

기체분리용 세라믹 복합분리막의 개발 : III. 기체투과 모델에 의한 막의 특성 규명

현상훈 · 윤성필 · 강범석
연세대학교 세라믹공학과
(1992년 10월 8일 접수)

Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation: III. Examination of Membrane Characteristics by the Gas Permeation Model

Sang-Hoon Hyun, Sung-Pil Yoon, and Beom-Seok Kang
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received October 8, 1992)

요 약

졸-겔 코팅법에 의한 세라믹 복합분리막의 제조시 막 전체에 대한 균열 존재유무, 막의 재현성 및 미세구조 특성 등을 실질적으로 평가할 수 있는 복합분리막에 대한 기체투과 모델 수식이 유도되었다. 다공성 알루미나 튜브를 담체로 한 TiO_2 와 SiO_2 복합막의 N_2 기체 투과율 데이터에 대한 모델 분석 결과를 근거로 막내의 균열 존재유무와 분리막층의 형성구조를 모델화하였으며 이로부터 졸-겔 코팅시 담체의 기공 코팅(pore-filled coating)이 이루어질 때만이 균열이 없고 재현성있는 복합막의 제조가 용이함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Model equations for the gas permeation through a ceramic composite membrane were derived for examining the existence of crack, the reproducibility, and the microstructural properties of composite membranes. From the results of analyzing the nitrogen permeability data through alumina-tube supported TiO_2 and SiO_2 composite membranes, the extent of cracking, and the formation and structure of membrane top-layers were modelled. It was proved that the crack-free and reproducible composite membranes could be easily prepared only by the pore-filled coating within pores of the support in the sol-gel coating process.

1. 서 론

세라믹 복합분리막(composite supported membrane)은 분리막층(top-layer)과 이를 지지하기 위한 다공성 담체(porous support)로 구성되어 있으며 막분리 특성은 일차적으로 분리막층에 의하여 좌우되나 기체투과량과 기계적 또는 열적 안정성은 담체에 의하여서도 좌우되기 때문에 이들 두 층에 대한 특성 규명이 반드시 이루어져야만 한다. 그러나 복합분리막인 경우 박막형 분리막층과 담체를 구별하여 실험적으로 이들 특성을 측정하기가 매우 어렵다. 특히 극미세입자(nanoparticulate) 졸-겔 코팅인 경우에는 박막 코팅(top-layer coating) 이외에 담체의 기공을 채우는 기공코팅(pore-filled coating)

도 동시에 이루어지기 때문에 실험적인 특성 분석이 거의 불가능하다. 따라서 기체분리용 복합분리막의 특성을 규명하기 위하여서는 극미세 기공을 통한 누순 유동(Knudsen flow)과 큰 기공을 통한 점성 유동(viscous flow) 특성을 이용한 기체 투과 모델을 사용하는 것이 훨씬 효율적이라고 할 수 있다¹⁻⁴.

일반적으로 복합분리막의 제조시 가장 문제시되는 코팅층에 대한 균열 존재 유무와 재현성 여부를 SEM 또는 TEM 사진에 의하여 판별하고 있으나⁴⁻⁶ 이는 매우 국부적인 표면(micro-region)에 국한되므로 일차적인 검증은 될 수 있으나 실제 사용될 수 있는 막의 전표면에 대한 실질적인 균열 검출 방법은 될 수 없다. 그러나 기체투과 모델을 이용함으로써 막 전체에 대한 균열 존재

^{1,2)} 및 재현성 등을 용이하게 평가할 수 있을 뿐만 아니라 복합분리막내의 분리막층의 형성구조 및 미세구조 특성 등에 대한 분석이 가능하므로 효율적인 막의 제조공정에 대한 최적 정보를 제시할 수도 있다.

