

## 실리카-지르코니아 분리막 성능에 대한 다공성 지지체와 중간층의 영향

이 혜 련 · 서 봉 국<sup>†</sup>

한국화학연구원, 그린정밀화학연구센터  
(2015년 1월 12일 접수, 2015년 2월 1일 수정, 2015년 2월 3일 채택)

### The Effect of Porous Support and Intermediate Layer on the Silica-zirconia Membranes for Gas Permeation Performance

Hye Ryeon Lee and Bongkuk Seo<sup>†</sup>

R&D Center for Green Fine Chemicals, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), 895-4 Yugok-dong, Jung-gu, Ulsan 681-802 Korea

(Received January 12, 2015, Revised February 1, 2015, Accepted February 3, 2015)

**요약:** 본 연구에서는 기공의 크기가 큰 다공성 지지체를 3~4  $\mu\text{m}$ , 150 nm의 크기를 갖는  $\alpha$ -알루미나 입자를 물과 실리카-지르코니아 용액에 각각 분산시키는 방법으로 표면 개질을 하였다. 3~4  $\mu\text{m}$  크기의 알루미나 입자가 분산된 용액을 이용하여 금속 지지체 및 알루미나 지지체에 코팅하였을 때, 코팅횟수가 증가할수록 지지체의 표면의 큰 기공이 감소하였고, 여기에 150 nm 크기의 알루미나 입자가 분산된 용액으로 추가 코팅을 하면 작은 크기의 알루미나 입자가 기공 사이사이에 들어가면서 지지체를 좀 더 매끄럽게 개질하는 역할을 하는 것을 확인하였다. 특히 실리카-지르코니아 용액을 분산매로 하여 표면 개질을 한 경우, 알루미나 입자가 실리카-지르코니아 층에 촘촘하게 박힌 모양으로 고정되어 지지체 개질에 효과적임을 확인하였다. 이러한 방법으로 제조된 실리카-지르코니아 분리막의 기체투과도는 상온에서 각각  $1.8 - 8.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ,  $3.3 - 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 이며 수소/질소 선택도는 Knudsen 분포를 보였다. 표면 개질된 지지체에 다양한 분리층을 형성하는 방법으로 무기 분리막 응용에 이용할 수 있을 것으로 예상된다.

**Abstract:** In this study, porous metal (O.D. = 10 mm, length = 10 mm, 316 L SUS, Mott Corp.) and  $\alpha$ -alumina tube (O.D. = 10 mm, length = 50 mm, Pall, German) support was modified with suspension sols, which were consisted of 3~4  $\mu\text{m}$  and 150 nm size of  $\alpha$ -alumina particle in the water or silica-zirconia colloidal sol. The porous support was fabricated by dip coating method for 5 seconds with suspension of alumina particles. After drying at 100°C for 1 h, it was calcined at 550°C for 30 min. It was repeated several times in order to decrease big pore on support. The surface roughness and largest pore size on the porous support was decreased by increasing coating times with 3~4  $\mu\text{m}$  size of  $\alpha$ -alumina particle and alumina coating with 150 nm size of  $\alpha$ -alumina particle served as further smoothening the surface and decreasing the pore size of the substrate. And the silica-zirconia membranes were successfully prepared on the modified porous metal and  $\alpha$ -alumina supports, and showed hydrogen permeance in the range of  $1.8 - 8.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  and  $3.3 - 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , respectively.

**Keywords:** support modification, pinhole-free surface, silica-zirconia, inorganic membrane

#### 1. 서 론

일반적으로 무기 분리막은 다공성  $\text{Al}_2\text{O}_3$  세라믹 지지체에 중간층과 분리층을 적층하여 수소 기체 분리,

투과증발법에 의한 액체 분리 등에 이용이 되고 있다 [1-5]. 그러나 다공성 세라믹 지지체는 높은 생산비와 가공의 난점, 낮은 열충격 저항에 따른 내구성 문제가 야기되고 있으며 분리막의 코팅층으로 Pd, Cu, Ni, Ag가 쓰이는 경우에는 접착력이 매우 약해 지지체와 코팅

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: bksea@kRICT.re.kr)

층이 분리되는 현상 등의 문제점 또한 있기 때문에 다공성 금속 지지체(Porous stainless steel, PSS)에 관한 관심이 높아지고 있다. PSS 지지체는 우수한 기계적 강도, 고온에서의 조작성, 모듈화가 쉬운 장점을 가지고 있다[6]. 다공성 금속 지지체로는 현재 SUS316이 표면 평균 기공 크기에 따라 여러 가지 용도로 다양하게 상용되어 있다. 그러나 다공성 세라믹 지지체에 비하여 평균 기공이 크기 때문에 핀홀이나 크랙 없이 박막의 분리층을 직접 코팅하는 것에 대한 어려움이 있다. 특히 다공성 금속 지지체를 많이 사용하고 있는 팔라듐 분리막에서는 팔라듐 층이 얇을수록 수소 투과도가 높기 때문에 박막을 코팅할 필요가 있다. 이러한 얇은 팔라듐 분리층 형성을 위해 분리층과 지지체 사이에 중간층을 코팅하는 방법으로 문제점을 해결하는 방법이 많이 연구가 되고 있으며 다공성 금속 지지체에 존재하는 수  $\mu\text{m}$ 의 큰 기공들을 매립하기 위하여 PSS 지지체에서 중간층으로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ 와 같은 무기 입자가 일반적으로 사용이 되고 있다[6-11].

P. Pinacci 그룹[8]은 팔라듐 분리막을 표면 개질한 다공성 지지체에 코팅하여 그 특성을 평가하였다. 실험에 사용된 다공성 지지체는 직경 10 mm의 316 L 튜브이며 2~5  $\mu\text{m}$ 의 평균 기공을 가지며  $R_y$ 가 30  $\mu\text{m}$  이상의 표면의 거칠기가 상당한 것을 사용하였다. 다공성 지지체는 우선 아세톤에 담궈서 초음파 세척기를 이용하여 불순물을 제거하였고 이를 희석한 염산 용액, 증류수를 이용하여 2차 세척한 후 건조하여 준비하였다. Alfa Aesar사에서 나온 50 nm 크기의 Colloidal dispersion에 바인더 역할을 할 polyvinyl alcohol을 0.2 wt%의 농도로 첨가한 용액과 실험실에서 합성한 colloidal dispersion 등 2가지 용액을 준비하여 지지체를 5초간 dipping한 후 실온 및 75°C 오븐에서 건조하여 용매를 제거한 후 이를 500°C에서 6시간 소결하였다. 이렇게 표면 개질된 다공성 금속 지지체를 팔라듐 층을 코팅하여 최종적으로 팔라듐 분리막을 제조하였다. 표면 개질한 금속 지지체는 SEM과 EDS 등을 이용하여 분석한 결과 1차 2차로 코팅한 gamma-alumina 층은 전체 5  $\mu\text{m}$  이하로 코팅되었음을 확인하였으며 1차 2차 코팅 용액의 점도를 조절하여 표면 개질한 경우를 비교한 연구도 수행하였는데[9] 용액의 점도가 높으면 소결과정에서 크랙이 형성이 되기 때문에 코팅 용액의 점도는 10 mPa·s 정도를 이용하였다. 점도가 높은 상태에서 표면을 개질을 하면 전체적으로 두꺼워지고 이에 따라 기체투

과도가 감소하기 때문에 점도를 조절하여 지지체를 개질한 후 팔라듐 층을 코팅할 필요가 있다.

