

기체분리용 세라믹 복합분리막의 개발:

I. 극미세 입자 실리카 졸의 코팅 특성

현상훈 · Marc A. Anderson* · 윤성필

연세대학교 세라믹공학과

*미국 위스콘신대학 Water Chemistry Program

(1992년 6월 4일 접수)

Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation:

I. Coating Characteristics of Nanoparticulate SiO₂ Sols

Sang-Hoon Hyun, Marc A. Anderson*, and Sung-Pil Yoon

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

*Water Chemistry Program, University of Wisconsin-Madison

(Received June 4, 1992)

요 약

기체분리막의 지지체로 적합한 0.1 μm 정도 평균기공크기와 좁은 분포를 갖는 α-알루미나 튜브가 슬립캐스팅 법으로 제조되었다. 졸-겔 침적법에 의한 극미세 입자 졸(nanoparticulate sol)의 코팅 공정은 담체의 미세구조에 매우 민감하였으며 튜브 안쪽면에서의 코팅이 바깥쪽면에서 보다 용이함을 알 수 있었다. TEOS와 강알칼리 수용액과의 계면 가수분해 반응에 의하여 합성한 극미세 입자 실리카 졸(0.82 mol/l)로 알루미나 튜브를 코팅할 때 졸의 pH에 따라 코팅층이 생성될 수 있는 최소 졸입자 크기와 aging 시간에 대한 범위가 제시되었다. 분리막 내의 균열발생을 억제하고 재현성있는 매우 얇은 막을 코팅하기 위하여서는 가급적 낮은 농도의 졸을 낮은 pH 범위(pH≈2.0)에서 일정시간(20일 이상) 동안 aging시켜 안정화된 졸로 코팅하는 것이 최적이었다.

ABSTRACT

Alumina tubes suitable for the support of gas separation membranes have been prepared by the slipcasting technique. These supports have the average pore size of 0.1 μm within the narrow distribution. The sol-gel dipcoating process of nanoparticulate sols is very sensitive to microstructure of the support, and the coating on the inside surface of the tube is found to be more successful than on the outside surface. Nanoparticulate silica sols (0.82 mol/l) have been synthesized by an interfacial hydrolysis reaction between TEOS and high alkaline water. When coating an alumina tube with these sols, the minimum limits of the particle size and the aging time required for forming the coated gel layer at the given pH are provided. It is optimum to coat the support with less concentrated sols stabilized through aging for the appropriate time (more than 22 days) at the lower pH (pH≈2.0) for producing a reproducible crack free thin film coating in composite membranes.

1. 서 론

막분리 공정의 응용범위 및 시장규모가 증가함에 따라 최근 새로운 분리막의 개발에 대한 많은 연구¹⁻⁶⁾가 이루어지고 있으나 아직까지도 매우 한정된 범위의 분리막이 실용화되고 있을 뿐이다. 특히 1900년도 후반기부터

공업적으로 그 수요가 급증하여 분리막 분야에서 가장 큰 비중을 점유하게 될 것으로 예상되고 있는 기체분리막의 경우에는 현재 유기질 막이 일부 이용되고 있지만 앞으로 이들을 대체하여 모든 조업조건하에서 안정하게 사용할 수 있는 효율적인 세라믹막의 개발에 상당한 관심을 기울이고 있다¹⁻³⁾. 그러나 기체분리용으로 적합

한 분리막은 기공 반경이 10 Å 정도 이하의 좁은 기공 분포를 갖고 있을 뿐만 아니라 결합이 없어야 하기 때문에 세라믹 막을 제조하기 위하여서는 세라믹스가 갖는 고유의 취성이나 균열발생 또는 재현성 등과 같은 기술적인 문제들을 해결할 수 있는 방법에 대한 연구가 선행되어야 한다.

기체분리용 세라믹막이 1940년대 이후 미국 Oak Ridge National Lab.에서 UO_2 핵연료 개발을 위하여 UF_6 기체 중의 $^{235}UF_6$ 동위원소 화합물 농축에 실용화된 것²⁾ 계기로 최근들어 많은 산-학-연 기관들이 상업적으로 이용할 수 있는 막의 개발에 상당한 연구 투자를 하고 있으나 아직도 연구단계에 머무르고 있다. 1940년에 Corning Glass Co.가 자체 개발한 붕규산유리의 상분리법⁷⁾에 의하여 Vycor 타입 유리질 막을 제조하였으나 용출시 균열발생에 따른 제조상의 복잡성 이외에도 취약성과 낮은 막분리 특성 때문에 공업화를 기대하기가 어렵다⁸⁾. 따라서 단일층으로 구성된 unsupported membrane보다 높은 투과율과 강도를 얻기 위하여 다공성 무기질 담체상에 막을 코팅한 박막형 복합 supported membrane을 제조하기 위한 방법으로서 dynamic deposition⁹⁾, sol-gel coating¹⁰⁾, CVD와 같은 기상법에 의한 thin film deposition¹¹⁾, 및 molten salt inclusion¹²⁾ 등 여러가지 방법들이 시도되어져 왔다. 그러나 지금까지의 연구보고에 의하면 이들 방법들 중 저온공정으로서 다양한 조성을 갖는 고순도의 고반응성 막을 제조할 수 있을 뿐만 아니라 미세구조 제어가 용이한 졸-겔 코팅법이 적합한 방법으로 평가되고 있다^{15,10)}.