본 연구에서는 복합분리막의 기체투과율에 대한 수식적 모델을 유도하고 이 모델을 이용하여 복합분리막의 미세구조 특성에 따른 복합막내의 압력구배와 기체투과 특성 분석 방법을 제시함과 동시에 본 실험실에서 제조한 티타니아와 실리카 분리막층내의 균열존재 유무 및 코팅의 재현성에 대한 평가와 효율적인 복합분리막 제조를 위한 분리막층의 형성구조 분석을 실시하였다.

2. 복합분리막내의 기체투과모델

2.1. 기체투과모델

복합분리막내에서의 기체이동은 담체와 분리막층에서의 복합적인 기체이동 기구에 의하여 이루어지기 때문에 막을 통한 기체 투과율(permeability)은 담체와 분리막층의 미세구조 특성에 의하여 좌우된다. 기체투과율 측정에는 높은 투과율을 요하는 막분리 특성 그 자체로서도 중요한 의미를 갖고 있지만 분리막층 코팅시 막 시판 전체에 대한 균열 존재 유무를 판별할 수 있으므로 Burggraaf²⁾ 등이 제시한 기체투과율 모델 분석방법에 의한 막내에서의 기체투과율 분석은 기체분리막의 제조공정에 있어서 필수적이라고 할 수 있다. 그러나 본 논문에서는 본 연구에서 실시하고 있는 기체투과율 측정방법이 문헌상^{1,2)}의 방법과는 다르기 때문에 투과율 측정방법에 일치할 뿐만 아니라 균열 발생 유무 및 이에 따른 기체투과율 변화 경향을 분석함과 동시에 분리막층의 형성구조 등을 규명하기 위하여 이들 모델을 수정 및 보완하였다.

복합분리막내에서 기공벽면에 흡착이 일어나지 않는 불활성 기체의 이동은 주로 기공크기에 따라 Poiseuille식에 의한 점성유동(viscous flow)과 자유분자유동에 의한 누수유동(Knudsen flow)이 동시에 일어나게 되며 단일성분 기체투과율 $q(\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 는 다음과 같은 식들로 표시될 수 있다³⁾. 이들 모델에 대한 가정과 유도 과정은 이미 참고문헌¹⁻⁴⁾상에 구체적으로 언급되어 있기 때문에 중복을 피하고 단순히 결과만을 인용하고자 한다.

$$q = \alpha + \beta \cdot P_{av} \quad (1)$$

$$q = \frac{F}{P_h - P_l} \quad (2)$$

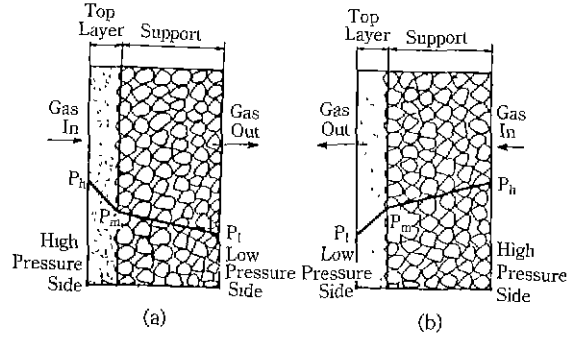


Fig. 1. Direction of gas flow in composite membranes: (a) high pressure on the top-layer side and (b) low pressure on the top-layer side.

$$\alpha = \left(\frac{8r}{3L(2\pi MRT)^{1/2}} \right) \frac{\epsilon}{k_t} \quad (3)$$

$$\beta = \left(\frac{r^2}{8L\mu RT} \right) \frac{\epsilon}{k_t} \quad (4)$$

$$P_{av} = \frac{P_h + P_l}{2} \quad (5)$$

식 (1)에서 α 와 β 는 각각 Knudsen과 viscous 유동에 의한 투과율 계수를 의미하며 식 (3)과 (4)와 같이 정의된다. 식 (2)~(5)에서 P_h 와 P_l 은 각각 기체투과시 고압과 저압쪽에서의 압력(Pa), P_{av} 는 평균압력 F는 평균 압력 P_{av} 에서 투과량($\text{mole}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), r은 평균 기공반경(m), R은 기체상수, T는 측정온도, L은 막의 두께(m), μ 는 기체의 점도($\text{g}/\text{m} \cdot \text{s}$) 그리고 M은 투과기체의 분자량이다. 특히 식 (3)과 (4)에서 알 수 있는 바와 같이 다공성 분리막내에서 기체투과에 유효한 단면적과 기공길이를 고려해 주기 위하여 기공율(ϵ)과 기공의 굴곡성(k_t : tortuosity)에 대한 인자를 사용하여 보정하였다.

