

기체분리용 세라믹 복합분리막의 개발 : IV. γ -알루미나 분리막의 투과 특성

현상훈 · 강범석 · 최두진
연세대학교 세라믹공학과
(1992년 10월 17일 접수)

Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation: IV. Permeation Characteristics of γ -Alumina Membranes

Sang-Hoon Hyun, Beom-Seok Kang and Doo-Jin Choi
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received October 17, 1992)

요 약

슬립캐스팅법에 의한 튜브형 다공성 α -알루미나 담체에 boehmite 졸을 이용한 졸-겔 침지코팅(dip coating)과 가압코팅법으로 γ -알루미나 복합분리막을 제조하였다. Yoldas법을 보완한 새로운 졸 제조방법에 의하여 질산/aluminumtri-sec-butoxide 몰비(0.07~1.0)에 따라 졸 입자크기를 5 nm 이하까지도 조절이 가능하였다. 졸 입자크기가 45 nm 정도로 매우 안정한 최적의 코팅용 졸을 이용함으로써 2차 침지코팅 또는 가압코팅시에 분리막층의 균열 발생을 억제하고 재현성을 기할 수 있었다. 균열이 없는 분리막층(top-layer)을 통한 상온에서의 N_2 기체 투과율은 대략 $70 \sim 55 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 정도이었으며 막의 열처리 온도가 500°C 범위내에서는 분리막층의 열적 안정성이 우수하였다.

ABSTRACT

γ -alumina composite membranes were prepared by sol-gel dip coating or pressurized coating of boehmite sols on slipcasted α -alumina support tubes. The particle size of sols synthesized via the modified Yoldas-method could be controlled below 5 nm according to the mole ratio of nitric acid/aluminumtri-sec-butoxide (0.07~1.0). The reproducible crack-free composite membranes were produced by the 2nd dip coating or the pressurized coating technique using very stable sols with the particle size of 45 nm. Nitrogen gas permeability through the top-layer in the composite membrane was about $70 \sim 55 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$. The thermal stability of the top layer was proved to be good enough upto the heat-treatment temperature of 500°C .

1. 서 론

유기질막을 이용한 수소 및 헬륨의 회수, 혼합기체의 분리 및 정제, 또는 공기중의 산소/질소 분리를 위하여 고효율막의 제조 및 공정개발 등에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러나 유기질 막을 통한 기체 이동이 주로 용해(흡착)-확산-탈착 등의 복잡한 메카니즘에 의해 이루어지므로 투과속도가 매우 낮을 뿐만 아니라 막 자체가 열 및 화학적 안정성이 낮기 때문에 열적, 화학적, 기계적 안정성이 높고 상대적으로 투과속도가 큰 다공성 세라믹막의 개발에 대한 많은 연구가 진행되고 있다¹⁻⁹⁾.

세라믹막은 저온공정으로서 다양한 조성의 고순도막을 제조할 수 있고 미세구조 제어가 용이한 졸-겔 코팅법에 의하여 다공성 담체상에 분리막층을 코팅한 세라믹 복합분리막 형태로 합성하는 것이 적절한 방법으로 평가되어지고 있다¹⁰⁾. 특히 졸-겔 코팅법은 사용한 담체의 미세구조와 졸의 입자크기 및 코팅조건에 따라 막분리 용도에 적합한 복합막의 미세구조를 다양하게 제어할 수 있는 장점을 갖고 있다¹⁰⁻¹²⁾.

졸-겔 코팅법에 의한 분리막 코팅시 본 논문의 전편에서^{13,14)} 보고한 바와 같은 SiO_2 나 TiO_2 의 극미세 입자(nanoparticulate) 졸을 이용할 경우에는 분리막을 통한

기체유동이 Knudsen 유동에 의해서만이 일어날 수 있을 정도로 분리막이 미세하고 균일한 기공들로 이루어져 높은 분리효율을 기대할 수 있다. 그러나 종래의 단순한 졸-겔 침지(sol-gel dip) 코팅법으로는 코팅 후 건조 및 열처리 과정에서 수반되는 큰 수축율에 의한 균열발생 억제와 막의 재현성을 기하기가 어렵기 때문에 새로운 졸-겔 코팅기술 개발이 이루어져야 하며, 이에 대한 구체적인 연구 결과는 본 논문의 후속편¹⁵⁾에 보고될 예정이다. 또한 극미세 입자 SiO_2 나 TiO_2 졸에 비해 균열발생을 제어하기 쉽고 열적 안정성이 우수한 γ -알루미나 복합분리막의 제조와 응용에 대한 연구가 활발히 수행되고 있으나⁷⁻⁹⁾, 일반적으로 흔히 사용하고 있는 boehmite 졸은 코팅성은 좋지만 졸 입자크기가 50~100 nm 정도로 커서 단순한 졸-겔 침지법에 의한 코팅만으로는 기체분리용으로 적합한 기공반경이 10Å 이하인 막의 제조에는 많은 어려움이 있다. 따라서 종래의 boehmite 졸의 제조공정을 보완하여 졸 입자크기를 작게 할 수 있는 방법과 이에 따른 졸-겔 코팅기술의 개발, 그리고 산화물 촉매로 막의 기공벽을 도핑(doping)하여 기공크기를 축소시킴과 동시에 기체유동이 표면확산에 의하여 일어날 수 있도록 하는 기공표면 개질(pore-surface modification) 방법 등에 관한 연구가 선행됨으로써만이 효율적인 기체분리용 γ -알루미나 복합분리막의 제조가 가능할 것이다.

본 연구는 산화물 촉매를 도핑한 공기중의 산소 부화(oxygen-enrichment)용 γ -알루미나 복합분리막 개발을 위한 일차적인 연구로서 분리막 코팅에 필요한 boehmite 미세입자 졸의 제조 및 코팅특성을 규명함과 동시에 졸-겔 코팅방법과 조건에 따른 막의 N_2 기체투과율 분석을 통하여 균열이 없고 재현성있는 복합분리막의 최적 제조조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. Boehmite 졸의 제조

졸의 출발물질로 aluminumtri-sec-butoxide $\{\text{Al}[\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_3(\text{ATSB}) : \text{Fluka Chemie. AG}\}$ 를 이용하였으며 분산(peptization)시에는 질산을 사용하였다. 분리막 제조시 코팅용 졸의 입자크기가 작을수록 코팅층의 기공크기를 작게 할 수 있으므로 종래의 Yoldas법¹⁶⁾으로 제조한 졸보다 작은 크기의 졸을 제조하기 위하여 졸의 제조방법을 보완하였다. 즉, 용액내에서 고체입자의 균질 핵생성(homogeneous nucleation) 이론에 따르면 일반적으로 저온 가수분해시 고온의 경우에서보다 더 작은

입자가 생성될 수 있으며¹⁷⁾ 또한 알루미나의 경우에는 산성용액에서 가수분해시킬수록 가수분해 속도가 빠르고 더 작은 핵이 생성될 수 있는 것으로 알려져 있다^{17,18)}. 그러나 알루미늄 알록사이드를 80°C 이하에서 가수분해시킬 경우에는 알루미늄 수화물(aluminum monohydrate)이 생성된 후 그대로 방치하면 2~3시간내에 분산(peptization)이 잘 되지 않는 bayerite [$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$]로 전이하므로 가수분해 후에 반응물을 잠깐동안 끓는 점까지 가열해주어야만 분산이 잘 되는 boehmite [$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$]를 얻을 수 있다. 이와같은 근거하에 ATSB를 80°C 이상에서 가수분해시키는 종래의 Yoldas법을 보완하여 본 실험에서는 ATSB를 25°C의 일정농도의 질산 수용액에서 가수분해시켜 10분 동안 급격히 교반한 후 반응용기에 응축기를 부착하여 끓는 점(대략 90°C)까지 가열하고 2시간 동안 유지하여 안정한 boehmite 졸을 제조하였다. 본 실험에서 졸의 농도는 최종 분리막에서 존재하는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 몰수를 측정하여 mol/l $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 표시하였다.

