

일반강연 A-14

유기 템플레이팅법에 의한 CO₂ 분리용 나노 기공성 실리카 복합막 개발

이영은, 현상훈
연세대학교 세라믹공학과

Development of Nanoporous Silica Composite Membranes for CO₂ Separation by the Organic Templating Method

Young-Eun Lee, Sang-Hoon Hyun
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University,
Seoul 120-479, Korea

1. 서론

막분리 공정을 이용한 기체분리 시장은 1980년대 초부터 유기질 멤브레인인 기체분리공정에 상업적으로 이용되기 시작한 이래 1990년도부터 공업적으로 그 수요가 급증하였으며 이의 응용가능성을 향상시키기 위하여 높은 분리효율/투과율과 가격 경쟁력이 있는 새로운 분리막 개발에 대한 많은 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 그러나 현재 기체분리용 막으로서 대부분을 차지하고 있는 폴리머 막의 기체분리효율은 시간이 지남에 따라 막힘(fouling), 압착(compaction), 화학적 반응에 의한 퇴화 및 낮은 열적 안정성으로 인하여 감소하므로 고온의 반응성 가스의 분리 공정에서는 열적 안정성, 기계적 및 화학적 저항성이 낮은 유기질 막의 대체재료로서 세라믹 막의 관심이 고조되고 있다.

2. 이론

세라믹 막의 합성시 세라믹스의 특성상 얇은 박막두께의 튜브 또는 일체형(monolith 또는 honeycomb) 타입으로는 성형이 어려울 뿐만 아니라 공정상에서 요구되는 기계적 강도를 얻기 어렵기 때문에 거대 기공을 갖는 다공성 담체상에 미세기공을 갖는 중간층과 분리막 층을 차례로 코팅한 다층 구조를 갖는 세라믹 복합막이 주로 연구되어지고 있는데 분리막층 형성 방법 중 본 연구에서 실시한 유기 템플레이팅 공정은 Fig. 1 에서 보는 바와 같이 실리카 매트릭스 내에 분산되어 있는 유기물이 열처리에 의해 제거됨으로서 그 자리가 기공이 되는 일종의 기공 생성 메커니즘이라 할 수 있다. 첨가되는 템플레이트는 매트릭스와의 결합성에 따라 크게 비결합성 템플레이트와 공유결합성 템플레이트로 나뉘어 지며 생성된 기공의 크기는 첨가한 템플레이트의 크기에 의해 결정된다. 주문형으로 기공이 형성되는 이 메커니즘에서 필수적인 요건은 대략 다음과 같다.

첫째, 유기 리간드는 침전이나 상분리 없이 매트릭스내에서 균일 분산되어야 한다. 둘째, 기공은 오직 템플레이트에 의해서만 생성 되어야한다. 셋째, 매트릭스 네트워크의 붕괴없이 템플레이트가 제거 되어야한다.

이러한 조건을 만족하기 위해서는 유기 템플레이팅 실리카 졸 합성공정의 최적화 및 템플레이팅 열처리 조건의 최적화가 선행되어야 할 과제라 할 수 있다.

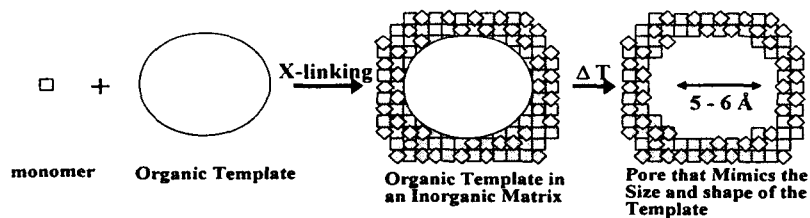


Fig. 1. Organic templating mechanism

3. 실험

Slip-casting 법으로 제조한 다공성 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 튜브 (기공크기 $0.1\ \mu\text{m}$, 두께 $1\ \text{mm}$) 상에 $\gamma\text{-AlOOH}$ 졸을 dip-coating 한 후 열처리하여 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (기공크기 $2.8\ \text{nm}$) 복합담체를 제조하였다. 이들 복합담체 상에 TEOS 를 출발물질로 하여 2 step 공정으로 합성한 실리카 졸에 TPABr 또는 공유결합성 물질인 MTES 를 첨가한 유기 템플레이팅 실리카 졸을 3회 이상 dip-drawing 하여 코팅한 후 열처리하여 균열이 없고 표면 morphology 가

매우 뛰어난 나노 기공성 실리카 복합막을 합성하였다.

