco.) 등의 시약을 사용하여 제조하였다. 먼저, 증류수에 sodium aluminate를 넣고 stirring하여 완전히 녹인 후, sodium silicate solution을 천천히 혼합하여 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 2 : 93.2$ 의 조성비를 갖는 zeolite precursor(hydrogel)을 제조하였다. 제조한 전구물질은 24 hr 숙성(aging) 후 코팅 액으로 사용하였다.

또한 제올라이트 전구물질과 기판과의 접착성을 높이고 고온 열처리 후 코팅의 내구성을 높이기 위해서 바인더를 첨가하는 방식을 채택하였다. 바인더를 써서 코팅의 두께를 조절할 필요가 있고, 두께가 얇더라도 부착력이 매우 뛰어나서 제올라이트 전구물질의 코팅과정에서 발생할 수 있는 부착력 감소현상을 막을 수 있는 바인더의 선정이 매우 중요하다. 따라서 공정상의 특성을 반영해 소성공정과 액상 코팅공정에서 내구성을 가질 수 있는 무기물이면서 소수성을 지닌 바인더가 적합하였으며, 이에 맞게 TEOS를 선정하였다. TEOS는 기존 ZSM-5등 소수성 제올라이트 합성에 구성 물질로 이용되는 것²⁰⁾으로 기존 전구물질과 반응하여 생성물질에 영향을 줄 것으로 판단되어 선정하였다.

2.3 코팅 및 열처리

본 연구에서는 제올라이트 전구물질을 기판(slide glass) 위에 코팅하는 연구를 수행하였다. 기존에 수열합성법과 다르게 코팅액을 지지체에 코팅을 한 후에 열처리를 가하는 식으로 실험을 진행하였으며 보다 균일한 코팅 결과를 얻기 위해 딥코터(Dip-coater)를 사용하여 코팅을 실시하였다. 딥코팅은 Scriven의 5단계에 맞추어 회분식으로 시편을 제조한 코팅액에 균일하게 코팅을 실시하였다²¹⁾. 딥코팅은 기판을 코팅액에 하강속도 5 mm/s로 침적 후 5초 동안 유지한 후 1 mm/s의 속도로 기판을 상승시켰다. 코팅 후 80°C 오븐에서 2시간 건조 후 소성로에 넣어 400°C(승온율 10°C/min)에서 1시간동안 열처리하여 특성을 분석하였다.

2.4 기기 분석

코팅액의 조성과 바인더에 따른 영향을 알아보기 위해 XRD 분석을 수행하였으며, 코팅 표면을 관찰하기 위해서 SEM(scanning electron microscopy, S-

Fig. 1. Procedure of zeolite coating method.

4300, Hitach) 분석을 수행하였다.

2.5 코팅 조건과 성능 시험

본 연구에서는 제올라이트 박막 코팅시 필요한 코팅액의 점도 조절과 분산을 위해, 제올라이트 전구물질을 증류수에 희석하여 코팅하였다. 그전에 제올라이트 전구물질의 희석정도를 알아보기 위해 전구물질을 증류수에 희석하여 바로 고온 소성하여 생성된 물질을 XRD와 SEM 분석을 실시하였다. 하지만 제올라이트 전구물질만을 가지고 코팅을 하게 되면 열처리 후 코팅기판에 제대로 부착이 되지 않아 벗겨지는 현상을 보완하기 위해 바인더를 함께 혼합하여 수행하였다. 코팅의 순서는 그림 1과 같은 순서로 코팅을 실시하였으며, 바인더는 앞에서 언급한 TEOS를 사용하였다.

TEOS는 ethyl silicate계 바인더로 기존에 설파이나 다른 코팅제에 많이 사용되는 친환경 실리케이트 결합제로써 코팅액 내에서 가수 분해되어 Hydrolyzed ethyl silicate가 되고 이것이 축합반응을 하여 Poly silicate acid로 되어 gel 상태로 변화하여 결합제 역할을 한다. 이러한 결합력을 이용하여 제올라이트 코팅의 코팅력 및 내구성을 더욱 증진시킬 것으로 판단된다. 하지만 바인더를 첨가할 시 기존의 제올라이트의 기능을 심각하게 저하시키는 문제가 발생할 수 있기 때문에 바인더 첨가의 적정량에 대한 연구도 함께 진행하였다. 따라서 본 실험에서는 전구물질 함량과 바인더의 적절한 혼합비율을 찾고 그에 따른 중금속 및 유기물 흡착 제거능과 시편 표면에서의 부착력의 변화를 알아보기 위해 실험을 진행하였다. 코팅 후 제올라이트 생성을 위한 소성은 승온온도 10°C/min으로 400°C에서 1시간동안 가열 후 상온까지 냉각시킨 후 실험을 진행하였다. 코팅을 실시한 후 제올라이트의 부착