A. Li[10] 등은 2가지 종류의 알루미늄 입자를 물에 분산시켜 지지체에 코팅하는 방법으로 PSS 지지체의 표면 기공을 조절하였다. 알루미늄 입자를 분산시키기 전에 골목이 심한 지지체를 사포로 1분 정도 문지르고 강산으로 지지체의 표면을 에칭한 후 이를 세척, 건조하여 지지체를 준비하고 여기에 2.5  $\mu\text{m}$ 와 0.3  $\mu\text{m}$  알루미늄 입자를 순차적으로 코팅하여 1  $\mu\text{m}$  이하의 기공을 갖는 지지체를 준비할 수 있다. 각각의 단계별로 준비된 지지체의 수소 투과도를 비교하면 산으로 에칭한 지지체의 기체투과도가 가장 높았으며 지지체, 1차 코팅한 지지체, 2차 코팅한 지지체의 순으로 기체투과도가 감소하였는데 이는 알루미늄 입자가 지지체에 코팅이 되면서 유효 면적이 감소함에 따른 결과로 보이며 1차, 2차 코팅 후의 기체투과도에 큰 차이가 없는 것은 표면 개질한 지지체가 침밀한 구조보다는 다공성의 성질을 여전히 유지하고 있기 때문으로 보인다.

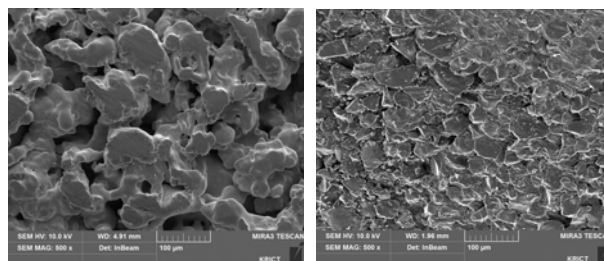
Z. Li[11] 등은 polyvinyl alcohol, polyethylene glycol, methylcellulose를 바인더로 사용하여  $\gamma$ -alumina 용액을 1200°C 고온에서 소결하여  $\alpha$ 상으로 상변이 하는 방식으로 중간층을 다공성 금속 지지체에 코팅하고 그 위에  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  등의 분리층을 코팅하였다.  $\gamma$ -alumina의 경우 1200°C에서 소결할 경우 거의  $\alpha$ 상으로 상변이를 하여 다공성의  $\alpha$ -알루미늄 결정이 지지체 위에 존재하게 되는데 이는 X선 회절분석을 통해 확인한 결과이다. 실험에서 사용한 지지체의 기공은 1  $\mu\text{m}$  이상이며  $\alpha$ -알루미늄 결정이 코팅된 지지체는 0.7  $\mu\text{m}$ 를 보였으며 분리층 코팅 후에는 0.3  $\mu\text{m}$ 의 평균 기공을 갖는 핀홀과 크랙이 없는 분리막을 제조하였고 이를 각각 SEM, Mercury porosimetry 등을 통해 확인하였다.

세라믹 지지체를 이용한 무기 분리막에서도 알루미늄 입자를 이용한 유사한 표면 처리를 한 경우가 있는데 일본 히로시마 대학의 M. Asaeda[12,13] 등은 평균 기공 크기 1  $\mu\text{m}$ 의 알루미늄 튜브 지지체에 1.9, 0.2  $\mu\text{m}$ 의 알루미늄 입자를 2.0 wt%로 콜로이드 용액에 분산하여 표면에 코팅한 후 이를 550°C에서 소결하는 과정을 반복함으로써 알루미늄 지지체 표면을 부드럽게 표면 처리하였다. 여기에 실리카-지르코니아 용액을 5~15번 정도 반복하여 코팅한 후 기공의 크기를 측정된 결과 평균 1 nm 이하의 기공을 갖는 실리카-지르코니아 분

리막을 제조하였다. 이렇게 제조한 실리카-지르코니아 분리막은 IPA 수용액에서 물을 제거하는 투과증발 공정에 적용하였고 물투과도와 물에 대한 선택성이 높은 분리막을 제조할 수 있었다. 실리카-지르코니아를 중간층으로 그 위에 분리층으로 다양한 실리카 층을 적층하여 핀홀이 없는 분리막을 제조한 후 이를 기체 투과에도 응용하였다.

일반적으로 세라믹 지지체는  $\gamma$ -알루미나를 중간층으로 이용을 한다[14-16]. 네덜란드의 Twente 대학은  $\gamma$ -알루미나층을 다공성 알루미나 지지체 위에 2-3  $\mu\text{m}$  정도의 두께로 코팅을 한 후 분리층은 100 nm 이하로 코팅하여 이를 기체투과분리에 응용을 하였다. 그리고 Virginia Polytechnia의 Oyama 그룹은  $\gamma$ -알루미나를 40 nm에서 630 nm까지 제조하여 이를 적층하여 핀홀이 없는 중간층을 형성하고 여기에 분리층을 코팅하는 방식으로 실리카 분리막을 제조하고 이를 기체 투과에 응용을 하였다.

본 실험실의 앞선 연구에서는 다공성 금속 지지체에 직접 콜로이드 실리카를 코팅하거나 중간층의 역할을 하기 위한 실리카-지르코니아 층을 코팅하고 그 위에 분리층을 코팅하는 방법을 제시하였다[17-20]. 다공성의 큰 기공을 가지는 금속 지지체를 제어하기 위한 방법으로 Dipping-Rolling-Freezing-Fast drying (DRFF) 및 Soaking-Rolling-Freezing-Fast drying (SRFF) 법이 제시가 되었다. Dipping은 1단계 코팅 과정의 첫 번째로 기공이 큰 금속 지지체에 1차적으로 용액을 코팅하는 과정이며 Soaking은 2단계 코팅 과정에서 약한 진공을 이용하여 콜로이드 실리카나 실리카-지르코니아 층을 형성하는 과정이다. 이렇게 Dipping 및 Soaking 과정에서 일부 두껍게 형성된 코팅층은 Rolling 과정을 통해 표면의 케이크가 제거하고 코팅층이 형성된 지지체는 바로 액체 질소를 이용하여 Freezing하는 과정을 통해 코팅층을 고정하게 되는 것이다. Freezing 단계는 다공성 지지체에 침투한 용액을 잡아주는 역할을 하는 것으로 Freezing 단계가 생략된 방법으로 제조된 분리막은 Freezing 단계가 포함된 방법으로 제조된 분리막을 각각 비교하면 SEM 표면 분석에서 기공 및 크랙 등을 쉽게 확인할 수 있었다[17]. 그러나 기공이 큰 분리막에 DRFF-SRFF법으로 코팅을 하여 핀홀을 완전하게 줄이기 위해서는 분리막의 두께가 두꺼워지고 소결과정에서 크랙이 형성이 되는 문제점이 발생할 수 있기 때문에 좀 더 효과적으로 분리막의 기공을 제어하기 위



(a) porous metal support (b) porous  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  support

**Fig. 1.** FE-SEM images of surface section of porous supports.

해서는 중간층 전에 지지체 자체의 표면 개질이 필요하다[18-19].