졸-겔법에 의한 기체분리막의 미세구조는 사용한 졸의 입자 크기에 따라 좌우되는데 입자가 작고 균일할수록 작은 기공과 좁은 기공분포를 갖는 막의 제조가 가능하다. 그러나 담체의 기공크기에 비해 졸 입자의 크기가 작을수록 담체 기공 입구에서 졸의 겔화 농도에 도달되기 어렵기 때문에 코팅 자체가 어려워질 뿐만 아니라 코팅이 되더라도 건조 및 열처리 과정에서 큰 수축율에 의한 균열이 쉽게 발생하게 된다. 따라서 아직까지 입자직경이 10 nm 이하 정도인 극미세 입자 졸(nanoparticulate sol)을 이용하여 성공적으로 복합분리막을 제조한 예가 없다. 반면에 입자직경이 40~100 nm 정도의 큰 입자인 경우에는 $\gamma-AlOOH$ 나 TiO_2 졸을 이용하여 균열이 없고 재현성이 있는 복합분리막을 제조하였으나 입자크기가 크기 때문에 기공도 커서 막을 통한 기체이동이 주로 표면확산 메커니즘에 의하여 일어날 수 있도록 기공 표면을 특정 산화물 촉매로 도핑(doping)하지 않을 경우에는 높은 분리효율을 기대하기 어렵다. 본 연구실에서도 20

nm 정도 이상 입자크기를 갖는 TiO_2 졸을 이용하여 균열이 없는 한외여과용 막을 제조한 바가 있으나⁵⁾ 입자가 작아질수록 코팅이 잘 안될 뿐만 아니라 건조 및 열처리 과정에서 균열이 잘 발생하고 졸 입자의 성장에 따른 코팅의 재현성을 기하기가 어려움을 알 수 있었다. 졸-겔 코팅은 담체의 형상, 미세구조 및 전기화학적 표면 특성에 매우 민감하기 때문에 재현성이 있는 코팅이 용이할 뿐만 아니라 건조나 열처리 과정에서 균열 발생이 억제될 수 있도록 하기 위하여서는 특정 담체와 졸의 코팅 특성들과의 관계에 대한 최적화가 이루어져야만 하며 나아가서는 새로운 코팅기술이 개발되어야 한다.

본 연구는 기체분리용 세라믹 복합분리막을 개발하기 위한 일차적인 연구로서 슬립캐스팅법으로 제조한 튜브형 다공성 $\alpha-Al_2O_3$ 담체 표면을 졸-겔법으로 실리카 졸을 코팅한 복합분리막의 제조시 극미세 입자 실리카 졸의 제조 및 코팅 조건에 따른 졸의 특성 변화, 코팅 여부, 코팅의 재현성과, 막 내의 균열 발생 정도에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 튜브형 알루미늄 담체의 제조

복합분리막의 지지체로 사용한 튜브형 다공성 알루미늄 담체는 순도 99.9%로서 평균입자크기가 0.45 μm 정도인 $\alpha-Al_2O_3$ (Alcoa Co. : A-1000-SG) 분체 100 g을 65 ml의 증류수와 1.4 ml의 해교제 Davan-C(R.T. Vanderbilt Co.)에 혼합한 슬러리를 24시간 동안 불 밀링한 후 석고몰드를 사용하여 슬립캐스팅법으로 제조되었다. 석고몰드는 물에 대한 표준석고(Continental Clay Co. : CHPLK-5)의 무게비를 5/4가 되도록 하여 일반적인 석고몰드 제작법에 따라 튜브형의 성형체를 만들 수 있는 형상으로 하였으며 튜브형 $\alpha-Al_2O_3$ 성형체를 1일 동안 상온건조시킨 후 600°C까지는 2°C/min의 승온속도로 가열시킨 다음 4°C/min로 1100°C 또는 1200°C 까지 열처리하여 최종 코팅용 담체로 사용하였다.

2.2. 극미세 입자 실리카 졸의 제조

실리카의 주 공급원인 TEOS가 물에 불용성이기 때문에 알콜 용액내에서 가수분해시켜 실리카 졸을 제조하는 일반적인 방법과는 달리 본 연구에서는 TEOS를 강알카리 용액내에서 가수분해시킬 경우 상당히 응축된 극미세 실리카 입자가 생성될 수 있다¹³⁾는 근거하에 Chu¹⁴⁾ 등이 시도한 아래와 같은 방법에 따라 코팅용 극미세 입자 SiO_2 졸(nanoparticulate silica sol)을 제조

하였다.

특정 농도의 졸을 만들기 위하여 TEOS(Aldrich Co. : 98%) 일정량을 2차 증류수를 이용한 고농도 암모니아 수용액에 첨가하여 1시간 정도 적절하게 교반시켜 TEOS와 물의 계면에서 가수분해 반응이 빨리 완결되도록 하였으며 반응의 완결도는 초기 TEOS와 물이 분리된 2개의 상에서 균질한 단일상으로 전환되는 점으로 판별될 수 있었다. 반응 완결 후 졸의 pH가 10~11 정도로 높기 때문에 실리카 입자의 재용해와 Ostwald ripening 현상에 의한 입자성장을 억제하기 위하여 투석막(dialysis membrane : spectra/por-M.W. Cut off 3500)을 이용하여 2차 증류수로 암모니아와 알콜을 투석-제거하였다. 투석 후 실리카의 용해도가 매우 낮을 뿐만 아니라 음의 표면 전하가 높아서 안정한 졸이 될 수 있도록 졸의 pH가 8.0 정도가 될 때까지 투석을 반복 실시한 후 필요에 따라 HNO₃를 첨가하여 코팅에 적합한 pH치를 갖는 졸을 제조하였다.

2.3. 코팅 및 복합막의 제조

튜브형 알루미늄 담체표면상의 실리카 박막코팅은 본 실험실에서 이미 보고²⁾한 바와 동일한 졸겔 침적법에 의하여 이루어졌으며 코팅전에 담체를 아세톤으로 15분간 초음파 세척하여 500°C 까지 재열처리한 후 코팅하였다. 본 연구는 건조와 열처리에 따른 균열 발생을 최소화하기 위하여 코팅용 졸의 특성 및 코팅조건을 최적화하는데 그 목적이 있으므로 일단 건조-열처리 속도는 가능한 매우 느리게 하였다. 즉 일정시간 동안 코팅한 후 튜브를 실온과 데시케이터 속에서 각각 1일씩 건조시킨 후 0.3°C/min의 승온속도로 200°C 까지 가열한 다음 1시간 동안 유지시켜 최종 가스분리막을 제조하였다.