상태와 부착된 양을 알아보기 위해 SEM을 이용한 표면 분석과 메틸렌블루와 구리에 대한 흡착 실험을 통해 측정하였다. 또한 부착강도를 확인하기 위해 초음파 세척 후의 상태에 대해서도 같은 실험을 반복 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제올라이트 생성 조건 실험

적절한 제올라이트 전구물질의 함량을 알아보기 위해 바인더를 함께 사용하지 않고 제올라이트 전구물질의 농도에 따라 단독으로 코팅을 하였을 때의 결과를 XRD와 SEM을 통해 확인해보았다. XRD 분석결과, 그림 2에서 나타나듯이 제올라이트 전구물질이 3% 용액에서도 sodalite가 합성됨을 알 수 있고, 10% 이상부터는 Zeolite A도 합성됨을 알 수 있다. 이 결과로 모든 농도에서 zeolite의 피크가 나타났으며, 기존의 제올라이트 제조와는 달리 코팅액을 입힌 후 열처리를 통해서도 제올라이트가 생성됨을 알 수 있었다. 그러나 전구물질의 농도가 낮은 3% 미만에서도 제올라이트가 생성이 되지만 너무 미량함유 되어 있거나 샘플링의 문제 등, 실제 기능을 발휘하기 위해서는 10% 이상 코팅액을 사용하여 기판표면에 제올라이트가 합성 될 수 있게 되어야 할 것으로 판단된다. 또한 그림 3을 통해 SEM 분석결과를 나타냈었다. 그림 3에서 알 수 있듯이 XRD 분석결과와 마찬가지로 3% 농도에서도 미량의 제올라이트가 코팅되는 것으로 확인되었으며 함량에 거의 비례하여 코팅량이 늘어남을 확인할 수 있었다. 하지만 반응물의 함량이 늘어날수록 미 반응물이 생성될 가능성이 높기 때문에 10%의 제올라이트 함량이 가장 적절한 것으로 판단되었다.

Fig. 2. XRD patterns showing the effects of zeolite precursor on mixed crystalline phase content of zeolite A and sodalite.

Fig. 3. SEM image on effect of zeolite precursor concentration.

Table 1. Experimental conditions on effect of binder content

Exp. No.	Precursor	Binder	H ₂ O	[unit : m/]
				TEOS (%)
1	20	0	180	0
2	20	5	180	1.25
3	20	10	180	2.5
4	20	20	180	5
5	20	40	180	10

Fig. 4. Methylene blue adsorption ratio according to binder content.

3.2 바인더를 첨가한 코팅 실험

3.1.1 메틸렌블루 흡착실험 결과

바인더 첨가의 효과를 알아보기 위해 전구물질과 물의 양을 고정하고 바인더 첨가량만을 조절하여 실험을 진행하였다. 실험 조건은 표 1에 나타냈으며 코팅 후 제올라이트의 코팅량을 간접적으로 확인하기 위해 메틸렌블루 흡착 실험을 실시하였다. 흡착 결과는 그림 4에 나타내었으며 결과는 단위면적당 흡착질량으로 값이 높을수록 코팅된 제올라이트량이 많다고 할 수 있다. 실험결과 바인더의 함유량이 증가함에 따라 메틸렌블루 흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 바인더의 함유량이 40 ml/(TEOS 함량 10%) 이상 주입될 시에는 흡착량이 감소하는 것으로 나타났는데 이는 바인더의

Fig. 5. Change of copper adsorption with change of precursor (binder 2.5%).

Fig. 6. Change of copper adsorption with change of precursor (binder 10%).

함량이 10% 이상으로 과다 주입되고 코팅시편 표면에 제올라이트보다 TEOS가 더 많이 부착되어 메틸렌블루의 흡착을 방해하는 것으로 판단된다.