복합분리막의 경우 Fig. 1에서와 같이 담체의 큰 기공과 분리막층내의 미세기공이 모두 존재하기 때문에 분리막층에 균열이 존재하지 않더라도 식 (1)에 따라 투과율은 측정압력에 비례해서 증가하게 된다. 따라서 분리막 층에서의 균열 유무를 판별하기 위하여서는 균열이 없을 경우 점성유동이 일어나지 않는 분리막층내에서만 투과율을 측정해야만 하는데 실험적인 측정이 불가능하기 때문에 다음 절에서와 같은 투과율 분석 모델을 이용한다.

2.2. 분리막층의 투과율

일반적으로 Fig. 1의 투과실험에서와 같이 즐-겔 코팅

시 줄의 입자 일부가 담체의 기공내부로 침투되지 않아서 담체와 분리막층간의 계면이 뚜렷이 구분되고 Fig. 1(a)의 경우에서처럼 분리막층쪽에 고압이 걸릴 때 분리막층과 담체간의 계면에서의 압력 P_m' 은 다음과 같이 구할 수 있다. 즉 복합분리막에서의 총 기체투과 저항성은 열전달이나 전기전도의 경우와 마찬가지로 각층에서의 기체투과 저항성에 대한 연속저항 모델(resistances in series model)^{10,11}에 의하여 식 (6)과 같이 표시될 수 있으며 이 식의 각 항에 식 (1)에 의하여 표시될 수 있는 기체투과율을 대입한 후 정리하면 계면에서의 압력 P_m' 은 식 (7)과 같다.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{top}} + \frac{1}{q_s} \quad (6)$$

$$P_m' = \{ (\alpha_s/\beta_s)^2 + 2P_h(\alpha_s/\beta_s) + P_h^2 + 2F/\beta_s \}^{1/2} - \alpha_s/\beta_s \quad (7)$$

식 (6)과 (7)에서 아래 침차 top과 s는 각각 분리막층과 담체를 의미하며 식 (7)에서 α_s 와 β_s 는 순수 담체에 대한 평균압력에서의 투과율 데이터를 식 (1)에 따라 플롯하였을 때 직선의 절편과 기울기로부터 구할 수 있다. 또한 분리막층을 통한 투과율은 복합분리막내에 정상유동(steady state flow)이 이루어진다고 가정한다면 분리막층내의 평균압력 $P_{av} = (P_h + P_m')/2$ 에서의 투과율 q_{top} 은 다음 식으로부터 계산될 수 있다.

$$q_{top} = F/(P_h - P_m') \quad (8)$$

결국 식 (8)을 이용하여 분리막층내의 평균압력 [$P_{av} = (P_h + P_m')/2$]에 대한 투과율을 계산한 결과가 압력에 무관하다면 식 (1)에서 알 수 있는 바와 같이 점성유동에 의한 기체이동이 없기 때문에 균열이 존재하지 않을 뿐만 아니라 누출유동만이 일어날 수 있을 정도의 미세 기공만이 존재한다고 할 수 있다.

