

양극산화에 의한 다공성 알루미나 막의 기체투과 특성

함 영 민
단국대학교 공과대학 화학공학과

Gas Permeation Characteristics of Porous Alumina Membrane Prepared by Anodic Oxidation

Yeong-Min Hahm
Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul, Korea

Abstracts

For investigation into gas permeation characteristics, the porous alumina membrane with asymmetrical structure, having upper layer with 10 nanometer under of pore diameter and lower layer with 36 nanometer of pore diameter, was prepared by anodic oxidation using DC power supply of constant current mode in an aqueous solution of sulfuric acid. The aluminium plate was pre-treated with thermal oxidation, chemical polishing and electrochemical polishing before anodic oxidation. Because the pore size depended upon the electrolyte, electrolyte concentration, temperature, current density, and so on, the the membranes were prepared by controlling the current density, as a very low current density for upper layer of membrane and a high current density for lower layer of membrane. By control of current quantity, the thicknesses of upper layer of membranes were about 6 μm and the total thicknesses of membranes were about 80~90 μm . We found that the mechanism of gas permeation depended on model of the Knudsen flow for the membrane prepared at each condition.

Key word : porous alumina membrane, anodic oxidation, gas permeation, Knudsen flow

I. 서 론

막분리 공정은 증류, 흡착 및 추출과 같은 종래의 분리공정에 비해 에너지 소모가 적고 분리공정이 간단하면서 높은 분리 효율을 얻을 수 있는 장점을 지니고 있다. 따라서 막분리 공정은 농축질소 및 농축산소의 제조, 촉매 기상반응 및 분리, 수소 생산 및 포집, 배기가스의 정화 그리고 기타

가스의 분리 및 정제 공정에 이르기까지 광범위하게 응용될 수 있다^{1,2)}. 그 중 공기의 산소·질소 분리에 있어서 산소부화를 목적으로 공기를 분리하여 부산물로 질소를 제조하여 왔으나, 최근에는 질소탱크에 의한 질소의 공급보다는 사용 현장에서 소형 질소발생장치를 사용하는 편리성에 기인하여, 선박에서 방폭용 불활성가스(inert gas), 급속의 무산화 처리나 산질화 공정 및 식품의 장기

간 보존을 위한 가스치환 포장용, 청가물의 신선도 유지를 위한 CA저장법(controlled atmosphere storage) 등 산업 전반에 걸쳐 질소부화 공정에서 막분리장치의 활용범위가 확대되고 있다¹⁾.

기계적, 열적, 화학적, 생화학적 안정성, 긴 사용 수명 및 세척과 재생의 용이함 등의 장점을 가지고 있는 무기막의 제조에는 주로 소결법(sintering), 졸-겔 코팅법(sol-gel coating), 압출법(extrusion) 및 캐스팅법(casting), 동적 침적법(dynamic deposition), 양극산화법 등이 사용되어져 왔다¹⁾. 특히 양극산화법의 경우 전해질의 농도와 양극산화 조건에 의하여 세공직경(pore diameter)과 막의 두께를 쉽게 조절할 수 있으며, 처리방법이 간단하여 공업적으로 그 응용범위가 확대되고 있다³⁻⁸⁾.

현재까지 양극산화에 의해 제조된 알루미늄 막의 세공직경은 대략 20~200 nm의 범위이며, 수 nanometer의 세공직경을 갖는 막은 보고된 바 없다. 한편, 정전류법에 의한 양극산화에 의해 형성되는 세공직경은 전해질의 종류 및 농도, 온도, 전류밀도 등에 의해 조절할 수 있다⁴⁾. 상부층은 전류밀도를 아주 낮게 유지하면 제조가 가능하지만, 막의 두께는 전기량에 의해 막의 두께가 결정되는데, 낮은 전류밀도에서는 기계적 강도를 유지할 수 있는 막의 두께로 제조되기 위하여 많은 반응시간이 요구되며, 또 긴 반응시간 동안 용해성이 있는 황산 등의 전해질에 노출되어 막에 화학용해 작용이 발생하여 한계두께에 빨리 도달한다⁴⁾.