또한, 바인더의 주입량이 동일할 때 전구물질의 함량에 따른 부착력을 알아보기 위해 바인더의 함량이 최소인 2.5%(TEOS 함량: 1.25%)일 때와 가장 좋은 부착력을 보이는 10%(TEOS 함량: 5%)일 때 전구물질의 함량에 따른 중금속 제거능을 알아보았다. 중금속 대표 물질로는 Cu를 선정하여 실험하였다. 실험결과는 그림 5, 그림 6에 나타난 바와 같이, 바인더량이 고정되었을 때 전구물질의 양이 증가하면 표면에 코팅 시편에 부착되는 농도가 높아

제올라이트 함성량이 더 많아 성능이 높게 나오는 것으로 기대하였으나, 전구물질의 양이 일정량 이상으로 증가하면 다시 흡착량이 줄어드는 것으로 나타났다. 이는 전구물질의 양에 비해 바인더의 양이 적어서 바인딩이 제대로 되지 않는 것으로 판단된다. 반면 바인더의 함량이 높은 경우, 바인더의 함량을 10%로 고정한 실험에서는 전구물질의 농도가 낮은 경우에만 성능이 나타났고 그 외 농도에서는 흡착능이 매우 적게 나타났다.

이는 실험과정에서 바인더와 전구물질의 반응에 의해서 전구물질이 쉽게 침강되는 현상이 나타나 바인더와 전구물질 그리고 물로 3개의 층이 만들어지는 현상 때문에 코팅이 제대로 이루어지지 않는 것으로 판단된다. 전구물질의 농도가 고농도 일 때, 바인더의 함량이 높은 경우 전구물질의 침강속도는 점차 증가되었다. 이러한 현상을 막기 위해 코팅액을 교반시키면서 코팅작업을 수행하면 코팅액내에

서 전구물질과 바인더가 일정하게 혼합되지 않고 단순히 섞여 있는 상태로 교반이 되기 때문에 코팅면이 일정하게 되지 않는 단점이 나타났다.

3.2.2 SEM 분석결과

코팅 부착력에 대한 평가는 코팅의 내구성에 대한 중요한 부분이기 때문에 바인더 함유량에 따른 부착력을 좀 더 자세히 알아보기 위해 SEM을 이용하여 코팅기판을 직접 관찰해보았다.

분석결과 그림 7에서 알 수 있듯이 바인더가 더 많이 들어간 (1)번 샘플은 초음파 세척 후 코팅 기판에서 코팅면이 벗겨져 나가는 것을 볼 수 있었고 (2)번은 zeolitic material이 그대로 부착되어 있는 것을 볼 수 있다. 이것으로 보아 제올라이트 코팅 시 바인더는 적정량을 넣어야 하는 것으로 보였으며, TEOS의 함량이 높을수록 강한 부착력을 보일 것으로 판단되었으나 그림 8에서와 같이 TEOS의 함

Fig. 7. SEM images of influence of coating surface after ultrasonic cleaning treatment.

Fig. 8. SEM images showing effects of binder content.

량이 10% 이상으로 너무 많은 양이 주입될 시에는 유리 시편 표면에 오히려 TEOS 위주의 코팅이 되어 제올라이트 코팅에는 악영향으로 작용하는 것으로 확인되었다. 앞선 메틸렌블루 흡착 실험에서의 결과와 마찬가지로 높은 바인더의 함량은 코팅에 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 전체적인 결과들을 봤을 때 TEOS의 적정주입량은 5% 정도로 첨가해야 하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 제올라이트를 코팅 후 열처리 기법으로 유리기관에 효과적으로 코팅하기 위한 방법을 알아보았다. 본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 제올라이트 전구물질을 적정 주입 농도를 계산한 결과 제올라이트의 함량이 3%에서 부터 제올라이트 물질인 sodalite가 합성됨을 알 수 있었고, 10% 이상부터 Zeolite A가 합성됨을 알 수 있었다. 전구물질이 저농도에서도 제올라이트의 생성 가능성을 볼 수 있었지만, 실제 코팅을 위해서는 전구물질 함량을 10% 이상으로 코팅을 해야 될 것으로 나타났다.