복합분리막에서 코팅층의 기공크기, 기공크기 분포, 그리고 기공율 등을 분리하여 측정하기가 어렵기 때문에 이들 특성을 규명하기 위하여 코팅용 졸을 플라스틱 용기에 일정량 부은 후에 다음 절에서 설명한 담체 위에 코팅한 경우와 동일한 건조 및 열처리 과정을 거쳐 unsupported membrane을 제조하였다.

2.2. 코팅 및 복합막의 제조

복합분리막의 지지체로 사용한 다공성 α -알루미나 담체는 본 논문의 전편^{13,14)}에서와 동일한 방법으로 직경이 14 mm, 길이가 125 mm, 두께가 1 mm인 튜브형으로 슬립캐스팅된 기체분리용 담체로서 최적의 미세구조 특성을 갖는 조건에서 열처리하여 사용하였다. 담체 표면에 boehmite 졸의 코팅은 본 논문의 전편에서의 동일한 졸-겔 침지법(dip coating)^{13,14)}에 의한 단층 및 다층코팅, 그리고 본 연구실에서 새로이 개발한 가압코팅법¹⁵⁾에 의하여 이루어졌으며 코팅전에 담체를 아세톤으로 10분간 초음파 세척하여 500°C까지 재열처리한 후 코팅하였다. 가압코팅법의 원리 및 방법과 장점 등에 대한 구체적인 내용은 본 논문의 후속편에 명기되어 있다. 코팅의 재현성을 얻기 위해서는 낮은 농도의 졸을 장시간 코팅하는 것이 바람직하므로^{13,14)} 침지코팅의 경우에는 0.17 M $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 그리고 가압코팅시에는 0.05 M 농도의 졸을 각각 사용하였다. 일정시간 동안 코팅한 튜브를 실온과 데시케이터 속에서 각각 1일씩 건조시킨 후 300°C까지는 0.5°C/min의 승온속도로 300°C에서 500°C까지는 1°C/min로 가열한 다음 2시간 동안 유지하여 최종

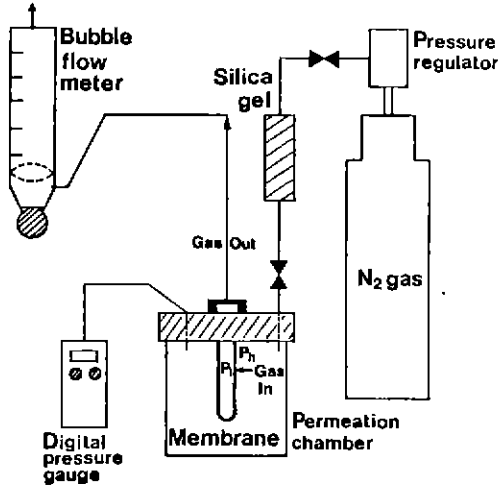


Fig. 1. Schematic diagram of the gas permeability measurement apparatus.

알루미나 분리막을 제조하였으며 열처리 온도에 따른 기체투과율의 변화를 규명하기 위하여 400~900°C 범위에서 2시간 동안 열처리된 분리막들을 제조하였다.

2.3. 측정 및 분석방법

담체와 알루미나 입자의 등전점(isoelectric point : IEP) 및 unsupported membrane의 기공크기와 분포, 그리고 졸의 입자크기는 본 실험실에서 보고^{13,14)}한 바와 동일한 방법으로 측정 분석하였다. 담체와 복합분리막에 대한 N₂ 기체투과율은 본 실험실에서 제작한 Fig. 1과 같은 기체투과율 측정장치에 의하여 측정하였으나 분리막층(top-layer)내에서의 투과율은 실험적으로 측정이 불가능하기 때문에 본 논문의 전편¹⁹⁾인 “기체투과모델에 의한 막의 특성 규명”에서 구체적으로 설명한 모델 수식들로부터 계산하였다. 합성 분리막내의 균열존재 유무는 SEM에 의하여 일차적으로 검출하였으며, 전 표면에 대한 균열 유무와 막의 재현성은 각각 분리막층을 통한 기체투과율의 압력 의존성과 동일한 조건에서 제조된 여러개의 시편에 대한 투과율 데이터의 재현성

여부로 판별할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코팅용 Boehmite 졸의 특성

분리막의 미세구조는 코팅용 졸의 입자크기와 코팅특성에 의하여 좌우되므로 우선 졸의 제조조건이 이들 특성에 미치는 영향을 관찰하였다. Yoldas법¹⁰⁾을 보완한 새로운 졸 제조방법에 의하여 안정한 boehmite 졸을 제조할 수 있었으며 일단 boehmite 입자가 형성되면 그 이상의 산 첨가나 가열에도 입자크기와 pH는 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 졸의 제조시 산의 첨가량 및 pH에 따른 boehmite 졸의 합성 여부 및 특성 변화를 규명하기 위하여 산 대 알루사이드 몰비를 0.07~1.0 범위내에서 변화시켜 제조된 0.17 mol/l γ -Al₂O₃ 농도 졸의 pH, 투명도 및 평균입자크기 분석결과와 열처리 온도에 따른 겔의 상변화가 각각 Table 1과 Fig. 2에 주어져 있다.

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 산의 첨가량에 따라 졸의 투명도와 평균입자크기는 매우 민감하게 변화하는 반면에 pH는 아주 서서히 변화하고 있는데 이는 ATSB를 질산 수용액에서 가수분시킬 경우에 생성된 sec-butyl 알콜에 의해서 완충용액(buffer solution)을 형성하는데 기인된다고 할 수 있다. 특히 산/알루사이드이 몰비가 0.07에서 1.0으로 증가하면 졸 입자가 45 nm에서 본 실험에서 사용한 측정기(laser 입도 분석기)로는 검출되지 않는 대략 5 nm 이하 정도까지 감소하여 극미세입자(nanoparticulate) 졸의 제조가 가능함과 동시에 산의 첨가량에 의하여 졸의 입자크기를 조절할 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 2의 X-선 회절분석 결과에 의하면 몰비가 1.0인 경우 500°C 에서 열처리했을 때 xerogel이 γ -Al₂O₃상이 아닌 비정질을 나타내고 있다. 이는 Sol-C의 졸 입자 자체가 결정질인 boehmite상이 아닌 비정질인데 기인한다고 할 수 있으나 산의 농도가 높은 졸에서 비정질 핵이 생성되고 이를 500°C 까지 열처리 하여도 γ -Al₂O₃로 상전이가 일어나지 않는 이유는 현재