따라서 본 연구에서는 기체분리에 활용 가능한 막의 제조를 위해 직류에 의한 양극산화를 통한 표면이 세공직경이 수 나노 크기인 다공성 알루미늄 막을 제조하는데 있어서, 반응시간을 줄이고 기계적 강도를 유지할 수 있는 막의 두께를 갖는 다공성 알루미늄 막의 제조를 위해 전류밀도를 아주 낮게 유지하여 일정 전기량을 가한 후, 전류밀도를 높여 양극산화반응을 행하여 상부층과 하부층으로 이루어진 이중기하구조의 막을 제조하였으며, 이렇게 제조된 다공성 알루미늄 막을 이용하여 기체투과 실험을 행하여 그 특성을 관찰하였다.

II. 실험

1. 다공성 알루미늄 막의 제조

양극산화를 위한 시료는 시판용 99.8% 순알루미늄(1080)판을 55×75 mm(두께 0.6 mm)크기로 절단하여 사용하였으며, 초순수 제조장치(Elga Stat Co., UHQ II)에 의해 제조된 초순수를 사용하여 전해질 수용액을 제조하거나 시료를 세척하였으며, 각종 산은 덕산 또는 Junsei제 특급시약을 사용하였다.

양극산화에 앞서 시료 표면의 불순물 제거를 위하여 아세톤으로 닦은 후 초순수로 세척하였다. 보다 좋은 세공을 얻기 위하여 전처리 과정으로서 580 °C에서 15분간 열산화를 실시하고 시료 자체가 가지고 있는 표면의 거칠기와 자연 산화 피막의 제거를 위하여 3.5 vol% H₃PO₄에 45 g/L의 CrO₃을 첨가한 용액 중에서 80 °C로 10분간 화학연마를 실시한 후 H₃PO₄:H₂SO₄:H₂O (7:2:1) 용액에 35 g/L의 CrO₃을 첨가한 용액에서 41 °C로 유지하면서 0.287 A/cm²의 전류밀도로 10분간 전해연마를 하여 거울상의 매끄러운 표면을 갖는 시료를 만들었다. 전처리 과정이 끝난 후 기체분리용 다공성 막을 제조하고자 시료의 한쪽 면을 원형의 형태로 양극산화시키기 위하여 실리콘(silicone)으로 시료의 반응면만을 남기고 봉합(sealing)한 후 정전류 방식에 의하여 양극산화를 실시하였다. 양극산화반응에 사용한 전해질은 10 wt% 황산을 사용하였으며, 반응온도는 0 °C로 유지하였다. 반응기 내의 온도를 균일하게 유지시키기 위해 저온순환수조를 이용하여 이중관반응기에 에탄올 수용액을 순환시키고, 양극산화반응시 동반되는 열을 효과적으로 제거하고자 자석교반기(magnetic stirrer)를 이용하여 교반하였으며, 상대 전극으로 티타늄을 사용하고 전극간의 거리는 5 cm로 양극산화반응을 실시하였다. 수 나노 크기의 세공을 갖는 상부층과 수십 나노 크기의 세공을 갖는 하부층으로 이루어진 이중기하구조의 비대칭형 다공성 알루미늄 막을 제조하기 위한 실험조건은 Table 1에 제시된 바와 같이 전류밀도 0.5, 1.0 mA/cm²에서 10.8 C/cm²의 전기량으로 양극산화 후, 전류밀도를 30 mA/cm²로 높여 108 C/cm²의 전기량을

Table 1. Experimental condition for preparation of porous alumina membrane

Electrolyte	Temp. [°C]	Current Density [mA/cm ²]		Cumulative Charge Density [C/cm ²]	
		Low	High	Low	High
10wt% H ₂ SO ₄	0	0.5~1.0	30	10.8	108

가하여 양극산화를 행하였다.

양극산화를 마친 시편으로부터 알루미나 막을 분리하고자 0.1M CuCl₂에 20 wt% HCl을 첨가한 용액에 넣고 에칭(etching)하여 알루미늄 기판을 용해시킨 후, 5 vol% H₃PO₄ 수용액을 이용하여 양극산화반응 초기에 형성되어 막 뒷면에 존재하는 장벽층을 용해시켜 다공성 알루미나 막만을 얻었다. 이렇게 제조된 다공성 알루미나 막을 이용하여 기체투과 실험을 행하여 그 특성을 살펴보았다.