본 연구에서는 다공성의 지지체의 수  $\mu\text{m}$ 의 표면의 기공을 줄이기 위한 방법으로 2가지 종류의 알루미나 입자를 몰과 실리카-지르코니아 용액에 분산시켜 코팅하는 방법으로 다공성 금속 지지체와 알루미나 지지체의 표면을 개질하고 중간층을 형성하여 표면의 기공을 조절하는 방법 및 그 효과에 관하여 서술하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 다공성 무기 지지체

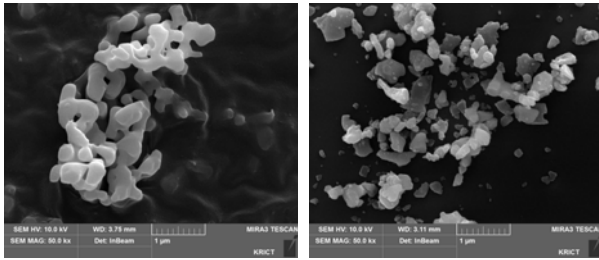
본 연구에서 사용된 다공성 지지체는 2가지로 직경이 10 mm인 금속 지지체와(Length = 50 mm, 316 L SUS, Mott Corp., USA)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  지지체(Length = 50 mm, Pall, German)를 사용하였으며 본 실험에 사용된 다공성 지지체의 FE-SEM 사진은 Fig. 1에 나타내었는데 다공성 금속 지지체의 평균 세공 크기는 수십  $\mu\text{m}$  이상이며  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  지지체도 평균 세공 크기가 수  $\mu\text{m}$  이상이었다.

### 2.2. 실리카-지르코니아 졸의 제조

본 발명에서 실리카-지르코니아 졸은 500 mL의 2-neck 둥근 바닥 플라스크에 정량의 테트라에틸로실리케이트(tetraethylsilicate, TEOS)를 각각의 농도에 맞게 준비하여 저온에서 교반을 해준다. 그리고 다른 바이알에 TEOS의 정량에 맞춰 에탄올, 물, 염산 촉매를 준비하고 TEOS가 들어있는 반응기에 천천히 주입하여 50~60°C에서 가수분해 반응을 진행한다. 여기에서 TEOS :  $\text{H}_2\text{O}$  : HCl = 1 : 8-80 : 0.2-1.0의 몰비로 실험을 진행하였다. 1시간 가수분해 후, TEOS 기준으로 1 : 1 몰비의 지르코

**Table 1.** The Alumina Solution for Modification of Porous Supports

	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Solvent	Concentration [wt%]
Solution A	3 $\mu$ m	H <sub>2</sub> O	2.0
Solution B	150 nm	H <sub>2</sub> O	2.0
Solution C	3 $\mu$ m	Si/Zr sol (100-200 nm)	2.0
Solution D	150 nm	Si/Zr sol (100-200 nm)	2.0

(a) 3~4  $\mu$ m  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder (b) 150 nm  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder**Fig. 2.** FE-SEM images of alumina powder for modification of support.

니움 테트라부톡사이드(zirconium tetra-n-butoxide, ZrTB)와 에탄올이 들어있는 용액을 반응기 다시 천천히 주입하고 2차 가수분해 반응을 1~24시간 진행한 후 3차 가수분해 반응을 진행하여 실리카-지르코니아 졸을 합성한다. 가수분해 반응을 완료한 후 졸을 120°C 증류장치로 이동하여 용매를 증류수로 치환하는 반응을 8~12시간 진행하여 최종적으로 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sol을 얻는다. 졸-겔법에 대한 자세한 내용은 앞선 연구에 자세하게 서술하였다[19,20].

합성된 실리카-지르코니아 용액 중에서 입도 크기가 100 nm~200 nm 사이에 분포하는 실리카-지르코니아 용액을 선정하여 이를 분산제로 사용하였다. Inframat<sup>®</sup> Advance Materials<sup>TM</sup>의 2가지 크기의 알루미나 분말 3~4  $\mu$ m와 40~150 nm 크기 분포를 갖는  $\alpha$ -알루미나를 각각 2.0 wt의 농도로 준비한 후 이를 5분 정도 초음파로 분산시켜서 준비한다. 본 실험에 이용한 알루미나 졸은 Solution A부터 D까지 4가지 종류이며 Table 1에 서술하여 정리하였다.

다공성 금속 지지체는 초음파로 용액을 분산시켜 알루미나가 용매가 잘 섞이도록 준비한 후 5초간 용액에 dipping하는 방법으로 5회 정도 실시한 후 전기피니스를 이용하여 100°C에서 용매를 1시간 정도 증발시킨 후 550°C에서 열처리를 하여 준비하였다. 이러한 코팅 단계별 지지체의 표면은 FE-SEM (Tescan MIRA3)으로

관찰하였고 분리막의 특성 평가는 실온에서 기체 투과 실험(He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)을 통하여 평가하였다. 실험에 사용된 기체 투과 실험 장치는 Fig. 3에 나타내었다. 본 실험에서 제조된 분리막은 비다공성 튜브에 연결한 후 단열재로 둘러싸인 SUS 튜브에 주입한 후 기체투과 실험을 진행하였으며 온도센서는 SUS 튜브의 가운데 부분의 온도를 측정할 값이다.