Table 1. Characteristics of Sols (0.17 mol/l γ -Al₂O₃)

Type of Sol	Mole Ratio of HNO ₃ /Alkoxide	pH	Transparency of Sols	Mean Particle Dia. (nm)	Crystalline Form (90°C)
Sol-A	0.07	4.7	Cloudy, Blue	45	Boehmite
Sol-B	0.30	4.2	Transparent, Blue	14	Boehmite
Sol-C	1.00	3.7	Transparent, Colorless	Undetected	Amorphous

로서 불분명하다. 또한 극미세입자 졸이 아닌 경우에 α - Al_2O_3 상을 얻기 위하여서는 1100°C 이상으로 가열해야 하지만 Sol-C의 극미세입자 알루미늄 졸인 경우에는 상대적으로 낮은 온도인 1000°C 에서도 α - Al_2O_3 상을 얻을 수 있었다. X-선 회절분석 결과에 따른 졸 입자 및 500°C 에서 하소된 막에 대한 결정구조들을 Table 1과 Table 2에 정리하였다.

Boehmite 졸(Sol-A)의 안정성을 규명하기 위하여 Fig. 3에서와 같이 pH=4.7에서 aging에 따른 입자 크기변화를 측정된 결과 boehmite 졸은 매우 안정하여 입자

성장이 일어나지 않고 45 nm 정도의 입자크기를 계속 유지하고 있음을 알 수 있다. 이는 종래의 Yoldas법으로 고온에서 가수분해시킨 졸의 입자크기가 문헌상에 약 100 nm로 발표된 것²⁰⁾과 비교하면 상당히 작은 크기이며 또한 졸이 aging의 영향을 거의 받지 않으므로 코팅시에도 상당히 높은 재현성을 기대할 수 있다. 세라믹 분리막 제조에 많이 시도되고 있는 SiO_2 와 TiO_2 의 경우에는 졸의 안정성과 입자크기가 pH와 aging에 매우 민감하여 안정한 코팅용 졸을 얻기 위하여서는 pH와 aging 효과에 대하여 상당한 주의를 요한다^{13,14)} boehmite 졸의 경우에는 Table 1과 Fig.3에서 알 수 있는 바와 같이 졸의 안정성이 pH와 aging에 큰 영향을 받지 않기 때문에 상대적으로 높은 코팅의 재현성을 기대할 수 있다. 그러나 Sol-B와 Sol-C의 경우에는 aging 시간이 각각 150일과 120일이 경과한 후에는 졸의 투명도가 급격히 떨어져서 불투명한 우유빛을 띠게 되며 결국에는 침전물이 생성되어 졸이 파괴되는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 입자가 작을수록 상대적으로 작은 입자가 큰 입자에 용해, 제석출되는 Ostwald ripening 현상이 발생함과 동시에²¹⁾ 분산시 첨가한 과량의 NO_3^- 이온이 입자표면의

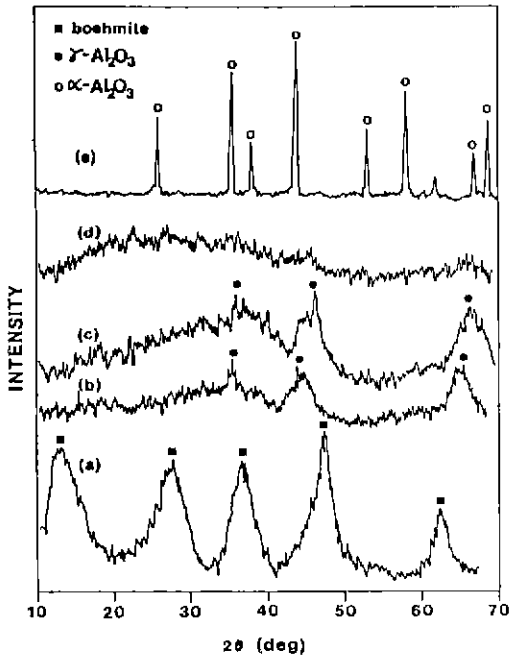


Fig. 2. XRD curves of gels heat-treated at various temperatures: (a) Sol-A, 90°C, (b) Sol-A, 500°C, (c) Sol-B, 500°C, (d) Sol-C, 500°C, and (e) Sol-C, 1000°C.

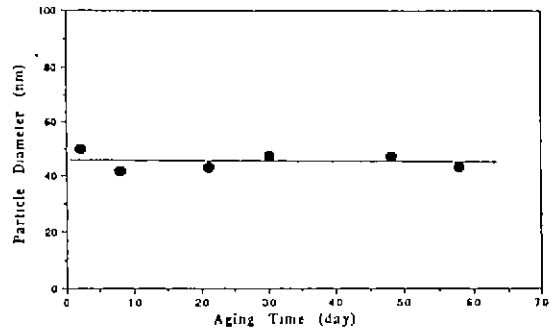


Fig. 3. Particle diameter vs. aging time of the boehmite sol.

Table 2. Characteristics of Unsupported Membranes

Type of Sol (0.17 mol/l γ - Al_2O_3)	Mole Ratio of HNO_3 /Alkoxide	Dried Gel Shape	Gel Shape after Calcination (500°C, 2 hr)	Crystalline Form (500°C, 2 hr)	BET Surface Area (m^2/g)
Sol-A	0.07	Crack-free Transparent	Crack-free Transparent Film	γ - Al_2O_3	203
Sol-B	0.30	Cracked Transparent	Cracked Transparent Film	γ - Al_2O_3	47
Sol-C	1.00	Crack-free Transparent	Cracked White Flakes	Amorphous	16

*Mean pore size of calcined unsupported membranes prepared by Sol-A=2.2 nm¹⁸⁾

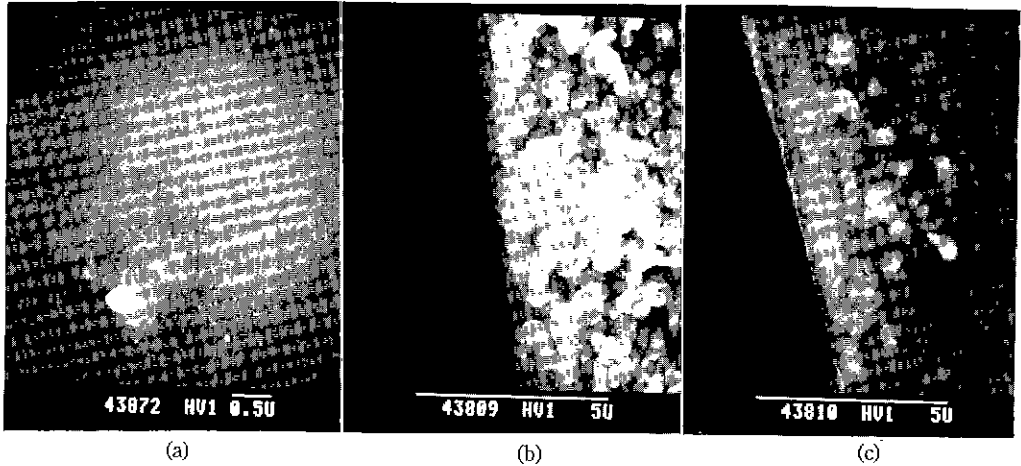


Fig. 4. SEM photographs of γ -alumina membrane by the dip coating technique: (a) surface, (b) fracture surface of first coated membrane, and (c) fracture surface of second coated membrane.