2.4. 분석 및 측정방법

담체의 기공율, 기공크기 및 분포는 수은 침투법(Autopore II. 9220 V1.07) 그리고 증류수와 N₂ 기체의 투과율은 각각 역삼투 실험장치³⁾와 기체투과율 측정장치에 의하여 측정되었으며 미세구조 분석은 SEM에 의하였다. 담체와 실리카 입자의 등전점(IEP)은 Penn Kem 3000 System을 이용하여 각각 1200°C 에서 열처리한 알루미늄 튜브와 실리카 졸로 만든 막 필름을 미분쇄한 후 0.01 mol 농도의 NaNO₃ 전해질 용액에서 측정된 전기이동도(electrophoretic mobility)로부터 구하여졌다. 또한 TEM과 quasi-elastic light scattering법에 의하여 pH와 aging에 따른 실리카 졸의 평균입자크기를 측정 분석하였으며 실리카 졸의 겔화시간은 실온에서 졸을 방치하

였을 때 졸의 유동성이 감소하여 졸 전체가 용기 벽에서 분리되는 시간으로 정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 알루미늄 담체

기체분리용 복합분리막의 지지체로 사용할 수 있는 튜브형 α -알루미나 담체가 슬립캐스팅법으로 제조되었으며 그 형상 및 표면 미세구조는 Fig. 1과 같다. 표면의 SEM 사진에서 알 수 있는 바와 같이 외부 표면 및 파단면은 내부에 비해 기공크기가 균일하지 않을 뿐만 아니라 요철이 심하여 극미세 입자 졸 코팅시 균일한 코팅층의 형성 및 균일발생억제가 용이하지 않기 때문에 본 실험에서는 주로 내부표면 코팅을 실시하였다.

또한 극미세 입자 졸로 코팅될 경우 코팅층의 미세구조와 두께는 졸의 입자크기, 농도 및 겔화농도와 담체의 기공크기 및 두께에 의하여 좌우되기 때문에 균일없는 코팅을 얻기 위하여서는 이들간의 최적화가 이루어져야만 하므로 우선 두께가 1.0 mm 정도인 담체의 기공크기 및 분포를 측정하였으며 그 결과가 Fig. 2에 주어져 있다. 담체의 기공은 0.1 μ m 정도 평균크기와 좁은 분포를 갖고 있어서 문헌상¹⁾에 발표된 담체(0.4 μ m 정도)에 비해 극미세 입자졸의 코팅용 담체로서 매우 적합하다고 할 수 있다. 코팅전 담체의 전처리 과정으로 아세톤-초음파 세척시 1100°C 에서 열처리한 담체는 강도가 낮아서 표면 미세구조가 파괴되어 많은 결함을 관찰할 수 있었기 때문에 충분한 강도를 갖도록 1200°C 에서 열처리하였다. 담체와 졸입자의 표면전하에 의한 정전기적 결합력이 졸겔 코팅에 미치는 영향을 규명하기 위하여 담체와 실리카 입자들에 대한 전기이동도를 측정한 결과(Fig. 3) α -Al₂O₃의 등전점은 5.8 정도이었는데 이에 대한 구체적인 설명은 다음 절에서 하고자 한다. 최종 코팅용 담체의 특성 및 규격이 Table 1에 주어져 있는데 이중 증류수에 대한 투과율이 낮아 용액분리용 또는 한외여과용 막의 지지체로서는 적합하지 않으나 기체용으로는 충분한 투과율을 보여주고 있다.

3.2. 코팅용 실리카 졸의 특성

3.2.1. 극미세 입자 졸

TEOS를 직접 강알칼리 수용액에 분산시켜 0.4 mol/l (SiO₂ 기준) 농도의 아주 투명한 실리카 졸을 제조하였으며 계면에서의 가수분해 반응은 종래의 알콜 수용액의 가수분해시 상당히 오랜시간이 걸리는데 비하여 아주 짧은 시간인 1시간 이내에 완결되었다. 투석(dialy-