### 3. 결과 및 고찰

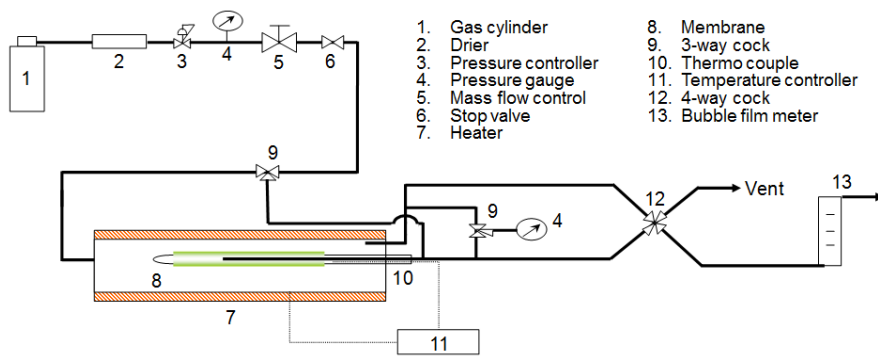
#### 3.1. 다공성 금속 지지체의 표면 개질

##### 3.1.1. SRFF-DRFF법에 의하여 제조된 실리카-지르코니아 분리막

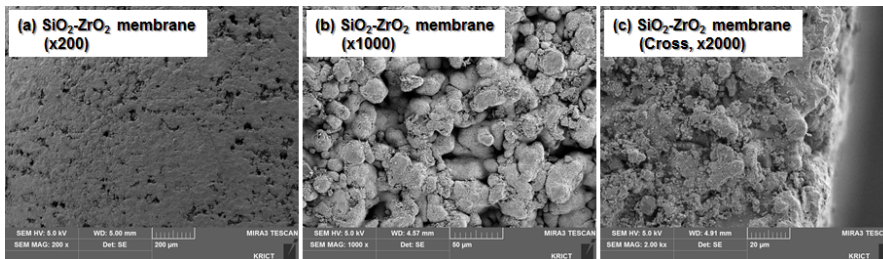
앞선 연구에서 표면 처리가 되지 않은 다공성 금속 지지체 위에 실리카-지르코니아 용액을 Dipping - Rolling - Freezing - Fast drying (DRFF) - Soaking - Roasting - Freezing - Fast drying (SRFF) 법에 의하여 코팅하여 제조하였다. DRFF법에 의하여 1차적으로 분리막의 표면을 제어하고 2차로 Soaking법에 의하여 분리막의 기공을 제어하는 방법으로 제조된 분리막에 관한 FE-SEM 분석을 Fig. 4에 나타내었다[17-20]. Fig. 4에서 보면 표면은 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sol에 의하여 압착 코팅이 된 상태이며 Fig. 1의 지지체보다 기공의 수가 줄어들었음을 확인할 수 있었으나 아스피레이터를 이용하여 Soaking하기 때문에 실리카-지르코니아 용액이 분리막의 내부까지 깊게 soaking이 된다. 그리고 실리카-지르코니아 용액이 지지체 내부까지 깊게 침투하면 전체적으로 중간층이 두껍게 형성이 되고 이에 따라 크랙이 중간에 형성할 가능성이 커져 이로 인하여 기체가 선택적으로 분리막을 투과하는 것이 아니라 크랙으로 통과하는 문제가 발생하기 때문에 기체 투과도 및 선택도에 악영향을 끼칠 가능성이 크다. 이는 분리막의 기체 투과도를 측정함으로써 확인하였다. Table 2에서 보면 SRFF-DRFF법으로 실리카-지르코니아 층이 형성된 분리막은 지지체의 핀홀이나 크랙에 의하여 기체투과도는 지지체 자체와 거

**Table 2.** The Results of Gas Permeation and Perm-selectivity with Silica-zirconia Membranes Prepared by SRFF-DRFF Method on the Metal Support[19] (Fig. 7)

Membrane	Support	SD-1	SD-2	SD-3	SD-4	
(Si/Zr) : H <sub>2</sub> O =	1 : 4	-	4			
	1 : 20	-	4			
	1 : 40	-		4	4	
Gas permeance [ $\times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ]	He	1.37	0.080	0.998	0.311	0.764
	H <sub>2</sub>	4.33	0.150	1.705	0.457	0.810
	N <sub>2</sub>	1.98	0.072	0.671	0.269	0.394
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Knudsen : 3.73	2.18	2.10	2.54	1.70	2.06



**Fig. 3.** A schematic diagram of the experimental apparatus for gas permeation measurement.



**Fig. 4.** FE-SEM images of (a), (b) surface and (c) cross section of the silica-zirconia membrane prepared by DRFF-SRFF method on the metal support[19].

의 차이가 없으며 기체 분리 선택도도 Knudsen 이하를 나타내고 있음을 확인하였다. 그러므로 실리카-지르코니아 중간층을 형성하기 전에 지지체 표면 처리가 필요하다.

3.1.2. 알루미늄 입자를 분산한 다공성 금속 지지체 표면 개질

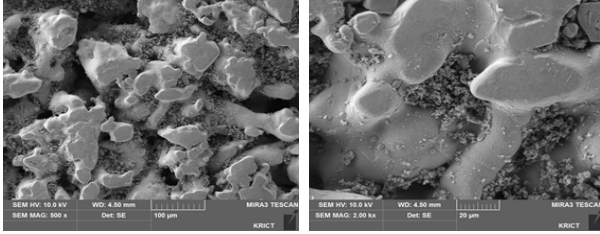
3.1.2.1. 물을 용매로 한 알루미늄 입자 분산 용액을 이용한 표면 개질

Solution A를 이용하여 1회, 2회, 3회 코팅한 후 다공성 금속 지지체의 표면을 분석해 그 결과를 Fig. 5에 표

시하였다. Fig. 5에서 (a), (c), (e)는 300배 또는 500배의 저배율 사진으로 전체적인 알루미늄 입자의 도포를 관측할 수 있으며 (b), (d), (f)는 2000배로 확대하여 금속 지지체 사이에 분포한 알루미늄 입자의 분포 모습을 관측할 수 있다. 먼저 (a)와 (b)는 Solution A를 1회 코팅한 것이며 (c)와 (d)는 2회, (e)와 (f)는 3회 코팅한 지지체의 표면을 관측한 것으로 Solution A의 코팅 횟수가 증가할수록 표면의 기공이 감소하고 있음을 확인할 수 있다.

3~4 μm의 크기를 갖는 알루미늄 입자를 통해 지지체의 큰 기공을 제어할 수 있음을 확인하였으며 Solution

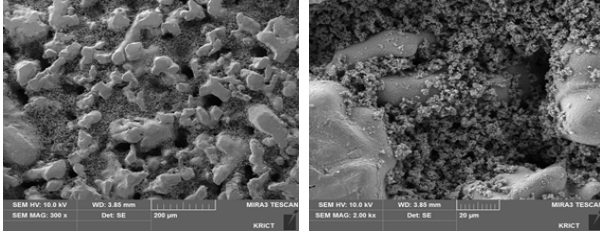
Solution A : 1 time coating



(a) × 500

(b) × 2,000

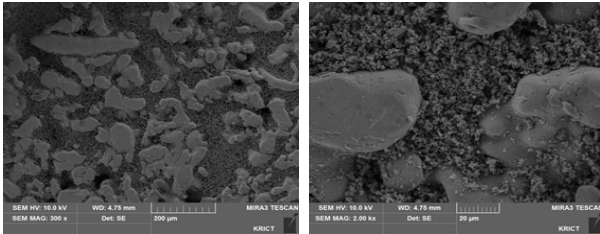
Solution A : 2 times coating



(c) × 300

(d) × 2,000

Solution A : 3 times coating



(e) × 300

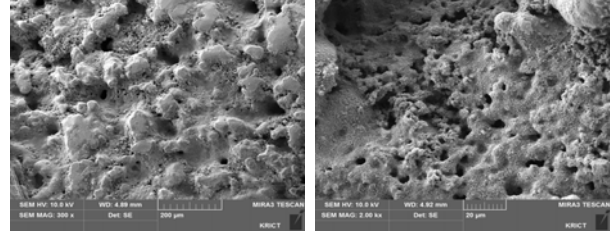
(f) × 2,000

**Fig. 5.** FE-SEM images of surface of porous metal support after particle layer coating with Solution A.

A를 3회 코팅하여 다공성 금속 지지체의 표면의 큰 기공을 메운 상태에서 Solution B를 추가로 코팅하고 이를 관측한 FE-SEM 사진을 Fig. 6에 표시하였다. Solution B를 이용하여 코팅을 증가할수록 표면의 큰 핀홀이 크게 감소하고 있음을 FE-SEM 분석을 통하여 확인할 수 있었으며 Solution A는 큰 핀홀을 메우고 핀홀이 메워진 상태에서 Solution B의 알루미늄 입자가 기공 사이사이에 들어가면서 지지체의 표면을 처음보다 좀 더 매끄럽게 다지는 역할을 수행하고 있음을 확인할 수 있었다. 이렇게 표면 처리된 다공성 지지체에 실리카-지르코니아 층을 코팅하고 이를 기체 투과 실험을 통하여 기존의 방법과 비교하였다.