전기이중층 구조를 압박하여 어느 정도 시간이 지나게 되면 전기이중층 구조가 파괴되는 것으로 설명될 수 있다.

졸-겔 코팅시 낮은 농도의 졸을 이용하여 장시간 코팅하는 것이 높은 농도의 졸을 단시간 코팅하는 것보다 담체 표면 전체를 졸 입자가 균일하게 코팅할 수 있을 뿐만 아니라 오랜 시간 동안 코팅할수록 실질적인 코팅층의 두께 조절과 코팅의 재현성을 기하기가 용이하기 때문에^{13,14)} 코팅방법에 따라 0.17 또는 0.05 mol/l γ - Al_2O_3 로 코팅용 졸의 농도를 낮게 하였다. 즉 코팅시 충분한 시간이 흐른 뒤 겔화농도에 도달하는 경우 재현성있는 코팅을 얻을 수 있으므로 충분히 낮은 농도의 졸을 코팅용으로 사용하였다.

3.2. Unsupported Membrane

담체위에 분리막층(top-layer)이 코팅된 복합분리막에 있어서 코팅층만의 여러가지 특성들을 담체와 구별하여 실험적으로 측정 및 분석하기가 매우 어렵다. 따라서 Leenaars 등⁸⁾이 보고한 바와 같이 unsupported membrane과 담체에 코팅된 분리막층의 미세구조, 겔화 특성 및 열적거동 등이 동일한 겔화와 열처리 조건하에서는 어느 정도 서로 일치하므로 본 연구에서는 Table 1의 Sol-A, B, C를 이용하여 코팅시와 동일한 조건으로 unsupported membrane을 제조하여 Table 2에서와 같은 특성들을 측정하였다. Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 모든 건조겔은 투명하지만 Sol-A와 C로 만든 건조겔에서는 균열이 발생하지 않고 Sol-B의 경우는 균열이 발생하였다 반면에 건조겔을 500°C 까지 열처리하였을 때

에는 Sol-A인 경우에만 투명하고 균열이 없는 xerogel 필름을 얻을 수 있었으며, 특히 Sol-C의 xerogel은 백색의 얇은 조각들로 변화됨을 관찰할 수 있었다. 이는 Sol-C의 경우 졸 입자크기가 매우 작아서 열처리중 입자가 응집으로 인한 큰 수축에 의해 많은 균열이 발생한 것임을 생각할 수 있다. 따라서 졸의 안정성 및 하소 겔의 비표면적과 결정성 등을 고려하여 본 연구에서는 코팅용 졸로 Sol-A를 사용하였다.

3.3. 분리막 코팅

3.3.1. γ - Al_2O_3 막 코팅

코팅용 졸의 특성과 코팅시간이 코팅층의 형성여부와 균열발생 정도에 미치는 영향을 규명하기 위하여 코팅 후 500°C 까지 건조-열처리한 복합분리막의 표면과 파단면을 SEM 사진으로 관찰하였으며 그 중 대표적인 예가 Fig. 4에 주어져 있다. Fig. 4(a)와 (b)는 코팅용 졸을 담체위에 2분간 침지코팅한 것으로 표면사진[Fig. 4(a)]으로부터 균열과 pinhole없는 균일한 코팅층이 형성될 뿐만 아니라 Fig. 4(b)의 파단면 사진에 의하여 졸 입자의 일부가 담체 기공 내부로 침투하고 있음을 알 수 있다. 열처리 후 막의 균열유무를 조사하기 위하여 일차적으로 SEM으로 막의 표면을 관찰하였으나 SEM에 의한 균열 유무 판단은 막의 일부밖에 국한된 것이므로 기체투과율 분석을 통하여 막 전체에 대한 균열유무를 조사하였으며 그 결과는 다음의 3.6절에서 설명한 바와 같다.

또한 알루미늄 담체와 boehmite 입자의 표면전하가 졸-겔 코팅에 의한 다공성 담체 표면 코팅에 미치는 영향을 규명하기 위하여 Fig. 5와 같이 담체와 boehmite

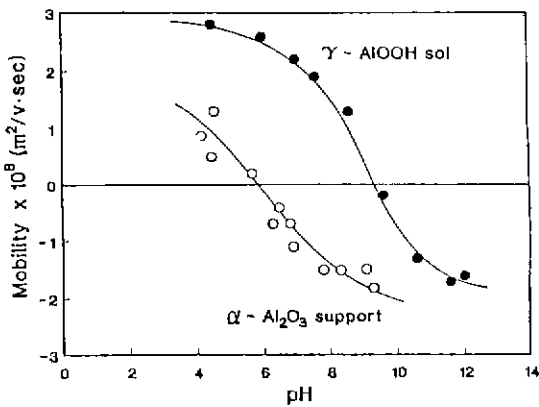


Fig. 5. Mobilities of particles vs. pH (0.01 mol/l NaNO₃).

입자에 대한 전기이동도를 측정한 결과 담체 α -알루미나의 등전점(IEP)은 5.8, 그리고 코팅용 boehmite 졸 입자의 등전점은 9.5이었다. 일반적으로 두 표면전하의 부호가 서로 같을 때는 정전기적 반발력에 의하여 코팅이 어려울 것으로 예상할 수 있으나 본 실험에서 사용한 코팅용 졸의 pH 범위가 3.7~4.7임에도 불구하고 표면전하에 관계없이 코팅이 잘 이루어지고 있음을 알 수 있었다. 이는 실리카 졸 코팅¹⁴⁾에서와 마찬가지로 졸-겔 코팅인 경우에는 담체의 모세관력에 의해 졸 용매가 모세관으로 빨리 들어가면서 졸입자가 겔화되는 것이므로 담체와 졸 입자간의 표면전하의 영향은 무시될 수 있음을 보여주고 있다.

3.2.2. 다층코팅 및 가압코팅

침지코팅법으로 복합막을 제조할 경우 Fig. 4의 매우 좁은 범위에 대한 SEM 사진 결과와는 달리 1차 코팅시 실제 담체 튜브의 전체 표면이 균일하지 않기 때문에 코팅이 선택적으로 이루어져 일부 pinhole이나 균열과 같은 결함을 가질 확률이 높게 된다. 따라서 이러한 결함들을 최소화하기 위하여 2차 코팅을 실시하였다. 다층 코팅시에는 1차 코팅에서 발생한 결함 부분에서 Hagen-Poiseuille²²⁾의 유속(laminar flow velocity)에 따라 졸 용매가 더 빨리 흡입되므로 겔층의 성장이 쉽게 이루어져 결함이 보완될 수 있다. 다층코팅은 각 코팅단계마다 매번 코팅-건조-열처리하는 방법과 코팅-건조만 여러번 수행한 후 열처리하는 방법에 의할 수 있으나 코팅-건조만을 되풀이하였을 때에는 계속되는 코팅으로 인해 코팅층의 두께가 두꺼워짐에 따라 균열 발생의 역제가 어렵고 담체와 코팅층간의 부착성이 떨어지는 것을 관찰할 수 있었기 때문에 코팅할 때마다 건조 및 열처리 단계를 거치는 방법을 택하였다.