2) 제올라이트 전구물질과 바인더를 함께 혼합하여 코팅할 경우 바인더 함량이 높을수록 제올라이트가 유리시편에 잘 합성되고 코팅됨을 볼 수 있었으나 바인더의 농도가 5%를 초과할 시에는 TEOS가 코팅기관에 우선적으로 흡착되어 전구물질 코팅에 오히려 방해 작용을 하는 것으로 나타났다.

3) 메틸렌블루 흡착실험을 통해 코팅된 제올라이트의 흡착 성능을 비교한 결과에서도 바인더가 증가할수록 코팅된 제올라이트의 양이 많아 제거율도 함께 증가하였으나, 바인더 함량 10%에서는 제거율이 낮아지는 경향을 보였다.

4) 동일한 바인더 조건에서 제올라이트 전구물질의 농도가 증가할수록 많은 양의 제올라이트가 코팅될 수 있었지만, 제올라이트 전구물질의 농도가 너무 높을 시에는 전구물질의 침강속도가 높아져 코팅강도가 떨어짐을 확인하였다.

따라서, 본 연구에서는 제올라이트 전구물질과 바인더로써 TEOS 사용 시 전구물질의 농도는 10%, TEOS의 농도는 5%가 유리 지지체 표면에 가장 효과적으로 코팅할 수 있다는 결과를 얻었으며, 기존의 제올라이트 코팅 기법인 수열합성법 등을 통하지 않고 전구물질과 바인더의 적절한 조합으로 Dip-coating 후 열처리를 하여 제올라이트를 생성시킬

수 있다는 결론을 얻었다.

후 기

본 연구는 한국건설기술연구원 주요사업(2013-0325)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

References

1. T. Bein, Chem. Mater., 8 (1996) 1636.
2. A. Tavolaro, E. Drioli, Adv. Mater., 11 (1999) 975.
3. J. Caro, M. Noack, P. Kolsch, R. Schafer, Microporous Mesoporous Mat., 38 (2000) 3.
4. M. Noack, P. Kolsch, P. Toussaint, J. Caro, Chem. Eng. Technol., 25 (2002) 221.
5. M. Bernal, G. Xomeritakis, M. Tsapatsis, Catal. Today, 67 (2001) 101.
6. R. Lai, G. R. Gavalas, Ind. Eng. Chem. Res., 37 (1998) 4275.
7. O. Larlus, V. Valtchev, J. Patarin, A.-C. Faust, B. Maquin, Microporous Mesoporous Mat., 56 (2002) 175.
8. V. Valtchev, S. Mintova, L. Konstantinov, Zeolites, 15 (1995) 679.
9. V. Valtchev, B. J. Schoeman, J. Hedlund, S. Mintova, J. Sterte, Zeolites, 17 (1996) 408.
10. V. Valtchev, J. Hedlund, B. J. Schoeman, J. Sterte, S. Mintova, Microporous Materials, 8 (1997) 93.
11. K.-K. Song, K. Ha, Korean Chem. Eng. Res., 44 (2006) 243.
12. F.-Z. Zhang, M. Fuji, M. Takahashi, Chem. Mater., 17 (2005) 1167.
13. V. Valtchev, S. Mintova, I. Vulchev, V. Lazarova, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1994) 2087.
14. O. Larlus, V. Valtchev, J. Patarin, A.-C. Faust, B. Maquin, Microporous Mesoporous Mat., 56 (2002) 175.
15. R. Lai, G. R. Gavalas, Ind. Eng. Chem. Res., 37 (1998) 4275.
16. Z. Lai, M. Tsapatsis, J. P. Nicolich, Adv. Funct. Mater., 14 (2004) 716.
17. Z. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J. G. Nery, K. Sujaoti, M. A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R. W. Thompson, M. Tsapatsis, D. G. Vlachos, Science, 300 (2003) 456.
18. J. Dong, E. A. Payzant, M. Z. C. Hu, D. W. Depaoli, J. Mater. Sci., 38 (2003) 979.
19. E.-I. Kim, Master's Thesis, Inha University (2006).
20. K.-K. Song, K. Ha, Theories and Applications of Chem. Eng., 11 (2005) 565.
21. L. E. Scriven, Better Ceramics Through Chemistry III, 121 (1988) 717.