반면에 Fig. 1(a)와는 달리 막의 제조 및 투과율 측정 실험의 편의상 본 연구에서와 같이 [Fig. 1(b)] 담체쪽에 고압이 걸리고 분리막층 쪽에서 투과율을 측정할 경우에 계면에서의 압력 P_m 은 Fig. 1(a)에서의 P_m' 과 다르기 때문에 식 (7)을 사용할 수가 없게 된다. 그러나 식 (6)에서 q 는 압력차가 $P_h - P_1$ 일 때 복합막의 투과율을 나타내고, q_{top} 과 q_s 는 각각 압력차가 $P_m - P_1$ 과 $P_h - P_m$ 일 때 분리막층과 담체에서의 투과율을 나타내기 때문에 계면에서의 압력 P_m 은 식 (7)의 유도 경우와 마찬가지로 식 (6)에서 유도하면 다음과 같다

$$P_m = \{ (\alpha_s/\beta_s)^2 + 2P_h(\alpha_s/\beta_s) + P_h^2 - 2F/\beta_s \}^{1/2} - \alpha_s/\beta_s \quad (9)$$

따라서 식 (9)에 의하여 계면에서의 압력(P_m)을 구한다면 식 (8)에서와 같은 방법으로 식 (10)에 의해서 분리막층내에서만 투과율을 구할 수 있게 된다

$$q_{top} = \frac{F}{P_m - P_1} \quad (10)$$

식 (9)와 (10)을 비교해 볼 때 만일에 분리막층에 균열이 존재한다면 q_{top} 은 측정압력이 증가함에 따라 증가 또는 감소하는 두가지 현상이 나타날 수 있다. 즉 분리막층에 커다란 균열이 많이 존재한다면 대부분의 기체는 균열부분을 따라 이동하게 되고 측정압력이 증가함에 따라 P_m 이 P_1 과 비슷할 정도로 아주 낮아져 $P_m - P_1$ 이 거의 일정한 반면에 F는 균열이 없는 경우보다 점성유동 효과에 의하여 급격히 증가하게 되어 식 (10)을 이용하여 계산한 분리막층에서의 투과율은 증가하게 된다. 그러나 상대적으로 작은 미세균열만이 존재한다면 식 (8)과 (9)에서와는 달리 측정압력 P_h 가 증가함에 따라 압력차 $P_m - P_1$ 의 급격한 증가 정도에 비해 F의 증가량이 적기 때문에 결국 식 (10)을 이용하여 계산한 분리막층에서의 투과율이 Fig. 1(a)에서와는 반대로 감소하는 특이한 현상을 나타내게 될 수도 있다.

3. 실험 및 분석방법

본 연구의 목적이 세라믹 복합분리막의 특성 규명을 위한 기체투과모델 분석에 있으므로 본 연구실에서 제조한 막의 미세구조 특성과 기체 투과율에 대한 데이터만 인용하고자 한다. 복합분리막의 지지체인 α -알루미나 담체는 슬립캐스팅법으로 직경이 14 mm이고 길이가 125 mm 정도인 튜브형으로 제조되었으며 줄-겔법에 의하여 튜브의 안쪽면에 분리막 층(top-layer)을 코팅하였다. 티타니아¹²와 실리카¹³ 복합분리막의 제조 및 질소 기체투과량 측정¹³ 방법들에 대한 구체적인 설명은 각각의 인용문헌상에 명기되어 있다.

기체투과율 분석을 위한 모델은 제 2장에서 언급한 바와 같이 기체투과량 측정방법에 따라 적용할 수 있는 수식을 달리해야 한다. 본 연구에서는 실험장치의 편의상 일반적인 측정법과는 반대로 Fig. 1(b)에서와 같이 담체 쪽이 고압(P_h)이고 코팅층쪽이 저압(P_1)인 상태에서 측정하였기 때문에 분리막층을 통한 기체투과율은 식 (9)와 (10)을 이용하여 계산하였다. 즉, 순수담체만에 대한 질소 투과량(F)에 대한 실험데이터와 식 (1)과 (2)에 의하여 구한 투과율들을 평균압력($P_{av} = (P_h + P_1)/2$)에 대하여 플롯하였을 때의 직선의 절편과 기울기로부터 α_s 와 β_s 를