다층 코팅시 앞절에서와 같이 2분간 1차 코팅한 후 동일한 졸로 1분간 2차 코팅한 복합분리막의 표면은 1차 코팅의 결과와 동일하였으므로 Fig. 4(c)에 파단면만 제시하였다. Fig. 4(b)의 1차 코팅시의 파단면과 비교해 보면 1차 코팅층과 2차 코팅층간의 구분은 명확하지 않지만 담체 기공내부로 졸 입자가 1차 코팅에 비해 훨씬 더 깊이 대략 2 μ m 정도까지 침투해 들어가고 있음을 알 수 있다. 이는 코팅용 졸 입자의 크기(약 45 nm)가 1차 코팅층의 균열과 담체의 기공크기(100 nm)보다 충분히 작기 때문에 졸 입자가 담체 기공내부로 더 깊이 침투할 수 있을 것으로 예상되나 정확한 이유는 현 단계로서 불확실하지만 코팅층이 담체 표면에만 쌓이는 것보다 분리막층과 담체간의 부착력은 훨씬 증가하게 될 것이다.

일반적인 졸-겔 침지 코팅법과는 달리 본 연구실에서 새로이 개발한 가압-졸겔 코팅시에는 담체의 기공이 분산매로 채워져 코팅에 필요한 구동력인 모세관 압력차가 소멸된 후에도 계속 일정한 압력이 가해짐으로써 Fig. 4 (b)의 경우에서보다도 담체 기공내부만을 채우는 기공 코팅(pore-filled coating)이 주로 일어날 수 있게 된다¹⁵⁾. 따라서 담체표면의 불균일성에 의한 모세관력의 차에 따른 영향을 최소화하여 제현성있는 균일한 기공코팅이 이루어질 수 있을 뿐만 아니라 건조시 응력이 연속적으로 작용하는 면적이 작아져 표면 코팅층과 비교할 때 코팅층내의 균열발생율이 현저히 저하될 수 있다. 본 실험에서는 가압코팅시 졸의 농도가 높을 경우 담체의 기공 입구에서 졸의 급격한 겔화에 의한 표면 코팅층의 형성을 방지하기 위하여 침지코팅에 비해 상대적으로 낮은 농도인 0.05 M γ -Al₂O₃ 졸을 사용하였으며 200 kPa에서 10 분간 코팅하였다. 침지코팅에서와는 달리 가압 초기부터 졸의 용매가 담체의 외부로 빠져나오는 현상을 관찰할 수 있었으나 담체를 통과해 나온 용매를 분석한 결과 담체내에서 모든 졸 입자의 코팅이 이루어지고 있음을 알 수 있었다 Fig. 6은 가압코팅에 의한 복합분리막의 표면과 파단면 SEM 사진으로 표면은 침지코팅[Fig. 4 (a)]시와 별 차이가 없으나 코팅층이 매우 얇아서 담체의 미세구조가 보일 정도인데 이는 본 논문의 전편¹⁶⁾에서 언급한 바와 같이 분리막층이 주로 담체의 기공내부에 우선 형성된 후에 담체표면 코팅이 이루어지기 때문이며 가압시간에 따라 표면 코팅층의 두께도 달라지게 될 것이다. 파단면은 침지코팅을 2회 수행한 경우에서보다 졸입자가 담체 기공 내부로 대략 5 μ m까지 깊이 침투하고 있는 것으로 봐서 위에 언급한 가압코팅의 원리와 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다.

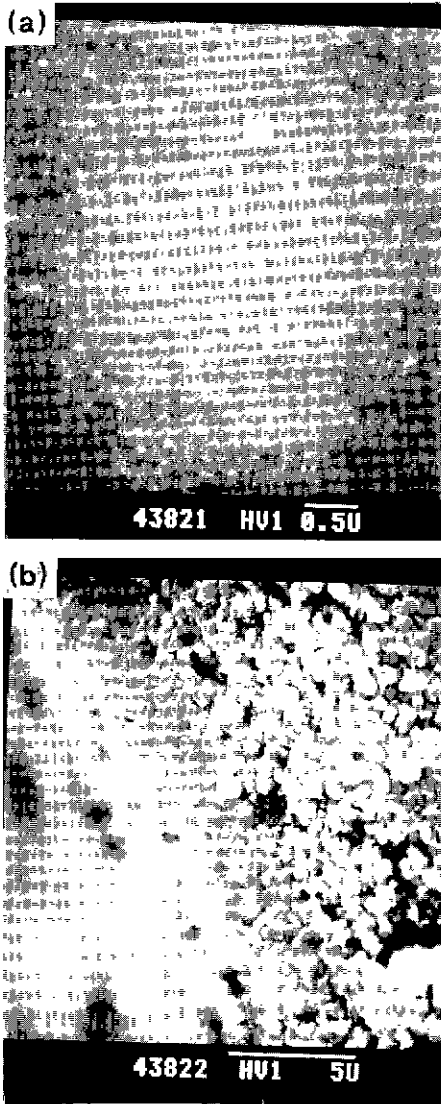


Fig. 6. SEM photographs of γ -alumina membrane by the pressurized coating technique: (a) surface and (b) fracture surface.

3.4. 담체의 N_2 기체 투과특성

효율적인 복합분리막을 제조하기 위한 담체는 일차적으로 기체 분리막-코팅층을 기계적으로 지지해 줄 수 있을 뿐만 아니라 기체 투과에 대한 저항성이 적고 투과량(flux)이 커야 한다. 따라서 담체의 최적 제조조건을 규명함과 동시에 복합분리막을 통한 기체투과율 모델 분석에 의한 막 전체에 대한 균열 존재 여부를 판별하기 위해서는 본 논문의 전편¹⁰⁾에서 제시한 바와 같이 담체의 투과특성분석이 이루어져야 한다. Fig. 7은 측정압력이

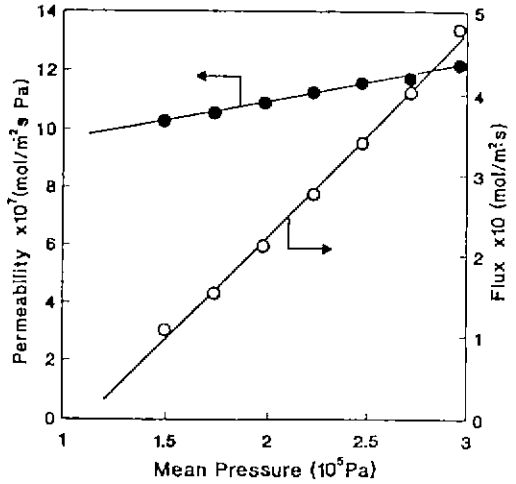


Fig. 7. Nitrogen fluxes and permeabilities of the α - Al_2O_3 O_3 support tube.