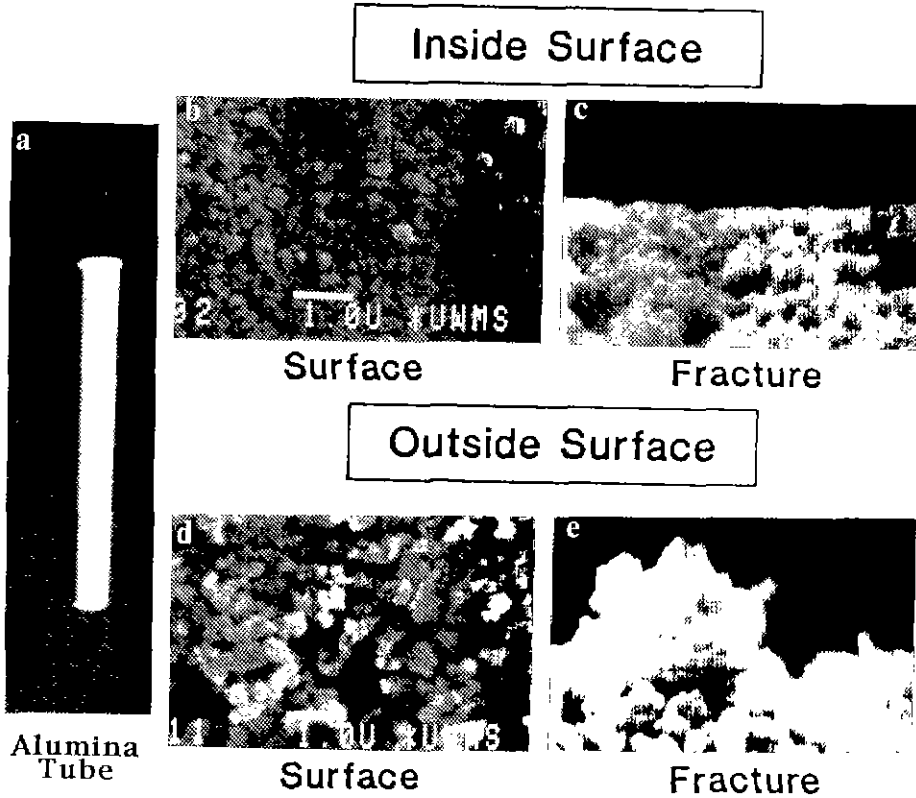


Fig. 1. Microstructure of the slipcasted alumina support for the composite membranes.

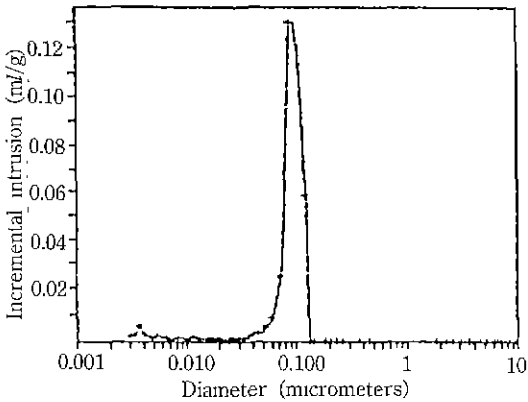


Fig. 2. Pore size distribution of the alumina support.

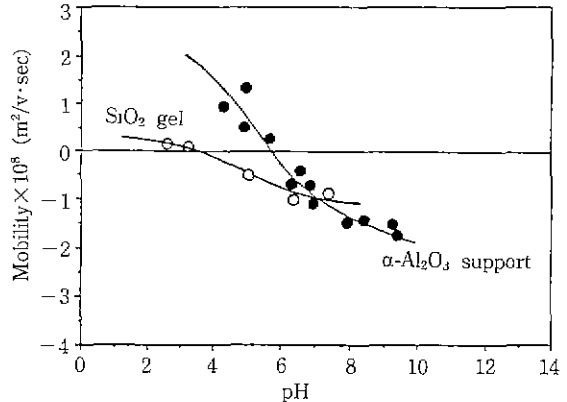


Fig. 3. Mobility of various particles vs. pH (0.01 mol/l NaNO₃).

sis)법으로 졸의 pH를 8.0 정도로 조절하였을 때 오랜 시간이 경과해도 입자성장이 일어나지 않는 매우 안정한 극미세 입자 졸을 얻을 수 있었으며 졸의 입자크기는 QELS의 레이저법으로는 측정할 수 없을 정도의 크기로서 TEM 사진 분석 결과에 의하면 대략 3 nm 정도 이하의 극미세 입자임을 알 수 있었다. 예비실험 결과

고농도의 졸을 직접 만들었을 때보다 pH가 8.0인 0.4 mol/l의 졸을 진공증발장치를 이용하여 농축시킨 졸이 훨씬 미세입자의 안정한 졸을 얻을 수 있었기 때문에 본 실험에서는 0.4 mol/l와 0.82 mol/l의 농축 졸을 코팅용 졸로 사용하였다. 또한 실리카 입자의 표면 전하가 졸의

Table 1. Specification of the Support Tube.

Material	Pure α -alumina	Shape	Tube
Mean Pore Diameter	0.1 μm	In. Dia	12.7 mm
Porosity	50 %	Thickness	1.0 mm
Total Pore Area	30 m^2/g	Length	122.0 mm
Water Permeability at 7.0×10^5 Pa: 157 $\text{l}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$			
N_2 Permeability at 3.0×10^5 Pa: 1.03×10^4 cc STP/ $\text{m}^2 \cdot \text{sec}$			

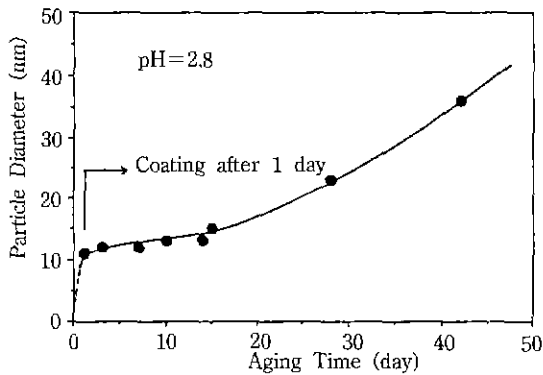


Fig. 4. Particle diameter vs. aging time of the SiO_2 sol (0.82 mol/l, 24°C).

안정성과 코팅 특성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 Fig. 3에서와 같이 전기이동도를 측정하였으며 등전점은 문헌상에 발표된 값보다 조금 높은 $\text{pH}=3.6$ 정도이었다.