Solution A와 B를 각각 3회 코팅하여 표면을 개질한 지지체 위에 실리카-지르코니아 졸을 3회 추가 코팅하여 제조한 분리막의 표면을 관측한 FE-SEM 사진을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 4의 실리카-지르코니아 분리

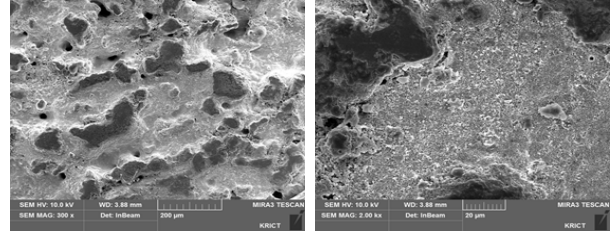
Solution B : 1 time coating



(a) × 300

(b) × 2,000

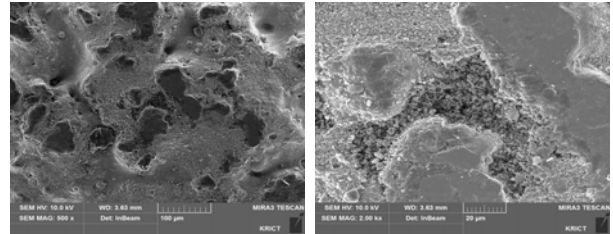
Solution B : 2 times coating



(c) × 300

(d) × 2,000

Solution B : 3 times coating



(e) × 500

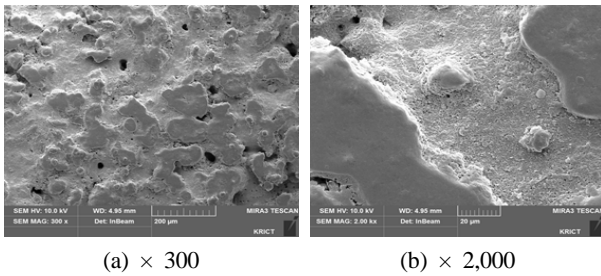
(f) × 2,000

**Fig. 6.** FE-SEM images of surface of porous metal support, 3 times coated with Solution A, after coating with Solution B.

막과 비교하면 저배율에서 표면의 기공이 조금 더 감소하였음을 확인할 수 있는데 Table 3에 기체투과도를 비교하면 기체투과도는 오히려 기존의 SRFF-DRFF법으로 제조된 분리막보다 증가하였는데 이는 알루미늄 입자가 기공을 메워주고 그 위에 실리카-지르코니아 층이 형성됨으로써 코팅층의 두께가 감소함에 따라 투과도가 증가하였다고 볼 수 있다. 그리고 핀홀이나 크랙이 기존의 방법보다 크게 감소하였으므로 기체투과도는 Knudsen 분포를 보임을 확인할 수 있었다. 그러나 개질된 지지체 표면에 단순히 물리적으로 분산된 알루미늄 입자가 2차 코팅 과정 중에서 코팅 용액으로 재분산이 되는 현상이 발생하면서 일부 균일하지 못한 코팅 상태를 이루고 이러한 불균일한 코팅층이 소결과정에서 크랙이나 핀홀로 나타나는 것으로 예상된다. 이러한 크랙은 분리층에 영향을 미칠 것으로 보이며 결과적으로 Solution A, B를 이용한 지지체 표면 개질은 중간층

**Table 3.** The Results of Gas Permeation and Perm-selectivity for Silica-zirconia Membranes Prepared on the Modified Metal Support with Solution A and B

Membrane		Support	M-1	M-2	M-3
Solution A		-	3	3	3
Solution B		-	3	3	3
Silica-zirconia		-	3	2	2
Gas permeance [ $\times 10^{-4}$ mol $\cdot$ m $^{-2}$ $\cdot$ s $^{-1}$ $\cdot$ Pa $^{-1}$ ]	He	$> 10^{-3}$	1.844	6.760	5.345
	H $_2$	$> 10^{-3}$	3.665	10.42	8.740
	N $_2$	$> 10^{-3}$	1.025	4.409	3.110
He/H $_2$	Knudsen : 0.71	0.32	0.50	0.65	0.61
H $_2$ /N $_2$	Knudsen : 3.73	2.18	3.57	2.36	2.81



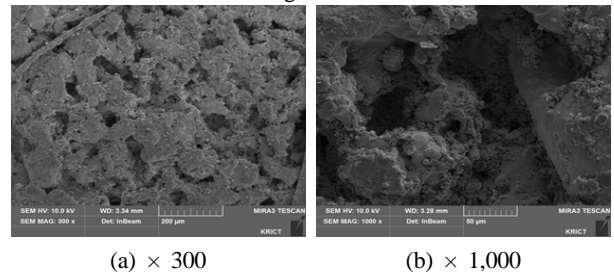
**Fig. 7.** FE-SEM images of surface of silica-zirconia membrane on the modified metal support with Solution A and B.

의 역할을 수행하는 데 부적절한 것으로 보인다.

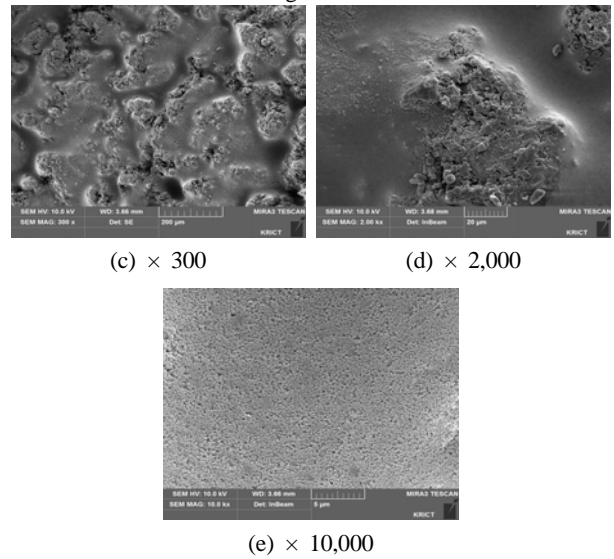
3.1.2.2. 실리카-지르코니아 콜로이드 졸-알루미나 입자 분산 용액을 이용한 표면 개질

알루미나 입자를 물에 분산시켜 코팅을 하는 방법으로 표면을 개질한 경우 실리카-지르코니아 층에 일부 핀홀이 보이는 것을 확인하였다. 그러므로 물 대신에 실리카-지르코니아 용액을 분산액으로 사용하는 경우를 비교하고자 한다. Table 1에 나타난 것과 같이 실리카-지르코니아 용액을 분산액으로 사용하여 2.0 wt% 알루미나 분산액을 준비하였고 이는 Solution C와 D를 의미한다. Solution C와 D를 이용하여 코팅한 다공성 금속 지지체의 표면을 관측한 FE-SEM 사진을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8의 (a)와 (b)는 Solution C를 3번 열처리 코팅한 것인데 Fig. 5의 (e), (f)와 비교할 때 표면이 좀 더 거친 느낌을 가지고 있지만 금속 지지체의 내부까지 용액이 침투하고 밑에서부터 기공을 메워주고 있음을 (b)에서 확인 가능하며 이 위에 Solution D를 3번 열처리 코팅한 결과가 (c), (d), (e)인데 저배율인 (c)를 보면 금속 지지체 사이사이를 매끄럽게 코팅하고 있

Solution C : 3 times coating



Solution D : 3 times coating



**Fig. 8.** FE-SEM images of membrane surface after coating with Solution C and D on the metal support.

으며 고배율인 (e)에서 보면 알루미나 입자가 실리카-지르코니아 층에 촘촘하게 박힌 모양으로 고정되어 있음을 확인하였다.