2. 기체 투과 실험

기체투과실험을 위한 실험장치는 Fig. 1.과 같다. 기체는 산소, 질소, 아르곤, 수소 등을 사용하여 가압법으로 투과 실험을 행하였다. 기체는 실린더로부터 압력과 온도가 조절되어 유입되며, 밸브와 압력 게이지를 통해 일정압력으로 유지하였다. 고압부로부터 유입된 기체는 투과셀 속의 막을 투과하여 상압상태의 투과부로 나오며, 투과된

기체의 양은 비눗방울 유량계(bubble flowmeter)를 이용하여 측정하였다. 투과셀은 막의 하단부에 다공성 지지판을 설치하고, O-ring을 부착하여 기체 유출을 방지하였다. 투과실험조건은 5 cm²의 유효 셀면적, 0.25~2.0 kg/cm²의 압력차, 25 °C의 온도이며, 투과기체의 측정은 정상상태에 도달하도록 충분한 시간이 경과한 후에 수행하였다.

본 연구에서 기체투과실험에 따른 투과도(P, permeability)는,

$$P = \frac{V \cdot l}{A \cdot t \cdot \Delta P}$$

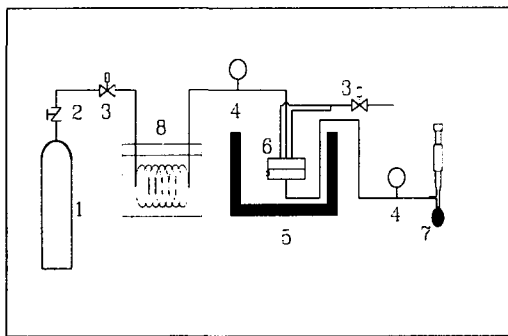
로 계산되었고, 여기서 P는 투과도[Barrer, 10⁶ × cm³-cm/cm²-s-cmHg, STP], V는 투과부피[cm³, STP], l은 막의 두께[cm], A는 투과 면적[cm²], ΔP는 막 사이의 압력차[cmHg]이며, 선택도(S_{AB}, Selectivity)는 각 기체의 투과도 비, 즉,

$$S_{AB} = \frac{P_A}{P_B}$$

에 의해 계산되었다.

3. 기기 분석

제조된 알루미나 막의 세공직경과 막의 두께 및 기하 구조를 살펴보기 위해 주사 전자 현미경(SEM, JEOL Co., JSM-5800)을 이용하여 촬영 후 사진을 관찰하였다. 또한, 막 상부층의 세공직경과 분포를 확인하고자 입도분포 측정장치(Micromeritics Co., ASAP 2010)를 사용하여 BET법으로 측정하였으며, 이 때 시료는 120 °C로 유지되는 건조기(dry oven)에서 24 시간 건조 후 0.2g 정도를 평량하여 시험관(sample tube)에 넣고 350 °C까지 유지시키면서 압력이 10 μmHg 이하에서 탈기(degassing)를 완료하였으며 시험관을 분석부(analysis port)로 옮겨 760 mmHg 상태에서 질소기



- 1. Gas Cylinder 2. Regulator 3. Valve
- 4. Pressure Gauge 5. Water Bath
- 6. Permeation Cell 7. Bubble Flow Meter
- 8. Gas Temperature Setting Apparatus

Fig. 1. Experimental apparatus for gas permeation.

체(N₂)의 흡·탈착에 의한 흡착등온선을 얻었다. BJH법에 의해 탈착 과정에서 세공직경을 얻었다.