3.2.2. pH와 Aging에 따른 졸의 안정성

졸-겔법에 의한 극미세 입자 졸의 코팅시 주어진 담체에 대하여 코팅용 졸의 특성과 코팅 여부, 코팅 재현성 및 균열 발생 정도와의 관계를 규명하기 위하여 Fig. 4~9에서와 같이 졸의 pH와 aging에 따른 졸 입자의 응집에 의한 입자성장을 측정하였다. Fig. 4~7은 농도가 0.82 mol/l인 실리카 졸의 pH를 2.8에서 1.5 범위까지 변화시켰을 때의 aging 영향을 보여주고 있는데 1일 정도 aging시켰을 때 모든 졸 입자가 10 nm 정도까지 성장하고 있음을 알 수 있다. 특히 pH가 2.8인 졸은 1일에서 15일까지는 서서히 성장하다가 그 이후에는 급성장하여 42일경에는 36 nm까지 성장하고 있는 반면에 pH가 1.5 일 때에는 1일 이후 오랜시간이 경과하더라도 대략 12~13 nm 정도로 더이상 성장하지 않고 안정한 상태로 유지되었으며 모든 졸의 경우에 입자가 성장하더라도 투명도에는 아무런 변화가 없었다. 전체적으로 볼 때 aging 시간이 1일 이내에서 입자성장이 상당히 일어나고 있는데 이는 미세입자일수록 응집이나 Ostwald ripening 현

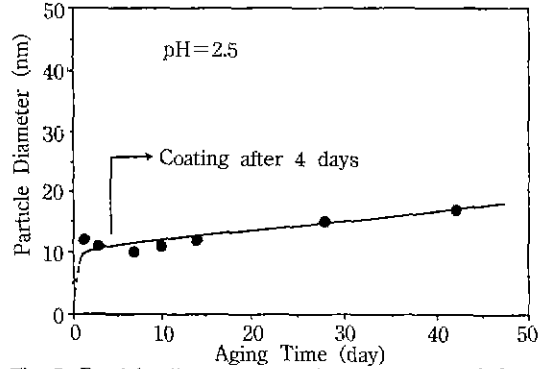


Fig. 5. Particle diameter vs. aging time of the SiO_2 sol (0.82 mol/l, 24°C).

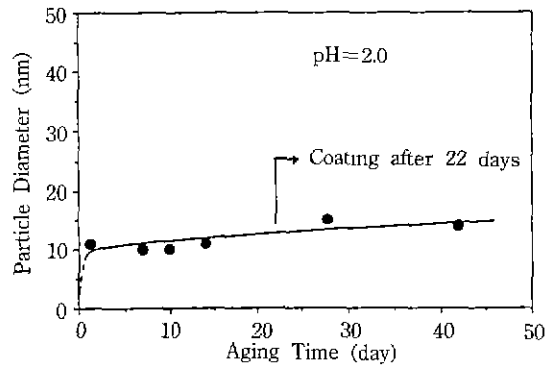


Fig. 6. Particle diameter vs. aging time of the SiO_2 sol (0.82 mol/l, 24°C).

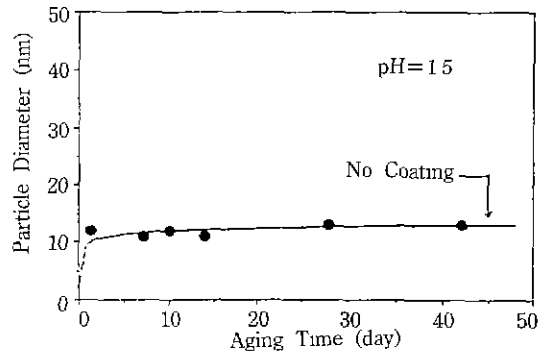


Fig. 7. Particle diameter vs. aging time of the SiO_2 sol (0.82 mol/l, 24°C).

상에 의한 입자성장이 용이하게 일어날 수 있기 때문이며 $\text{pH}=2.8$ 에서 장시간 aging에 의한 급격한 입자성장은 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 pH치가 등전점에 접근할수록 전기 이중층 구조에 의한 반발력이 약화되어 졸이 불안정하게 되는데 기인된다고 할 수 있다.

실리카 졸의 농도가 0.82 mol/l인 경우에 pH가 2.8

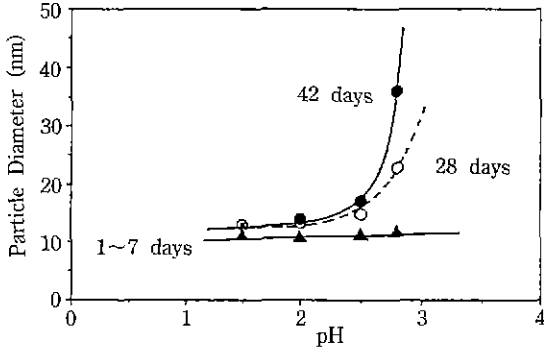


Fig. 8. Particle diameter vs. pH of the SiO₂ sol (0.82 mol/l, 24°C).

이상에서는 다음 3.3절에서 알 수 있는 바와 같이 짧은 시간내에 코팅층이 형성되어 초기 건조단계에서 심한 균열이 발생한 반면에 pH=1.5 이하에서는 45일 이상 aging하여도 코팅층이 형성되지 않았으므로 본 연구의 pH 범위를 2.8~1.5 정도로 하였다. 또한 이들 pH 범위에서 aging 시간이 1일 이내일 때에는 어떤 졸을 사용하더라도 코팅이 안되기 때문에 1일 이후의 입자성장만을 관찰하였다.

Fig. 8은 Fig. 4~7의 결과를 pH의 영향에 대하여 재 정리한 것인데 agmg 시간이 1~7일 사이에서는 pH에 따른 입자성장은 거의 무시할 수 있으나 aging 시간이 길어질수록 pH의 영향은 두드러지며 특히 pH가 2.5 이상에서는 상당한 입자성장이 일어나고 있음을 알 수 있다. 따라서 코팅의 재현성은 특정한 담체에 대하여 졸의 특성이 일정해야 하기 때문에 코팅시기 즉 aging 시간에 관계없이 코팅의 재현성을 기하기 위하여서는 pH가 대략 2.0 이하인 졸을 사용하는 것이 바람직하다.