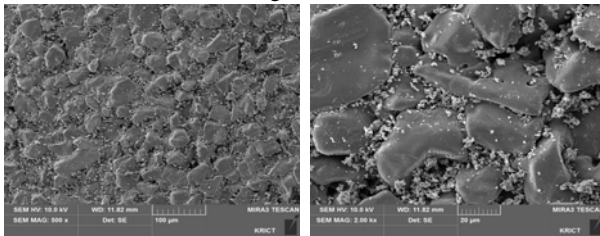
Solution C와 D를 이용하여 표면 개질한 지지체의



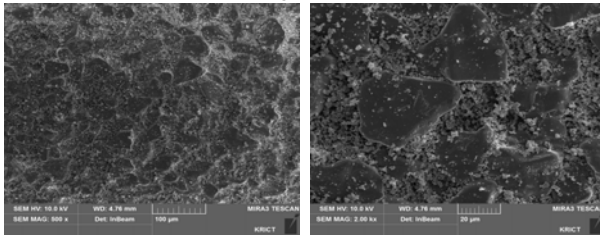
**Table 4.** The Results of Gas Permeation and Perm-selectivity for Silica-zirconia Membranes on the Modified Metal support with Solution C and D

Membrane		Support	M-4	M-5
Solution C			3	3
Solution D			3	3
Gas permeance [ $\times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ]	He	$> 10^{-3}$	1.037	4.418
	H <sub>2</sub>	$> 10^{-3}$	1.849	8.366
	N <sub>2</sub>	$> 10^{-3}$	0.516	2.408
He/H <sub>2</sub>	Knudsen : 0.71	0.32	0.56	0.53
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Knudsen : 3.73	2.18	3.59	3.47

Solution A : 1 time coating

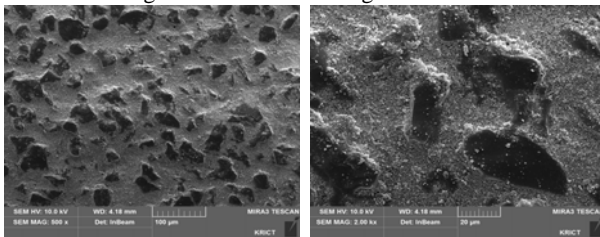
(a)  $\times 500$ (b)  $\times 2,000$ 

Solution A : 3 times coating

(c)  $\times 500$ (d)  $\times 2,000$ 

Solution B :

3 times coating after 3 times coating with Solution A

(e)  $\times 500$ (f)  $\times 2,000$ **Fig. 9.** FE-SEM images of surface of porous  $\alpha$ -alumina support after coating with Solution A and B.

기체투과도 및 투과선택도를 Table 4에 나타내었다. 기체투과도는 지지체보다 작지만 투과선택도는 Knudsen 분포를 보임을 확인할 수 있다. 알루미나 입자를 이용하여 표면 개질한 지지체를 이용하여 중간층, 분리층을

달리하는 방법으로 무기 분리막 제조에 응용할 수 있을 것으로 예상된다. 그러나 Table 4에서 동일 조건에서 제조한 분리막의 투과도가 차이가 나면서 재현성의 문제가 나타남을 알 수 있다. 그러므로 금속 지지체를 이용한 분리막에 대해 좀 더 추가적인 연구가 필요하며 재현성 문제를 해결하고자 금속 지지체 대신에 평균 기공 크기 및 분포 제어가 상대적으로 우수한 알루미나 지지체를 이용한 연구를 다음 절에서 다루고자 한다.

### 3.2. 다공성 알루미나 지지체의 표면 개질

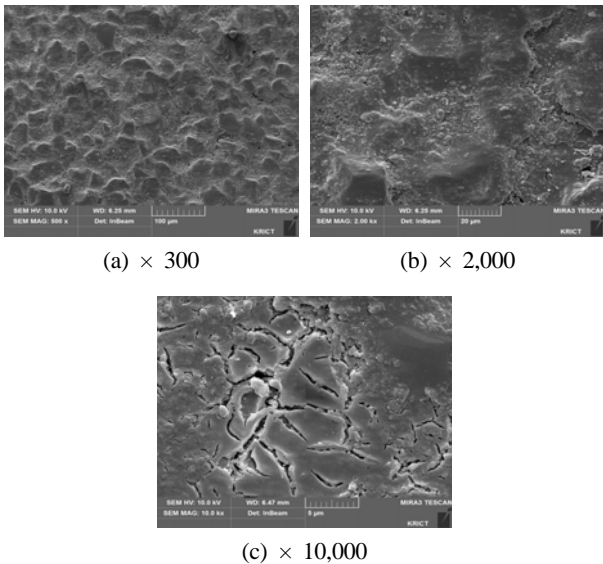
#### 3.2.1. 알루미나 입자를 물에 분산한 용액을 이용한 지지체 표면 개질

분리막의 재현성 문제를 해결하고자 다공성 금속 지지체의 표면 개질에 이어 다공성 알루미나 지지체의 표면 개질에 관한 연구를 수행하였다. 먼저 Solution A와 B를 이용하여 다공성 알루미나 지지체를 표면 개질한 후 지지체의 표면을 분석한 결과를 Fig. 9에 표시하였다. Fig. 9에서 (a), (c), (e)는 500배의 저배율 사진으로 전체적인 알루미나 입자의 도포를 관측할 수 있으며 (b), (d), (f)는 2,000배로 확대하여 금속 지지체 사이에 분포한 알루미나 입자의 분포 모습을 관측할 수 있다. 먼저 (a)와 (b)는 Solution A를 1회 코팅한 것이며 (c)와 (d)는 3회 코팅한 알루미나 지지체를 나타내었고, (e)와 (f)는 Solution A를 3회 코팅한 후 Solution B를 3회 추가 코팅하여 개질한 알루미나 지지체의 표면을 관측한 것이다. Fig. 5의 다공성 금속 지지체와 마찬가지로 Solution A의 코팅 횟수가 증가할수록 3~4  $\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 알루미나 입자를 통해 지지체의 큰 기공을 제어할 수 있음을 확인하였으며 다공성 금속 지지체와 마찬가지로 Solution B를 이용하여 코팅을 증가할수록 표면의 큰 핀홀이 크게 감소하고 있음을 확인할 수 있었



**Table 5.** The Results of Gas Permeation and Perm-selectivity for Silica-zirconia Membranes on the Modified  $\alpha$ -alumina Support with Solution A and B

Membrane	Support	M-6	M-7	M-8	M-9	
Solution A	-	1	2	3	3	
Solution B	-	4	3	2	3	
Silica-zirconia	-	3	3	3	2	
Gas permeance [ $\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ]	He	6.513	5.971	3.848	5.703	4.147
	H <sub>2</sub>	11.78	10.16	6.940	9.484	6.408
	N <sub>2</sub>	4.183	2.924	2.110	2.913	1.809
He/H <sub>2</sub>	Knudsen : 0.71	0.55	0.59	0.55	0.60	0.65
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Knudsen : 3.73	2.82	3.48	3.29	3.26	3.54



**Fig. 10.** FE-SEM images of surface of silica-zirconia membrane on the modified  $\alpha$ -alumina support with Solution A and B.