대략 2~5기압 범위내에서 저기압측이 대기압인 경우 α -알루미나 담체내의 평균압력 [$P_{av} = (P_h + P_l)/2$ m Fig. 1]에 따른 N_2 기체의 투과량과 투과율을 측정된 결과이다. 담체는 대략 $0.1 \mu m$ 평균 기공크기와 분포를 갖고 있기¹⁰⁾ 때문에 본 논문의 전편¹⁰⁾에서 기술한 바와 같이 투과율 (q_0)은 $q_0 = \alpha_0 + \beta_0 \cdot P_{av}$ 식에 따라 Fig. 7에서와 같이 압력의존성을 갖게 된다. Knudsen 유동에 의한 투과율 α_0 와 점성유동(viscous flow)에 의한 β_0 의 값들을 Fig. 7에서 구한 결과 각각 8.3×10^{-7} mole/m²·s·Pa과 1.3×10^{-12} mole/m²·s·Pa² 정도로서 문헌상^{11,12)}에 발표된 값들과 비교하면 대략 절반 정도이다. 이처럼 큰 차이를 보이는 이유는 문헌상에서 사용하고 있는 담체들이 대부분 가압성형한 디스크 타입으로서 평균 기공반경이 $0.2 \sim 0.4 \mu m$ 정도로 훨씬 크고 기공분포도 넓은데 기인된다고 할 수 있다. 그러나 극미세입자 졸의 코팅이나 가압코팅의 경우 담체의 기공크기가 너무 크게 되면 담체내부 및 표면에서 졸 입자가 겹화 농도에 도달되기 어려워 코팅이 잘 이루어지지 않을 수도 있기 때문에 본 실험에서 슬립캐스팅으로 제조한 담체가 투과율은 낮지만 기체분리용 복합분리막의 제조에 적합하다고 할 수 있다.

담체의 투과율(q_0)에 대한 모델의 타당성을 규명하기 위하여 본 논문의 전편¹⁰⁾에 주어진 α_0 와 β_0 에 대한 식과 Table 3에 주어진 데이터들을 이용하여 계산한 이론치가 본 실험에서의 실험치와 비교하기 위하여 Table 3에 주어져 있다. 이들 계산에 사용된 데이터중 기공의 굴곡성(k_t : tortuosity) 인자에 대한 값은 일반적으로 흔히 사용되고 있는 2.5를 취하였으며 나머지 담체에 대한

Table 3. The Parameter Used for the Calculation of α_s and β_s for the Porous α -Alumina Support and Values of α_s and β_s

Parameter	Value	Parameter	Value
Porosity, ϵ	0.35	Viscosity of Nitrogen μ [Poise]	1.67×10^{-6}
Tortuosity, k_t	2.5		
Pore Radius, $r[\mu\text{m}]$	0.05	Temperature, T[K]	273
Thickness, L[μm]	1,000	Gas Molecular Weight	28
$\alpha_s(\text{Exp.})=8.3 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$		$\beta_s(\text{Exp.})=1.3 \times 10^{-12} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^2$	
$\alpha_s(\text{Cal.})=9.5 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$		$\beta_s(\text{Cal.})=1.2 \times 10^{-12} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^2$	

데이터들은 본 실험실에서 직접 측정된 값들이다.^{13,14)} Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 점성유동 영향을 표시하는 β_s 의 값은 실험치와 이론치가 거의 일치하고 있는 반면에 Knudsen 유동에 의한 기체투과율 α_s 는 $9.5 \times 10^{-7} \text{ mole/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로서 실험치와 약간의 차이를 보이고 있지만 실험오차를 감안한다면 전체적으로 담체에 대한 기체투과율 모델은 상당히 정확하다고 할 수 있다. 반면에 복합분리막의 투과율 분석에 있어서 코팅층만의 투과율은 담체의 α_s 와 β_s 에 매우 민감하기 때문에¹⁹⁾ 코팅전에 모든 담체의 투과율을 측정하였다.

3.5. 복합분리막의 투과 특성

분리막의 효율은 선택적 투과성(permeability)과 총 투과량에 의하여 평가될 수 있으므로 우선 Fig. 8에서와 같이 복합분리막의 제조방법과 측정압력차에 따른 투과량 변화를 측정하였다. 분리막을 통한 기체투과량은 분리막층의 기공크기, 기공률 및 두께에 의하여 좌우되는데 Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 복합분리막의 투과량은 투과율(Fig. 9)과는 달리 담체에 비해(Fig. 8) 조금밖에 차이가 없다. 1차 코팅한 복합분리막에서의 기체투과량이 2차 코팅이나 가압코팅에 비해 높은 이유는 분리막층이 매우 얇거나 아니면 분리막층에 균열이 존재하여 투과 저항이 적은데 기인된다고 할 수 있는 반면에 2차 코팅 또는 가압코팅시에는 코팅층이 두껍거나 기공코팅이 이루어져 담체내의 기공크기와 기공율이 감소될과 동시에 균열이 존재하지 않기 때문이라고 할 수 있다. 그러나 이들 막의 코팅 표면에 대한 SEM 사진(Fig. 4와 6)에 의하면 균열이 존재하지 않고 있는 것으로 볼 수 있으나 제 3장 3절에서 언급한 바와 같이 막 전체에 대한 균열 존재 유무는 다음 절에서 설명한 투과율 분석에 의해 서만이 가능하다.

Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 1차 침지코팅법으로 제조한 막이 가압코팅법에 의한 경우보다 투과량이 큰 것을 알 수 있는데 이는 가압코팅시에 줄 입자가 담체

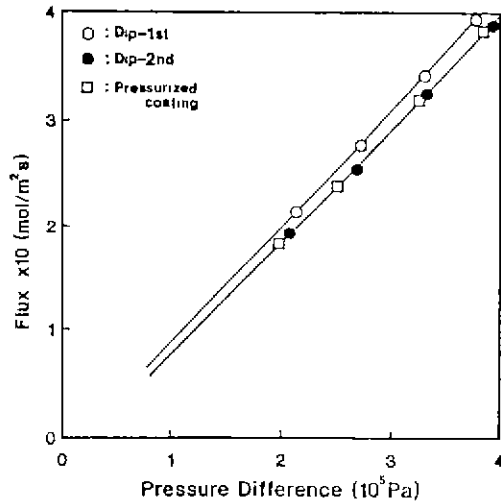


Fig. 8. Nitrogen fluxes of γ -alumina membranes coated by the dip and pressurized coating techniques.

기공내부로 상대적으로 깊이 침투하여 담체 표면위에 코팅층을 형성하기 보다는 담체 기공을 메우는 코팅이 더 우수하기 때문에 기공내부의 기공크기와 기공율을 줄임으로서 투과량이 감소한 것이라고 할 수 있다.