실리카 졸의 농도에 따른 코팅 특성을 비교하기 위하여 Fig. 9에서와 같이 낮은 농도(0.4 mol/l)의 졸을 1일간 aging하였을 때 pH가 입자성장과 겔화 시간에 미치는 영향을 측정하였다. 졸의 농도가 0.4 mol/l일 때에는 0.82 mol/l의 높은 농도인 경우와 달리 pH=2.8 이하에서는 장시간 aging하여도 본 실험에 사용한 담체에 코팅될 수 있을 정도로 입자성장이 일어나지 않을 뿐만 아니라 겔화 농도에도 도달되지 않음을 알 수 있었다. 그러나 pH를 3.5~6.0 범위까지 올려주면 졸이 매우 불안정하여 하루만 aging해도 입자크기가 14 nm 이상으로 성장하고 겔화 시간도 상당히 짧아지고 있다. 일반적으로 실리카 졸은 pH가 5~7 범위에서 가장 불안정한 것으로 알려져 있으나¹⁵⁾ 본 실험에서는 이보다 pH가 조금 낮은 범위에서 이같은 현상을 관찰할 수 있었으며 졸의 농도가

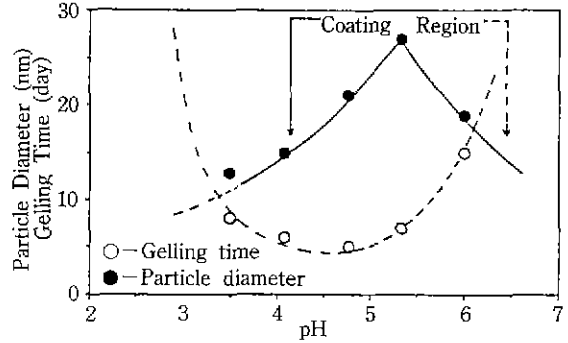


Fig. 9. Particle diameter vs. pH of the SiO₂ sol (0.4 mol/l, aging for 1 day at 24°C).

높아질수록 더 낮은 pH에서 졸이 불안정하였다. Fig. 3의 전기이동도 측정결과에서 알 수 있는 바와 같이 졸의 pH가 4 이상에서 음의 하전을 띠고 이동도도 높기 때문에 pH가 높을수록 졸이 안정할 것으로 예측할 수 있으나 실제 pH=3 이하에서 더 안정하므로 실리카졸의 안정성은 단순히 전기 이중층 구조에 의한 반반력에만 의존하지는 않는다. 이는 졸의 pH가 3~7 범위에서는 OH⁻ 이온의 농도가 높아지면서 silanol group간에 응축반응이 일어나고 결국 siloxane 결합이 형성되어 입자성장과 겔화가 용이하게 일어날 수 있다는 화학적 가교모델(chemical bridging model)¹⁶⁾에 의하여 설명될 수 있다.

3.3. 코팅 특성

졸-겔 침적법에 의한 알루미늄 담체 표면 코팅에 있어서 극미세 입자 졸의 pH와 aging 시간(AT) 그리고 침적시간(DT)에 따른 코팅층의 생성여부 및 균열 발생 정도를 열처리 후의 복합분리막에 대한 SEM 사진으로 관찰하였으며 그 중 일례가 Fig. 10에 주어지고 있다. Fig. 10은 0.82 mol/l의 졸을 특정 pH에서 침적시켜 코팅하였을 때 코팅층이 형성될 수 있는 대략적인 최소 aging 시간을 보여주고 있는데 pH가 낮아짐에 따라 aging 시간과 침적시간을 길게 하여야만 코팅이 이루어지고 있을 뿐만 아니라 코팅층도 매우 얇아져서 균열 발생이 현저히 줄어들고 있음을 알 수 있다. 일례로 pH=2.30에서도 두께를 측정할 수 없을 정도의 얇은 코팅이 이루어지고 있는 것 같으나 미세균열이 존재하고 있는 반면에 pH=2.0에서는 담체의 기공들은 모두 채워지고 담체의 미세 구조가 보일 정도로 매우 얇은 층이 형성되어 균열이 존재하지 않고 있음을 볼 수 있다. 그러나 pH=1.50 (pH=8.0에서도 동일함)에서는 Fig. 7에서 알 수 있는

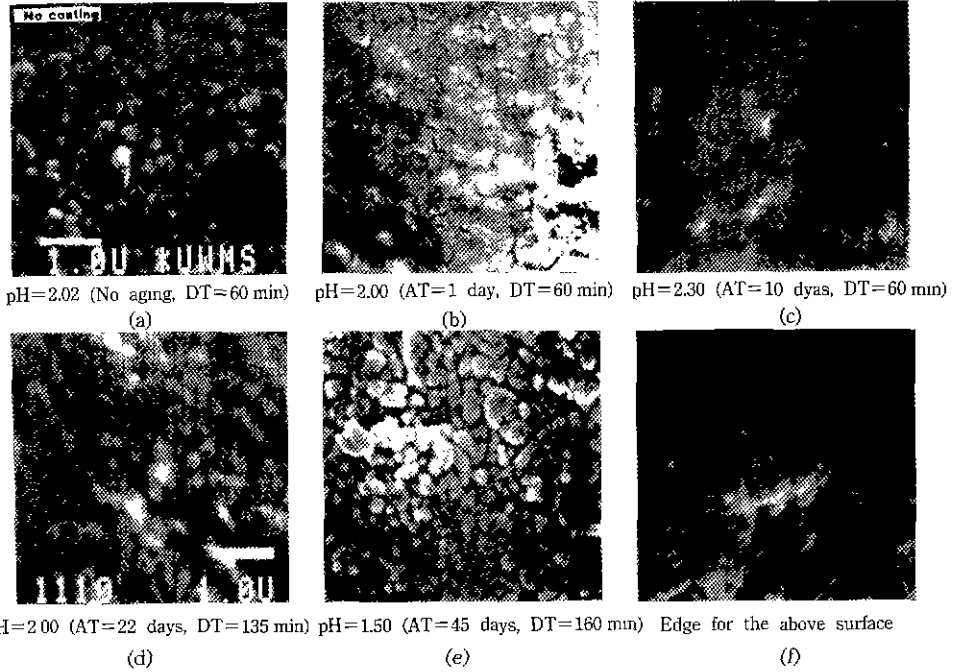


Fig. 10. SEM photographs of surfaces coated with the SiO₂ sol (0.82 mol/l) for the minimum aging time required at the given pH.