다. Solution A는 큰 핀홀을 메우고 핀홀이 메워진 상태에서 Solution B의 알루미늄 입자가 기공 사이사이에 들어가면서 지지체의 표면을 처음보다 좀 더 매끄럽게 다지는 역할을 수행하고 있음을 확인할 수 있었다. 이렇게 표면 처리된 다공성 지지체에 실리카-지르코니아 층을 코팅하고 이를 기체 투과 실험을 통하여 기존의 방법과 비교하였다.

Fig. 10에 Solution A와 B를 이용하여 표면 개질한 지지체 위에 실리카-지르코니아 졸을 코팅하여 제조한 실리카-지르코니아 분리막의 표면을 관측한 FE-SEM 사진을 나타내었고 실리카-지르코니아 분리막의 기체 투과 실험 결과를 Table 5에 나타내었다. 다공성 알루미늄

나 지지체의 투과도보다 기체투과도는 감소하였으며 기체투과 선택성은 증가하여 Knudsen 분포를 보임을 확인할 수 있었다. 이는 알루미늄 입자가 지지체의 기공을 메워주고 그 위에 실리카-지르코니아 층이 형성됨으로써 핀홀이나 크랙이 기존의 방법보다 크게 감소하였기 때문으로 보인다. 그러나 고배율의 사진을 보면 실리카-지르코니아 층의 일부에 크랙이 형성이 되는 것을 알 수 있는데 이는 물리적으로 분산된 알루미늄 입자가 실리카-지르코니아 용액이 코팅되는 과정에서 재분산되고 재분산된 부분에 실리카-지르코니아 층이 불균일하게 형성이 되고 소결과정에서 크랙이 형성이 되는 것으로 보인다. 금속 지지체와 마찬가지로 Solution A, B를 이용한 중간층 형성은 적절하지 않은 것으로 판단하였다.

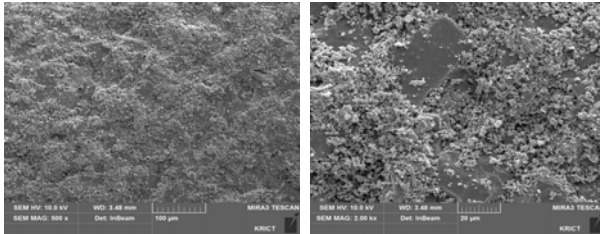
3.2.2. 실리카-지르코니아 콜로이드 졸을 이용한 알루미늄 입자 분산 용액을 이용한 표면 개질

다공성 금속 지지체의 경우에는 알루미늄 입자를 물에 분산시켜 코팅을 하는 방법보다 실리카-지르코니아 용액에 알루미늄 입자를 분산시키는 방법이 좀 더 효과적으로 보이는데 다공성 알루미늄 지지체에서의 Solution C, D에 대한 효과를 본 절에서 다루고자 하였다. 100-200 nm 사이의 입자 분포도를 보이는 실리카-지르코니아 용액을 분산액으로 사용하여 2.0 wt% 알루미늄 분산액을 준비하여 이를 이용하여 코팅한 다공성 알루미늄 지지체의 표면을 관측한 FE-SEM 사진을 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11의 (a)와 (b)는 Solution C를 3번 열처리 코팅한 것이고 (c), (d), (e), (f)는 Solution C를 코팅한 후 Solution D를 3회 추가 코팅한 지지체를 저배율부터 고배율까지 측정한 결과이다. Solution C를 코팅한 결과

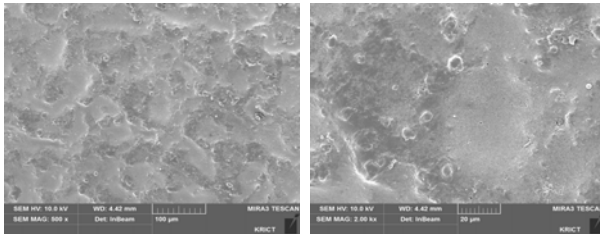
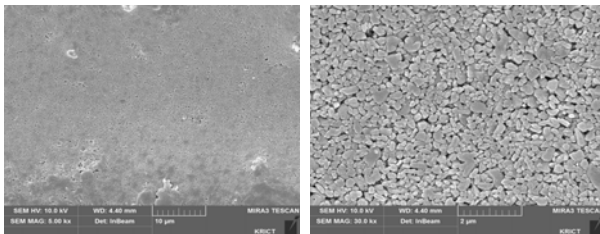
**Table 6.** The Results of Gas Permeation and Perm-selectivity for Silica-zirconia Membranes on the Modified  $\alpha$ -alumina Support with Solution C and D

Membrane		Support	M-10	M-11	M-12	M-13
Solution C		-	3	3	5	5
Solution D		-	3	3	5	5
Gas permeance [ $\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ]	He	6.513	5.773	2.734	2.915	2.168
	H <sub>2</sub>	11.78	10.62	4.961	3.968	3.364
	N <sub>2</sub>	4.183	3.734	1.587	1.181	1.035
He/H <sub>2</sub>	Knudsen : 0.71	0.55	0.54	0.55	0.73	0.64
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Knudsen : 3.73	2.82	2.84	3.13	3.36	3.25

Solution C : 3 times coating

(a)  $\times 300$ (b)  $\times 2,000$ 

Solution D : 3 times

(c)  $\times 500$ (d)  $\times 2,000$ (e)  $\times 5,000$ (f)  $\times 30,000$ **Fig. 11.** FE-SEM images of silica-zirconia membrane surface after coating with Solution C and D on the  $\alpha$ -alumina support.

만 볼 때, Fig. 9의 (c), (d)와 비교할 때 큰 차이는 없어 보이지만 Solution D를 3번 열처리 코팅한 결과를 비교하면 실리카-지르코니아 분리막을 분석한 Fig. 10의 (a), (b)와 비교하여 표면이 비교적 매끄럽고 크랙이나 핀홀도 거의 보이지 않고 있음을 알 수 있으며 금속 지

지체에서와 마찬가지로 알루미늄 입자가 실리카-지르코니아 층에 촘촘하게 분산되어 층을 이루고 있음을 알 수 있다.

Solution C와 D를 각각 3회 및 5회 코팅하는 방법으로 표면 개질한 지지체의 기체투과도 및 투과선택도를 Table 6에 나타내었다. Solution C, D를 각각 5회 코팅하여 제조된 실리카-지르코니아 분리막의 기체투과도는 Solution A, B를 코팅하여 제조된 분리막 및 Solution C, D를 각각 3회 코팅하여 제조된 실리카-지르코니아 분리막의 투과도보다 작지만 유사한 투과도를 보이고 Knudsen 분포를 보임을 확인할 수 있다. 그러므로 다공성 금속 지지체보다는 알루미늄 지지체가 재현성을 확인할 수 있었다. 그러므로 알루미늄 입자를 이용하여 표면 개질한 다공성 알루미늄 지지체에 실리카-지르코니아 층을 중간층으로 사용하고 그 위에 분리층을 달리는 방법으로 여러 가지 무기 분리막 제조에도 응용할 수 있을 것으로 예상된다.