III. 결과 및 고찰

1. 다공성 알루미늄 막의 제조

알루미늄의 양극산화법에 의한 다공성 알루미늄 막의 제조에서 10 wt% H₂SO₄ 전해질, 반응온도 0 °C의 조건으로 전류밀도를 각각 0.5, 1.0 mA/cm²에서 10.8 C/cm²의 전기량을 가하여 상부층을 제조한 후, 전해액의 용해작용으로 인한 상부층에 발달한 수 나노 크기인 세공의 손상을 막기 위해 제조시간을 단축시키며, 투과막의 선속(flux)을 높이고자 하부층에 세공이 비교적 큰 다공성 막을 제조할 목적으로 전류밀도를 30 mA/cm²로 높이고 전기량 108 C/cm²을 가하여 세공성 막을 제조하여 이중 기하구조를 가지는 다공성 알루미늄 막을 얻었다. 각 조건에서 제조된 다공성 알루미늄 막의 세공직경의 크기와 분포를 확인 하고자 SEM 사진을 분석한 결과 전류밀도 0.5 mA/cm²의 조건에서 제조한 다공성 알루미늄 막의 상부층에 존재하는 세공직경이 매우 작아 정확하게 측정하기 어려워 BET 분석을 병행하였다. BET 분석 결과 중 BJH법에 의한 탈착과정에서 얻어진 세공직경의 분포를 Fig. 2.에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 전류밀도 0.5 mA/cm²에서 제조된 막의 상부층 세공직경은 약 3 nm 이고 전류밀도 1.0 mA/cm²에서 제조된 상부층 세공직경은 약 9 nm의 세공을 가지고 있었으며, 30 mA/cm²의 동일한 전류밀도로 제조된 하부층의 세공직경은 약 35~40 nm 정도임을 확인할 수 있었다. 이는 제조된 다공성막의 앞·뒷면을 SEM으로 촬영하여 세공직경을 확인한 바 동일한 결과를 얻었다. 또한, 전류밀도가 증가함에 따라 제조된 상부층의 세공직경이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 양극산화시 전류밀도가 증가함에 따라 이온 전도 효과가 증가하고 전해전압이 상승하여 전해액의 활성 증가로 용해력이 증가하여 세공을 크게 형성하기 때문이다. 전류밀도에 따라 수 나노 범위의 세공직경을 갖는 다공성 알루미늄 막을 제조할 수

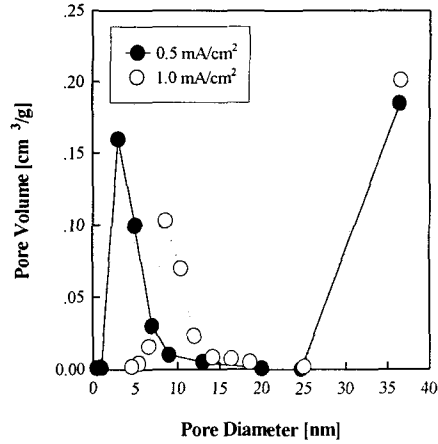


Fig. 2. Pore distribution of porous alumina membrane.

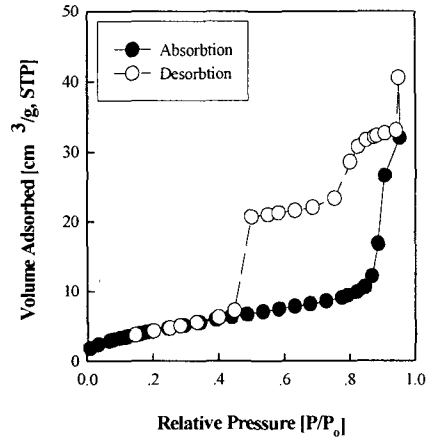


Fig. 3. BET isotherm of porous alumina membrane. [current density = 1.0 mA/cm²]

있었다.

Fig. 3.은 전류밀도 1.0 mA/cm²에서 제조된 막의 BET 흡·탈착등온선을 나타낸 그림으로, BET 흡·탈착등온선의 이력곡선(hysteresis loop)의 형태로부터 세공은 두 종류의 서로 다른 크기의 세공직경을 갖는 원통형 구조로 bimodal micropore 구조를 가지고 있음을 알 수 있다⁹⁾. 이는 Fig. 2.에서 확인한 결과와 일치하고 있다.

한편, 0.5 mA/cm²의 전류밀도로 10.8 C/cm²의 전기량으로 양극산화시킨 후, 전류밀도를 30 mA/cm²로 증가시켜 양극산화하여 제조한 다공성 알

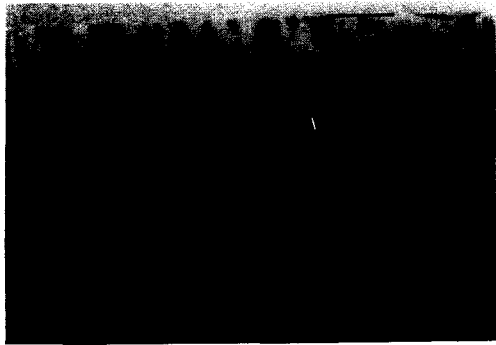


Fig. 4. SEM photographs of cross-section of porous alumina membrane. [current density = 0.5 mA/cm²]

루미나 막 단면의 상부층을 SEM으로 촬영한 사진을 Fig. 4. 에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 제조된 막은 직선적인 원통형 세공이 발달해 있음을 알 수 있으며, 세공직경의 크기가 다른 상부층과 하부층으로 이루어진 이중기하부조의 비대칭형 막임을 확인할 수 있다. 이는 앞서 BET 분석과 일치하는 결과이다.