3.6. 복합분리막의 투과율 분석

복합분리막을 통한 기체투과율은 담체와 분리막층(top-layer)에서의 복합적인 기체이동 기구에 의하여 이루어지기 때문에 막내에 균열이 존재하지 않더라도 점성유동과 Knudsen 유동이 동시에 일어나게 되므로 투과율 q 는 $q = \alpha + \beta \cdot P_m$ 에 의하여 Fig. 9와 10에서처럼 평균 측정압력에 따라 직선적으로 증가하게 된다. 그러나 담체에 비하여 분리막층에서의 기체투과 저항성 때문에 복합분리막의 투과율이 낮을 뿐만 아니라 압력 의존성도 낮아지고 있다. 반면에 분리막층에서는 막의 기공크기가 기체의 평균자유행로(mean free path)보다 작을 경우에 기체이동이 Knudsen 유동에 의하여 일어나게 되고 압

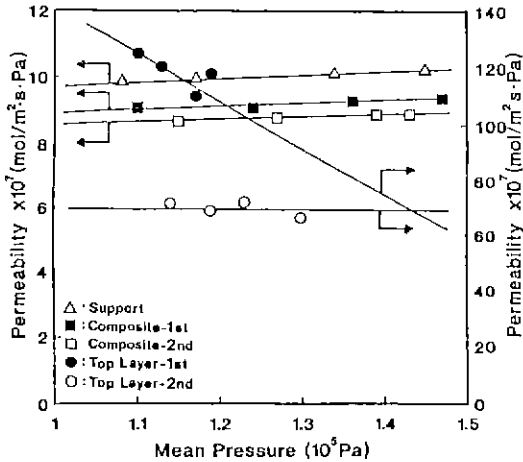


Fig. 9. Nitrogen permeabilities of γ -alumina membranes prepared by the dip coating technique.

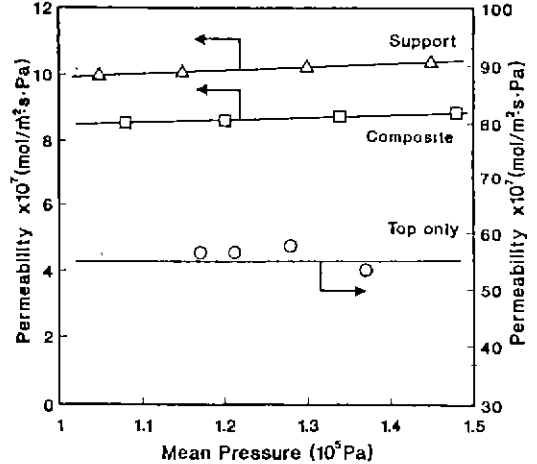


Fig. 10. Nitrogen permeabilities of the coated top-layer for a γ -alumina membrane prepared by the pressurized coating technique.

력에 무관한 투과특성을 갖게 된다¹⁹. 본 실험의 경우 γ -알루미나 막의 기공크기가 2.2 nm (Table 2) 정도로 상온, 1기압하에서의 N_2 기체의 평균자유행로인 64 nm와 비교하면 1/30 정도에 불과하므로 γ -알루미나 분리막층에서의 기체흐름은 완전히 Knudsen 유동에 의해서 지배되기 때문에 막에 균열이 존재하지 않는다면 분리막층을 통한 투과율은 압력에 무관하여야만 한다.

분리막층만을 통한 질소기체 투과율은 막에 대한 투과량 (Fig. 8) 데이터를 이용하여 본 논문의 전편¹⁹에서와 같은 투과율 분석방법으로 계산하였으며 그 결과가 Fig. 9와 10에 주어져 있다. 졸-겔 침지법 (Fig. 9)으로 1차 코팅만 하였을 때에는 기체투과율이 분리막층내의 평균압력의 증가에 따라 감소하고 있는데 이는 막 내부에 미세균열이 존재하고 있음을 말해준다¹⁹. 반면에 2차 코팅을 한 분리막층에서는 투과율이 평균압력에 무관하므로 균열이 없는 막이 형성되고 있음을 알 수 있을 뿐만 아니라 Fig. 8에서의 투과량이 1차 코팅시 2차 코팅이나 가압코팅한 분리막에서보다 높은 이유도 막의 두께가 아주 얇고 동시에 미세균열이 존재하고 있기 때문이다.

Fig. 10의 가압코팅한 복합분리막에서의 기체투과율과 압력 의존성이 1차 침지코팅 분리막 (Fig. 9)에서보다 담체에 비해 더 낮은 값을 갖고 있는 것은 담체기공을 채우는 기공코팅이 이루어짐으로써 담체의 영향이 상대적으로 감소하고 있음을 말해준다. 분리막층에 대한 투과율 역시 Fig. 9의 2차 코팅시와 마찬가지로 압력 의존성이 없으므로 균열이 존재하지 않는다고 할 수 있다.

이상과 같은 분리막층에 대한 기체투과율 분석 결과

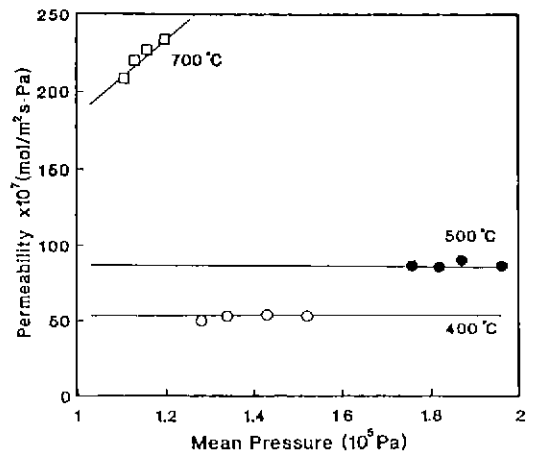


Fig. 11. Nitrogen permeabilities of coated top-layers heat-treated at various temperatures for a membrane prepared by the dip coating technique.

로부터 균열이 없고 재현성이 있는 γ -알루미나 복합분리막을 제조하기 위하여서는 졸-겔 침지코팅인 경우에는 2차 이상의 다층 코팅을 실시해야 하지만 가압코팅인 경우는 단 1회만으로도 만족할만한 결과를 얻을 수 있었다.

3.7. 열처리 온도의 영향

세라믹막을 고온에서 사용할 경우 입자 성장이나 결정구조의 전이에 의하여 기공크기가 커지는 열적 불안정성이 문제되기 때문에 졸-겔 침지법으로 2차 코팅한

분리막에 대하여 열처리 온도에 따른 기체투과율 변화를 측정한 후 γ -알루미나 코팅층의 투과율을 계산한 결과가 Fig. 11에 주어졌다. 열처리 온도가 증가할수록 투과율은 증가하는 반면에 400~500°C까지는 기공크기가 증가하더라도 Knudsen 유동만이 일어나고 있으나 700°C에서는 Fig. 9의 1차 코팅시와는 달리 투과율이 아주 높고 압력에 따라 급격히 상승하는 것으로 봐서 본 논문의 전편¹⁹⁾에서 제시한 모델에 의하면 기공크기가 상당히 증가할 뿐만 아니라 커다란 균열들이 발생하고 있음을 알 수 있다. 또한 열처리 온도가 높아짐에 따라 담체의 기공크기도 커지게 되어²⁰⁾ 900°C에서 열처리한 복합분리막의 투과율이 순수한 담체의 투과율보다 큰 값을 갖는 현상을 볼 수 있었는데 이러한 문제점은 담체를 코팅하기 전에 1000°C 정도에서 전처리함으로써 담체의 열적 안정성을 높일 수 있다. 반면에 분리막층의 고온 안정성은 알루미늄의 입자성장 등을 억제할 수 있는 lanthanum같은 첨가제를 첨가할 수도 있으나²³⁾ 이에 대한 많은 연구가 앞으로 이루어져야 할 것이다.