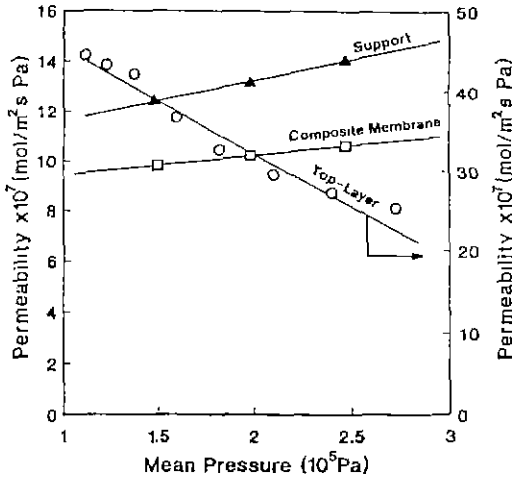


Fig. 2. Permeability of nitrogen gas through the TiO₂ composite membrane at 298 K.

구한 다음 분리막층내에서의 투과율(q_{top})은 식 (9)에서 계산한 제면압력(P_m)과 식 (10)에 의하여 구하였다.

분리막층내의 평균압력 [$P_m = (P_m + P_1)/2$]에 대하여 투과율을 플롯하였을 때 투과율의 압력 의존도와 투과율 데이터의 재현성에 따라 분리막층내의 균열 존재 유무와 막 코팅의 재현성 여부를 규명하였으며 복합분리막, 담체 및 분리막층에 대한 각각의 투과율을 비교함으로써 분리막층의 형성구조에 대한 해석을 시도하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 복합분리막의 투과율

졸-겔 코팅법에 의하여 다공성 알루미늄 담체 튜브 안쪽면을 코팅하여 제조한 TiO₂와 SiO₂ 복합분리막과 각 담체에 대한 질소투과율 측정 결과중의^{4,12)} 일례가 투과율 모델 분석을 위하여 Fig. 2~3에 주어지 있다. Fig. 2는 졸-겔 침지법으로 17 nm 정도의 커다란 TiO₂ 입자 졸로 일차코팅한 후에 다시 10 nm 이하의 극미세입자 졸로 2차에 걸쳐 코팅을 실시한 경우로서 복합분리막의 경우 담체에 비해 투과율이 20% 정도 낮아지고 있으나 담체의 경우와 동일한 압력 의존성을 보여주고 있다. 제 2장 식 (1)에서 알 수 있는 바와 같이 복합분리막에 있어서 분리막층(top-layer)에 균열이 없다고 가정하더라도 담체의 영향에 의하여 압력 의존성은 있을 수 있으나 담체에서와 똑같은 경향을 보여주고 있는 것은 분리막층에 균열이 존재할 가능성이 높다고 할 수 있다. 구체적인 균열 존재 유무는 다음 절의 분리막 층에 대한 투과율 분석에 의

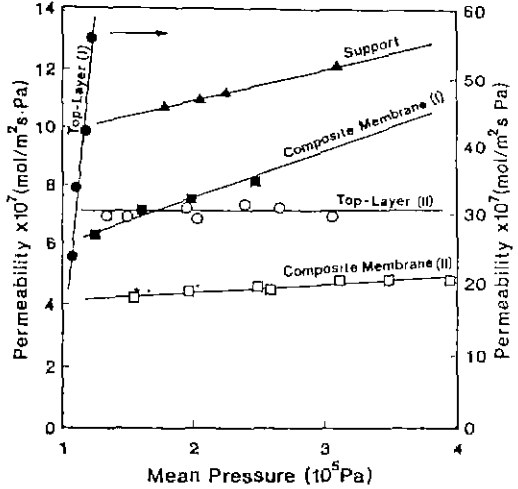


Fig. 3. Permeability of nitrogen gas through the SiO₂ composite membranes at 298 K: (I) SiO₂ membrane by the sol-gel dip coating and (II) by the modified sol-gel coating.

하여 평가할 수 있을 것이다.