바와 같이 입자성장도 일어나지 않을 뿐더러 졸이 매우 안정하여 겔화 농도에 도달되지 못하기 때문에 45일간 aging한 후 180분간 침적하여도 코팅은 이루어지지 않고 있으며 또한 aging을 시키지 않았을 경우에도 pH=2.92에서와 같이 입자성장이 일어나기 이전이기 때문에(Fig. 4~7) 코팅을 기대할 수 없다. 위에서와 같이 모든 조건에서의 코팅층에 대한 SEM 사진들을 분석한 결과로부터 졸의 각 pH에서 코팅층이 형성될 수 있는 aging 시간과 입자크기를 Fig. 4~7에 표시하였으며 나아가서 실제 극미세 입자 졸의 코팅시 지침이 될 수 있는 코팅조건을 Fig. 11에 제시하였다. 결국 담체의 두께가 1 mm 정도이고 평균기공크기가 대략 0.1 μm인 알루미늄 튜브 안쪽면을 극미세 입자 실리카 졸로 코팅할 때 졸 입자크기가 10 nm 이상으로 성장되어야 하며 pH가 낮을수록 졸이 안정하기 때문에 담체 기공 입구에서의 겔화 농도에 용이하게 도달되기 위해서는 입자크기는 더 커져야만 하는데 코팅되기 위한 입자크기는 pH가 감소함에 따라 직선적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 졸의 pH=1.5에서 코팅되기 위한 입자크기는 대략 15 nm 정도인데 반하여 Fig. 7에서 볼 때 아무리 장시간 aging하여도 입자가 13 nm 이상 성장하지 않기 때문에 Fig. 10에서와 같이 코팅이 이루어질 수 없다.

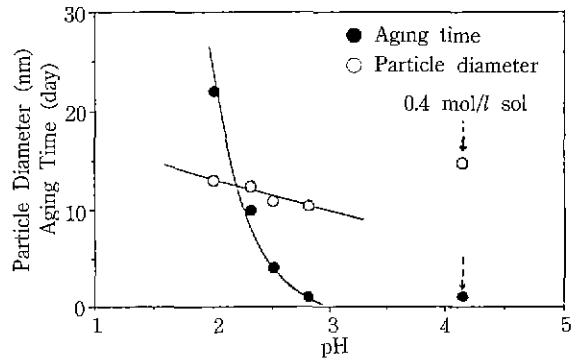


Fig. 11. Minimum aging time and particle diameter required for coating at the given pH of the SiO₂ sol (0.82 mol/l, 24°C).

Fig. 12는 Fig. 9에서와 같은 특성을 갖는 0.4 mol/l인 졸로 코팅한 막에 대한 표면 사진으로서 pH=4에서는 코팅이 이루어지지 않고 있으나 pH=5에서는 상당한 균열이 발생하는 것으로 봐서 극미세 입자 졸의 코팅 특성은 pH에 매우 민감하다고 할 수 있다. Fig. 9에 표시한 코팅 영역에서 pH가 5 정도에서는 졸이 매우 불안정하여 입자성장이 급격히 일어날 뿐만 아니라 겔화 농도가 매우 낮기 때문에 겔화에 의한 코팅이 잘됨과

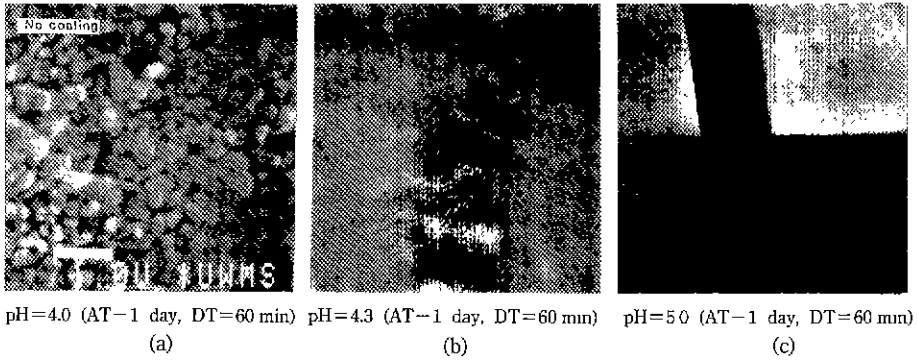


Fig. 12. SEM photographs of surfaces coated with the SiO₂ sol (0.4 mol/l) at various pH.

동시에 건조시 높은 수축율에 의하여 균열이 쉽게 발생하게 된다.

또한 알루미늄 담체의 실리카 입자의 표면 전하가 졸-겔 침적법에 의한 다공성 담체 표면 코팅에 미치는 영향을 규명하기 위하여 Fig. 3과 Fig. 10~12를 비교 분석하였다. 일반적으로 두 표면전하의 부호가 서로 다를 경우에는 정전기적 인력에 의하여 코팅이 용이한 반면에 동일할 때에는 반발력 때문에 코팅이 잘 이루어지지 않는다고 한다¹⁷⁾. 그러나 본 실험 결과에 의하면 모든 pH 범위에서 실리카 입자의 크기와 졸의 안정성에 따른 겔화 농도에 도달 여부에 따라 표면 전하의 부호에 관계없이 코팅이 이루어지고 있다. 특히 Fig. 3에서 pH가 3 이하나 6 이상에서 담체나 실리카 입자가 모두 동일한 부호의 전하를 띠고 있으나 코팅이 잘되고 있는 것으로 봐서 pH에 따라 화학적 가교를 형성하는 실리카 졸을 이용한 다공성 담체 표면의 졸-겔 코팅에는 두 표면 전하에 의한 정전기적 영향은 중요하지 않다고 할 수 있다.