그러나 본 연구에서 시도한 γ -알루미나 복합분리막은 일반적인 공정온도가 200°C 이하인 산소부화용(oxygen-enrichment) 막으로 사용하기 위한 것이므로 500°C까지는 안정하기 때문에 열적 안정성은 문제되지 않는다고 할 수 있다. 세라믹막을 이용한 산소부화 공정은 Knudsen 유동에 의해서는 거의 같은 속도로 이동하는 질소와 산소를 분리해야 하므로 분리막층을 통한 산소 이동이 화학흡착과 표면확산 기구에 의하여 질소보다 빠른 속도로 일어날 수 있도록 기공벽을 산화물 촉매로 도핑하는 기공표면 개질에 관한 연구가 현재 수행중에 있다.

4. 결 론

Aluminumtri-sec-butoxide를 상온 가수분해시킨 후 비등점에서 끓여 줌으로써 종래의 Yoldas법에 의한 것보다 더 작은 입자의 boehmite 졸을 얻을 수 있었으며 질산/알루미늄 몰비(0.07~1.0)에 따라 졸 입자크기는 5 nm 이하까지도 조절이 가능하였다. 복합분리막 코팅에 최적인 산/알루미늄 몰비가 0.07인 코팅용 졸은 입자크기가 약 45 nm 정도로서 매우 안정하여 재현성있는 코팅을 할 수 있었다.

튜브형 다공성 α -알루미나 담체에 졸-겔 침지법과 가압코팅법으로 boehmite 졸을 코팅한 후 500°C에서 열처리하여 γ -알루미나 복합분리막을 제조하였으며 분리막(top-layer)층의 기공크기는 2.2 nm 정도이었다. 복합막

전체에 대한 균열 유무는 분리막층을 통한 N_2 기체 투과율의 평균압력에 대한 의존성으로부터 평가할 수 있었으며 2차에 걸친 침지코팅 경우와 200 kPa 압력으로 10분간 가압코팅하였을 때 균열이 없고 재현성있는 복합분리막을 제조할 수 있었다.

균열이 없는 분리막층의 Knudsen 유동에 의한 상온에서의 N_2 기체투과율은 2차 침지코팅과 가압코팅인 경우에 각각 70×10^{-7} mole/m²·s·Pa와 55×10^{-7} mole/m²·s·Pa 정도이었다. 분리막층은 500°C까지 열처리하였을 때에는 열적으로 안정하여 Knudsen 유동만이 일어나지만 700°C 이상에서는 기공크기가 커짐과 동시에 미세균열이 발생하여 점성유동의 영향이 증가하는 열적 불안정성을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 한국과학재단 특정기초연구비(과제번호: 92-23-00-11)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. R.J.R. Uhlhorn, M.H.B.J. Huis In't Veld, K. Keizer, and A.J. Burggraaf, "Synthesis of Ceramic Membranes, Part I Synthesis of Non-supported and Supported γ -Alumina Membranes without Defects," *J. Mater. Sci.*, **27**, 527-537 (1992).
2. K.K. Chan and A.M. Brownstein, "Ceramic Membranes-Growth Prospects and Opportunities," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**(4), 703-707 (1991).
3. B.Z. Egan, "Using Inorganic Membranes to Separate Gases: R&D Status Review," Internal Report ORNL/TM-11345, Oak Ridge National Laboratory (1989).
4. D.E. Fain, "Gas Separation Processes: Technology/Business Review," Presented at the 1988 Sixth Annual Membrane Technology/Planning Conference, Cambridge, Massachusetts (1988).
5. S.H. Hyun and Y.M. Choi, "Characteristics of Alumina-Supported TiO_2 Composite Ultrafiltration Membranes Prepared by the Sol-Gel Method," *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(2), 107-118 (1992).
6. W.A. Zeltner and M.A. Anderson, "Chemical Control over Ceramic Membrane Processing: Promises, Problems and Prospects," Proceedings of the First International Conference on Inorganic Membranes, pp 213-225, Montpellier, France (1990).
7. R.J.R. Uhlhorn, M.H.B.J. Huis In't Veld, K. Keizer, and A.J. Burggraaf, "High Permselectivities of Micro-

- porous Silica-modified γ -Alumina Membranes," *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 1135-1138 (1989).
8. A.F.M. Leenaars, K. Keizer, and A.J. Burggraaf, "The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultra-fine Pores, Part I. Microstructural Investigation on Non-Supported Membranes," *J. Mater. Sci.*, **19**, 1077-1088 (1984).
 9. H.P. Hsieh, R.R. Bhave, and H.L. Fleming, "Microporous Alumina Membranes," *J. Memb. Sci.*, **39**, 221-241 (1988).
 10. L.C. Klein and N. Giszpenc, "Sol-Gel Processing for Gas Separation Membranes," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69**(11), 1821-1830 (1990).
 11. R.J.R. Uhlhorn, K. Keizer, and A.J. Burggraaf, "Gas and Surface Diffusion in Modified γ -Alumina Systems," *J. Memb. Sci.*, **48**, 225-241 (1989).
 12. K. Keizer, R.J.R. Uhlhorn, R.J. Van Vuren, and A.J. Burggraaf, "Gas Separation Mechanisms in Microporous Modified γ -Alumina Membranes," *J. Memb. Sci.*, **39**, 285-300 (1988).
 13. S.H. Hyun, M.A. Anderson, and S.P. Yoon, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation. I. Coating Characteristics of Nanoparticulate SiO_2 Sols," *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(6), 496-504 (1992).
 14. S.H. Hyun, J.S. Park, and S.Y. Choi, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation. II. Preparation and Coating Characteristics of Nanoparticulate TiO_2 Sols," *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(9), 739-749 (1992).
 15. S.H. Hyun, S.P. Yoon, and J.H. Kim, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation. V. Synthesis of Nanoparticulate Membranes by the Pressurized Sol-Gel Coating Technique," *J. Korean Ceram. Soc.* (submitted), (1992).
 16. B.E. Yoldas, Alumina Sol Preparation from Alkoxides," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**(3), 289-290 (1975).
 17. D.J. Walbridge, Solid/Liquid Dispersions, Ed. by Th. F. Tadros, pp. 17-58, Academic Press, London (1987).
 18. G. Sheng, L. Chu, W.A. Zeltner, and M.A. Anderson, "Nanoparticulate Alumina, Silica and Aluminosilicate Membranes," Personal Communication (1991).
 19. S.H. Hyun, S.P. Yoon, and B.S. Kang, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation. III. Examination of Membrane Characteristics by the Gas Permeation Model," *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(11), 905-911 (1992).
 20. A.F.M. Leenaars and A.J. Burggraaf, "The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultrafine Pores, Part II. The Formation of Supported Membranes," *J. Colloid Inter. Sci.*, **105**(1), 27-40 (1985).
 21. C.J. Brinker and G.w. Scherer, Sol-Gel Science; The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, New York (1990).
 22. J.S. Reed, Introduction to the Principles of Ceramic Processing, pp. 24-25, John Wiley & Sons, New York (1988).
 23. Y.S. Lin and A.J. Burggraaf, "Preparation and Characterization of High-Temperature Thermally Stable Alumina Composite Membrane," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1), 219-224 (1989).