Fig 3은 5 nm 정도 이하의 극미세입자(nanoparticulate) 실리카 졸을 이용하여 제조한 복합분리막에 대한 투과율 데이터이다. 종래에 흔히 사용되어져온 졸-겔 침지(sol-gel dip coating)법에 의한 1회 코팅인 경우[Fig. 3에서 composite membrane(I)로 표시]에는 Fig. 2의 composite membrane에서의 비슷한 경향을 보여주고 있는 반면에 본 연구실에서 새로이 개발된 졸-겔 코팅법[Fig. 3에서 composite membrane(II)로 표시]에 의한 복합분리막은 투과율 자체가 담체에 비해 50% 이상 낮을 뿐만 아니라 압력에 대한 의존성도 상당히 감소되고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 담체의 큰 기공을 통한 점성유동(viscous flow) 영향이 거의 무시되고 담체를 통한 기체이동이 주로 누슨유동(Knudsen flow)에 의해 이루어지고 있다고 할 수 있다. 이처럼 코팅이전에 존재했던 담체의 큰 기공들이 소멸된 이유는 극미세입자 졸이 담체의 큰 기공내부에서 겔화되어 기공코팅(pore-filled coating)이 이루어지고 있기 때문이라고 할 수 있다. 분리막층에 대한 투과율 분석에 필요한 α_s 와 β_s 는 제 3장에서 언급한 바와 같이 각 담체의 투과율 데이터를(Fig. 2~3)로부터 구하였으며 Table 1에 주어지 있다.

4.2. 균열유무에 따른 분리막층의 투과율

본 실험에서 측정된 투과율은 Fig. 1(b)에서와 같은 방법으로 측정하였기 때문에 제 2장의 식 (9)와 (10)을

Table 1. Parameters Used for Analyzing the Permeation Model

Type of Composite Membranes	Support	
	α_s $\times 10^7$ (mol/m ² ·s·Pa)	β_s $\times 10^{12}$ (mol/m ² ·s·Pa ²)
TiO ₂	10.641	1.259
SiO ₂ (I)	7.621	0.721
SiO ₂ (II)	8.729	1.097

이용하여 제 3장에서 설명한 바와 같이 Table 1에 주어진 α_s 와 β_s 그리고 실험적으로 측정된 투과량(F_s) 테이타로부터 투과율을 계산하였으며 그 결과가 Fig. 2~3에서 top layer에 대한 투과율로 표시되어 있다. Fig. 2의 TiO₂ 분리막층에 대한 투과율은 평균압력이 증가함에 따라 투과율이 거의 직선적으로 감소하는 것으로 봐서 분리막층내에 미세균열이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이를 뒷받침하기 위하여 분리막층에 대한 표면을 SEM 사진으로 관찰하였으며 그 결과 Fig. 4(a)의 SEM 사진에서

알 수 있는 바와 같이 미세균열이 존재하고 있음을 확인하였다. 문헌상^{12,11)}에서와는 달리 압력증가에 따라 투과율이 감소하는 것은 투과율 측정시 담체쪽이 고압이고 분리막층쪽이 저압일 때 나타날 수 있는 현상으로서 제 2장의 모델 특성에 대한 설명과도 좋은 일치를 보여주고 있다.

Fig 3의 실리카 복합분리막의 경우 졸-겔 침지법에 의한 top-layer(I)에 대해서는 평균압력이 증가함에 따라 투과율이 매우 높을 뿐만 아니라 급격히 상승하고 있다. 이는 분리막층의 두께가 매우 얇고 제 2장에서 설명한 바와 같이 커다란 균열이 많이 존재하고 있기 때문이라고 할 수 있는데 이 또한 Fig. 4(b)의 SEM 사진과도 일치하고 있다. 반면에 새로운 졸-겔 코팅법에 의한 top-layer(II)에 대한 투과율은 압력에 대한 의존이 전혀 없으므로 식 (1)에서 볼 때 기체이동이 오직 Knudsen 유동에 의해서만이 이루어진다고 할 수 있다. 따라서 이러한 분리막층내에서는 Fig. 4(c)에서도 알 수 있는 바와 같이 균열이 존재하지 않을 뿐만 아니라 Knudsen 유동 즉 자유분자 유동이 일어날 수 있을 정도의 미세한 기공