이상과 같은 극미세 입자 실리카 졸의 코팅 특성으로부터 분리막내의 균열 발생을 억제하고 재현성있는 코팅을 하기 위하여서는 특정 농도에서 코팅이 될 수 있는 입자크기까지 입자성장이 일어난 다음에 졸이 안정화되어 더이상 입자가 성장하지 않고 겔화 농도가 높아서 건조에 의한 수축을 최소화할 수 있도록 가능한 낮은 pH 범위에서 일정시간 aging한 후 코팅하는 것이 최적 코팅 조건임을 알 수 있었다. 또한 가급적 낮은 pH 범위에서 코팅할수록 코팅 시간이 길어지게 되어 실제 공정에서의 코팅층 두께 및 재현성 조절이 용이하다. 본 연구에서 제조한 최종 튜브형 기체 분리막의 전체적인 균열 발생 유무와 분리막 특성은 SEM 사진에 의한 관찰 이외에 기체 투과율 실험에 의하여 연구되었으며 이에 대한 구체적인 결과는 본 논문의 후속편에서 언급하고자 한다.

4. 결 론

기체분리용 복합분리막의 지지체로 적합한 튜브형 α-알루미나 담체는 슬립캐스팅법으로 성형한 후 1200°C에서 열처리함으로써 대략 0.1 μm 평균기공크기의 좁은 분포와 1.03×10⁴ cc STP/m²·sec 정도의 질소투과율을 갖고 있었으며 기공크기가 보다 균일하고 매끈한 튜브의 안쪽면에서 극미세 입자졸의 코팅이 용이함을 알 수 있었다.

TEOS를 강알칼리 수용액과의 계면에서 직접 가수분해시켰을 때 1시간 이내에 가수분해반응이 완결될 뿐만 아니라 pH=8에서 입자크기가 3 nm 정도 이하의 안정한 극미세입자(nanoparticulate) 실리카졸을 제조할 수 있었으며 pH=4~5에서 가장 불안정하였다. 실리카졸의 입자는 pH=7 이하의 범위에서 pH에 관계없이 1일 이내에 10 nm 정도까지 성장한 다음에, pH가 높을수록 aging 시간에 따라 계속 성장하지만 pH=2.0 이하에서는 초기 수일내에 12~13 nm까지 성장한 후에는 더이상 성장하지 않고 안정한 상태로 유지되었다.

본 실험에서 사용한 담체를 극미세입자 실리카졸(0.82 mol/l)로 코팅할 때 졸의 입자는 최소한 10 nm 이상으로 성장되어야 하며 코팅되기 위한 입자크기는 pH에 따라 직선적으로 감소하였다. 분리막내의 균열발생을 억제하고 재현성있는 얇은층의 코팅을 하기 위하여서는 낮은 농도의 졸이 안정화되어 더이상 입자성장이 일어나지 않고 겔화농도가 높아서 건조에 의한 수축을 최소화할 수 있는 낮은 pH(pH=2.0) 범위에서 일정시간(22일) 동안 aging한 후 코팅하는 것이 최적임을 알 수 있었다. 졸-겔 침적 공정에서 담체와 실리카 입자의 표면전하에 의한 정전기적 영향은 중요하지 않지만 특정담체의 미세구조와 졸의 코팅 특성이 일치되어야만 결함이 없는 기체분리용 복합막의 제조가 가능하였다.

감사의 글

1990년도 문교부 교수 해외파유 연구계획에 의하여 미국 위스콘신대학 Water Chemistry Program에서 수행된 연구의 일환인 본 연구가 이루어질 수 있도록 지원해준 양 기관에 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 (1992).
2. K.K. Chan and A.M. Brownstein, "Ceramic Membranes-Growth Prospects and Opportunities," *Am Ceram Soc. Bull.*, **70**(4), 703 (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 (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, Montpellier, France (1990).
7. H.P. Hood and M.E. Nordberg, U.S. Patent 2,106,744 (1938).
8. S.H. Hyun and B.H. Choi, "Preparation of Porous Glass Membranes by the Phase-Separation Technique," *J. Korean Ceram Soc.*, **25**(1), 59 (1988).
9. S. Nakao, T. Nomura, S. Kimura, and A. Watanabe, "Formation and Characteristics of Inorganic Dynamic Membranes for Ultrafiltration," *J. Chem. Eng. Soc. Japan*, **19**, 221 (1986).
10. L.C. Klein and N. Giszpenc, "Sol-Gel Processing for Gas Separation Membranes," *Am. Ceram Soc. Bull.*, **69**(11), 1821 (1990).
11. M. Konno, M. Shundo, S. Sugawara, and S. Saito, "A Composite Palladium and Porous Aluminum Oxide Membrane for Hydrogen Gas Separation," *J. Membranes Sci.*, **37**, 193 (1988).
12. G.P. Pez, R.T. Carlin, D.V. Laciak, and C. Soresen, "Method for Gas Separation," U.S. Pat. 4,761,164 (1988).
13. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York (1990).
14. L. Chu and M.A. Anderson, Personal Communication (1991).
15. R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York (1979).
16. W. Stumm and J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York (1981).
17. R.A. Peterson, M.J. Gieselman, M.A. Anderson, and C.G. Hill, Jr., "Charge Effects on Membrane Structure and Permeability." Proceedings of the 1990 International Congress on Membranes and Membrane Processes, pp. 549, Chicago (1990).