양극산화에 의해 제조된 다공성 알루미나 막의 SEM 및 BET 분석을 통해 얻은 결과를 Table 2. 에 나타내었다. Table 에서 보는바와 같이 0.5와 1.0 mA/cm² 의 전류밀도에서 제조된 막의 상부층은 세공직경 3~10 nm 범위이었고 두께는 약 6 μm 내외로 큰 차이가 없었다. 또한 상부층과 하부층을 합한 막의 총 두께는 80~90 μm 로 제조가 가능하였다. 또한 양극산화시 전류밀도를 조절하여 수나노의 세공직경을 갖는 다공성 막과 선속의 개선을 위한 비대칭형 막의 제조가 가능하였다.

Table 2. Pore Diameter and Thickness of Porous Alumina Membrane Prepared by Anodic Oxidation

Current Density [mA/cm ²]		0.5	1.0
Pore Diameter of Upper Layer [nm]		3	9
Thickness[μm]	Upper Layer	6.1	6.1
	Total	82.3	87.9

2. 기체 투과 특성

본 연구에서 제조된 다공성 알루미나 막의 기체투과 실험은 25 ℃ 에서 산소, 질소, 아르곤, 수소 등을 이용하여 투과부가 상압으로 유지되는 가압법에 의해 행하였으며, 그 결과는 Fig. 5~7 에 나타내었다.

Fig. 5. 는 전류밀도 1.0 mA/cm² 에서 제조된 다공성 막의 기체투과 실험 결과이며, 0.5 mA/cm² 에서 제조된 막도 거의 유사한 결과를 얻었다. Fig. 6. 은 투과도를 압력차에 따라 도시한 것으로 실험에 적용된 압력차 범위내에서 제조된 막의 투과도는 압력차에 거의 영향을 받지 않고 있음을 볼 수 있다. 이는 본 연구에서 제조된 다공성 알루미나 막을 통한 기체투과 기구가 Knudsen 흐름을 따르고 있음을 반영하고 있다. 이러한 경향성은 전류밀도 0.5 mA/cm² 로 제조된 다공성 알루미나 막의 투과도 실험에서도 나타나고 있다.

Fig. 6. 은 양극산화에 의해 제조된 다공성 알루미나 막의 기체투과 실험에서 1/√M 에 따른 투과도를 나타낸 것으로 직선을 이루고 있는데, 이는 투과도가 1/√M 에 비례하는 Knudsen 흐름을 잘 따르고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 그림에 도시한 것에서 막을 제조하는 초기 전류밀도에 따라 확연히 구분되는 것을 볼 수 있는데, 이는 전류밀도에 비례하여 세공직경이 커진 것에 기인하는 당연한 결과이다.

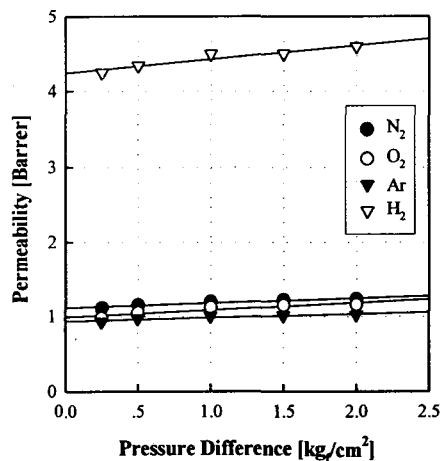


Fig. 5. Permeability for porous alumina membrane. [current density = 1.0 mA/cm²]

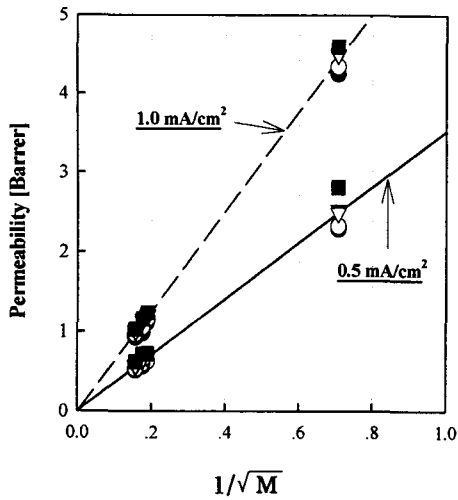


Fig. 6. Permeability against $1/\sqrt{M}$ with various pressure and current density.