4. 결과 및 토론

유기 템플레이팅 비정질 실리카 비지지막에서의 템플레이트 물질의 ligand 균일 분산성과 이들 막의 CO₂/N₂ 흡착 특성, 비표면적 및 미세구조 등을 관찰하였다. 또한 복합막의 CO₂/N₂ 투과율 및 분리능 실험 결과 본 연구에서 합성한 막이 비교적 높은 기체 투과율 (N₂ 투과율 : 10⁸ ~ 10⁹ mol/m².s.Pa) 과 CO₂/N₂ separation factor (10.3 이상) 을 보여주고 있음을 알 수 있었다.

5. 감사

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구사업 지원으로 수행된 연구 결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

6. 참고문헌

1. N. K. Raman, M. T. Anderson, and C. J. Brinker, "Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas," *Chem. Mater.*, 8, 1682-1701 (1996).
2. Chung-Yi Tsai, Siu-Yue Tam, Yunfeng Lu, and C. J. Brinker, "Dual-layer Asymmetric Microporous Silica Membranes," *J. Memb. Sci.*, 169, 225-268 (2000).
3. Renate M. de Vos, Wilhelm F. Maier, and Henk Verweij, "Hydrophobic Silica Membranes for Gas Separation," *J. Memb. Sci.*, 158, 277-288 (1999).
4. B. S. Kang and S. H. Hyun, " γ -Alumina Composite Membranes Modified with Microporous Silica for CO₂ Separation," *J. Mater. Sci.*, 34, 1391-1398 (1999).
5. 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).

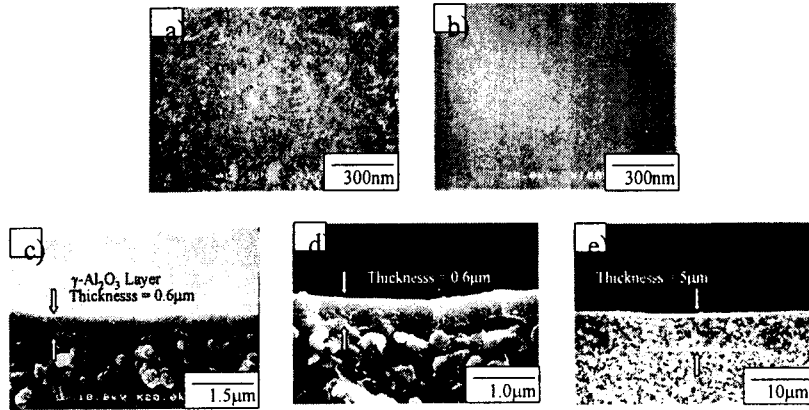


Fig. 2. SEM micrographs of TPABr - templating silica composite membranes prepared by dip-draw coating : (a) inner surface γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha$ - Al_2O_3 composite support before coating, (b) inner surface after coating, (c) inner fracture before coating, (d) inner fracture after coating and (e) inner fracture after coating.

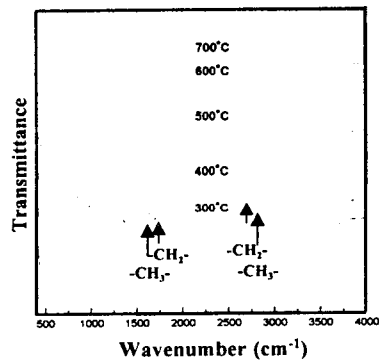


Fig. 3. FT-IR spectra of unsupported silica membranes prepared by TPABr (6wt%) - templating

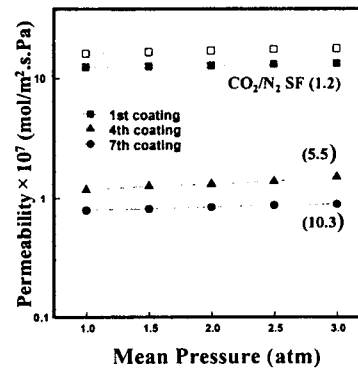


Fig. 4. N_2 Permeabilities and CO_2/N_2 Separation Factors