#### 4. 결 론

기존 연구에서 SRFF-DRFF법에 의하여 제조된 실리카-지르코니아 분리막은 핀홀을 줄이기 위하여 코팅횟수를 늘리는 방법으로 인하여 실리카-지르코니아 층이 지지체 내부로부터 시작되어 막층이 두껍고 기체투과도가 매우 낮았고 막의 두께를 조절하는 과정에서 핀홀이 발생하기도 하였다. 이에 따라 본 연구에서는 기공의 크기가 큰 다공성 금속 지지체와 알루미늄 지지체를 3~4  $\mu\text{m}$ , 150 nm의 크기를 갖는  $\alpha$ -알루미늄 입자를 물과 실리카-지르코니아 용액에 각각 분산시키는 방법으로 표면 개질을 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 3~4  $\mu\text{m}$  크기의 알루미늄 입자를 물에 분산된

Solution A를 이용하여 금속 지지체 및 알루미늄 지지체에 코팅하였을 때, 코팅횟수가 증가할수록 지지체의 표면의 큰 기공이 감소하였고, 여기에 150 nm 크기의 알루미늄 입자 수분산 용액(Solution B)으로 추가적으로 코팅하면 작은 크기의 알루미늄 입자가 기공 사이에 들어가면서 지지체를 좀 더 매끄럽게 개질하는 역할을 한다는 것을 확인하였다.

2) Solution A, B로 개질된 금속 지지체 및 알루미늄 지지체에 실리카-지르코니아 층을 코팅한 경우, 실리카-지르코니아 분리막이 기존의 SRFF-DRFF 코팅법에 의하여 제조된 분리막보다는 핀홀이 적은 분리막을 제조할 수 있으나 물을 분산매로 사용하여 알루미늄 입자를 지지체에 코팅한 후 실리카-지르코니아 층을 제조하는 방법은 부분적으로 크랙이 발생하게 되어 침밀한 분리막을 제조하는 데 적합하지 않음을 확인하였다.

3) 실리카-지르코니아 용액을 분산매로 하여 알루미늄 입자가 분산된 용액인 Solution C, D를 이용하여 지지체의 표면 개질을 한 결과, 다공성 금속 지지체 및 알루미늄 지지체에서 3~4  $\mu\text{m}$  (Solution C) 크기의 알루미늄 입자가 큰 기공을 메우고 150 nm (Solution D) 크기의 알루미늄 입자는 실리카-지르코니아 층에 촘촘하게 박힌 모양으로 고정되어 있음을 확인하였다. 알루미늄 입자가 고정되어 있기 때문에 효과적인 지지체 개질이 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다.

4) Solution C, D를 이용하여 표면 개질된 금속 지지체 및 알루미늄 지지체를 이용한 실리카-지르코니아 분리막의 수소 기체투과도는 상온에서 각각  $1.8 - 8.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ,  $3.3 - 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 이며 수소/질소 선택도는 Knudsen 분포를 보였다. 이러한 방법으로 표면 개질된 지지체를 중간층으로 하여 그 위에 새로운 분리층을 형성하는 방법으로 다른 무기 분리막 응용에도 이용할 수 있을 것으로 보인다.

## Reference

1. S. J. Khatib, S. T. Oyama, K. R. de Souza, and F. B. Noronha, "Review of silica membranes for hydrogen separation prepared by chemical vapor deposition", *Membr. Sci. Tech.*, **14**, 25 (2011).
2. Tsuru, "Nano/subnano-tuning of porous ceramic membranes for molecular separation", *J. Sol-gel Sci. Technol.*, **46**, 349 (2008).
3. H. R. Lee, B. Seo, and Y.-J. Choi, "Control of nano-structure of ceramic membrane and its application", *Membr. J.*, **22**, 77 (2012).
4. B. Sea, D.-W. Lee, and K.-H. Lee, "Synthesis of silica/alumina composite membrane using sol-gel and CVD method for hydrogen purification at high temperature", *Membr. J.*, **11**, 124 (2001).
5. S.-L. Wee, C.-T. Tye, and S. Bhatia, "Membrane separation process- Pervaporation through zeolite membrane", *Separ. Purif. Technol.*, **63**, 500 (2008).
6. A. Tarditi, C. Gerboni, and L. Cornaglia, "PdAu membranes supported on top of vacuum-assisted ZrO<sub>2</sub>-modified porous stainless steel substrates", *J. Membr. Sci.*, **428**, 1 (2013).
7. Ivan P. Mardilovich, Erik Engwall, and Yi Hua Ma, "Dependence of hydrogen flux on the pore size and plating surface topology of asymmetric Pd-porous stainless steel membranes", *Desalination*, **144**, 85 (2002).
8. M. Broglia, P. Pinacci, M. Radaelli, A. Bottino, G. Capannelli, A. Comite, G. Vanacore, and M. Zani, "Synthesis and characterization of Pd membranes on alumina-modified porous stainless steel supports", *Desalination*, **245**, 508 (2009).
9. A. Bottino, M. Broglia, G. Capannelli, A. Comite, and P. Pinacci, "Sol-gel synthesis of thin alumina layers on porous stainless steel supports for high temperature palladium membranes", *International J. Hydrogen Energy*, **39**, 4717 (2014).
10. Anwu Li, John R. Grace, and C. Jim Lim, "Preparation of thin Pd-based composite membrane on planar metallic substrate Part I: Pre-treatment on porous stainless steel substrate", *J. Membr. Sci.*, **298**, 175 (2007).
11. Z. Li, Z. Yang, N. Qiu, and G. Yang, "A sol-gel-derived  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal interlayer modified 316 L porous stainless steel to support TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> hybrid membranes", *J. Mater. Sci.*, **46**, 3127 (2011).
12. M. Asaeda, M. Ishida, and Y. Tasaka, "Pervaporation characteristics of silica-zirconia

- membranes for separation of aqueous organic solution”, *Separation Science and Technology*, **40**, 239 (2005).
13. M. Kanezashi and M. Asaeda, “Hydrogen permeation characteristics and stability of Ni-doped silica membranes in steam at high temperature”, *J. Membr. Sci.*, **271**, 86 (2007).
  14. R. M. de Vos, W. F. Maier, and H. Verweij, “Hydrophobic silica membranes for gas separation” *J. Membr. Sci.*, **158**, 277 (1999).
  15. M. W. J. Luiten, N. E. Bense, C. Huiskes, H. Kruidhof, and A. Nijmeijer, “Robust method for micro-porous silica membrane fabrication”, *J. Membr. Sci.*, **348**, 1 (2010).
  16. Y. Gu and S. T. Oyama, “Ultrathin, hydrogen-selective silica membranes deposited on alumina-graded structures prepared from size-controlled boehmite sols”, *J. Membr. Sci.*, **306**, 216 (2007).
  17. D.-W. Lee, S.-J. Park, C.-Y. Yu, S.-K. Ihm, and K.-H. Lee, “Novel synthesis of a porous stainless steel-supported Knudsen membrane with remarkably high permeability”, *J. Membr. Sci.*, **302**, 265 (2007).
  18. H. R. Lee and B. Seo, “Preparation and gas permeation properties of silica membranes on porous stainless steel-tube supports”, *Membr. J.*, **24**, 177 (2014).
  19. H. R. Lee, J. Lee, and B. Seo, “Control of silica-zirconia nanoparticles for uniform porous SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> membranes”, *J. Nanosci. NanoTechnol.*, **14**, 8626 (2014).
  20. H. R. Lee and B. Seo, “Fabrication of SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (50/50) membranes on the porous stainless steel tube support for pervaporation”, *Desalination and Water Treatment*, in press.