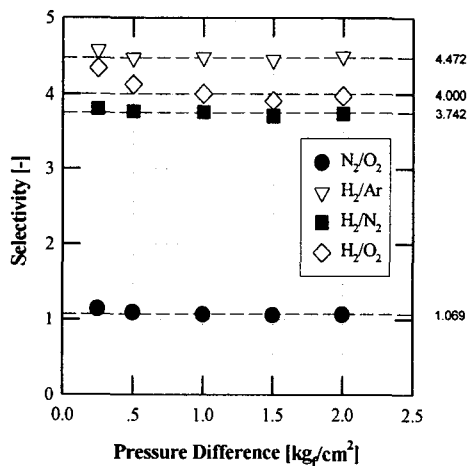


Fig. 7. Selectivity for porous alumina membrane. [current density = 1.0 mA/cm^2]

Fig. 7.은 1.0 mA/cm^2 의 전류밀도로 제조된 다공성 알루미나 막의 기체투과 실험에서 얻은 선택도와 분자량의 제곱근의 비로써 계산되어지는 Knudsen 이론선택도를 함께 도시하여 비교한 것이다. 그 결과 Knudsen 이론선택도에 근접한 결과를 얻었다. 또한, 전류밀도 0.5 mA/cm^2 에서 제조한 다공성 알루미나 막에서의 선택도도 동일한 경향성을 보이고 있다.

이상의 기체투과 실험 결과로부터 다공성 알루미나 막의 기체투과 기구는 Knudsen flow를 잘 따르며, 제조된 막은 질소농축, 수소회수 등의 기체분리에 활용 가능할 것으로 사료된다.

IV. 결 론

양극산화에 의해 다공성 알루미나 막을 제조하여 기체투과 특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

황산전해질 하에서 양극산화 시 전류밀도를 1.0 mA/cm^2 이하로 낮게 유지하여 수 나노 크기의 세공직경을 갖는 다공성 알루미나 막의 제조가 가능하였으며, 양극산화에 의해 제조된 다공성 알루미나 막의 세공직경의 크기는 전류밀도가 증가함에 따라 크게 형성하였다. 또한 양극산화 반응 중 전류밀도를 조절함으로써 서로 다른 세공 크기를 갖는 상부층과 하부층의 연속된 이중 기하구조의 비대칭형 다공성 알루미나 막을 제조할 수 있었다. 한편, 이렇게 제조된 비대칭형의 다공성알루미나 막의 기체투과 실험 결과 기체투과 기구는 Knudsen 흐름을 따르고 있는 것을 알 수 있었으며, 선택도는 Knudsen의 이론선택도에 근접한 결과를 얻었다.

이상의 결론으로부터 이들 막은 Knudsen 투과 선택도가 요구되는 질소농축, 수소회수 등의 기체분리에 활용 가능할 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 단국대학교 대학연구비의 지원에 의하여 수행된 연구결과이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 한국막학회 : 막분리, 1996.
2. S. T. Hwang, K. Kammermeyer : Membranes in Separation, 1984.
3. N. Itoh, K. Kato, T. Tsuji, M. Hongo : J. Membrane Sci., 117, 189, 1996.

4. C. W. Lee, Y. H. Jang, Y. M. Hahm, HWAHAK KONGHAK, 36(5), 1998.
5. Y. Kobayashi, K. Iwasaki, T. Kyodani, A. Tomita : J. Materials Sci., 31, 6185, 1996.
6. K. Itaya, S. Sugawara, K. Arai, S. Saito : J. Chem. Eng. Jpn., 17, 514, 1984.
7. S. K. Dalvie, R. E. Baltus : J. Membrane Sci., 71, 247, 1992.
8. A. W. Smith : J. Electrochem. Sci., 120, 1068, 1973.
9. T. Allen : Particle Size Measurement, 4th Ed., 629, 1990.