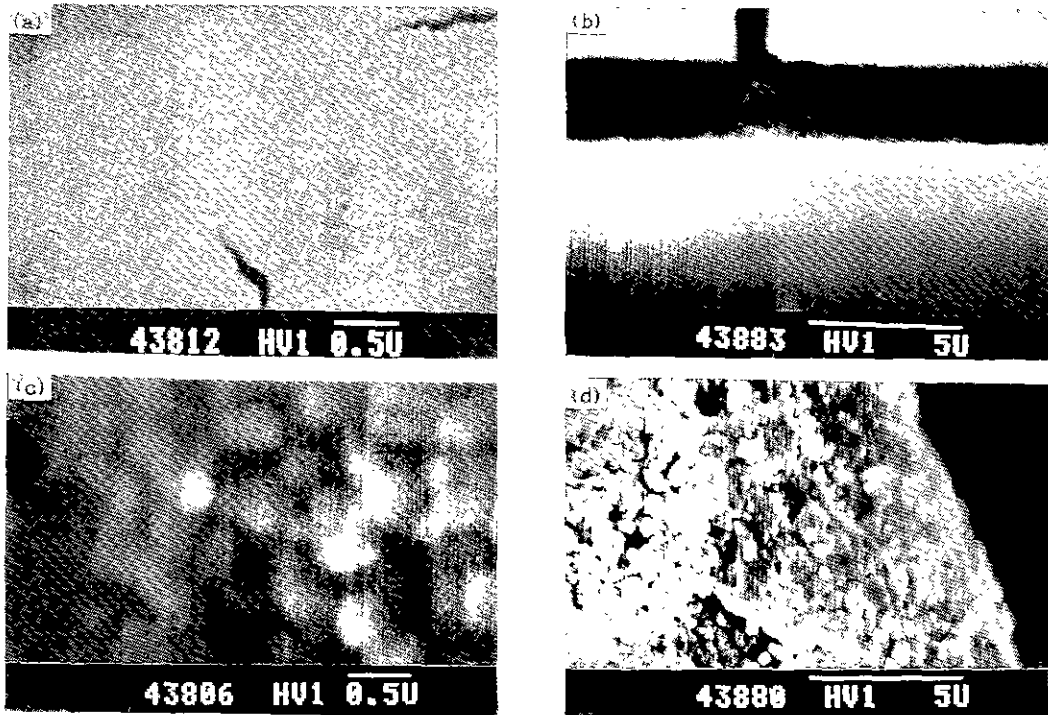


Fig. 4. SEM photographs of membrane surfaces: (a) TiO₂ surface, (b) SiO₂ surface by the sol-gel dip coating, (c) SiO₂ surface by the modified sol-gel coating, and (d) fracture surface of the SiO₂ composite membrane by the modified sol-gel coating.

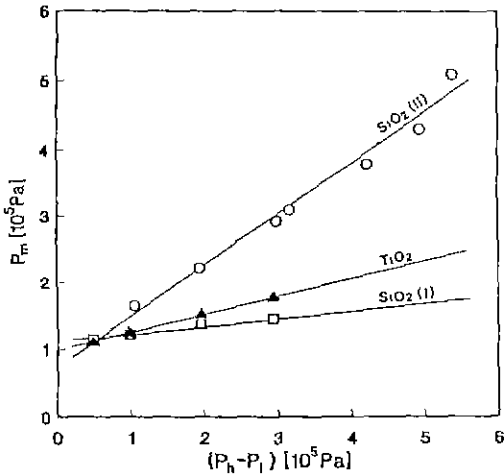


Fig. 5. Effects of the measured pressure difference on pressures at the interface in the composite membranes.

등만이 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한 똑같은 조건에서 제조한 여러 개의 복합분리막 시편에 대한 투과율 측정결과가 서로 거의 일치하므로 결론적으로 top-layer (II)에 해당되는 복합분리막은 균열이 없을 뿐만 아니라 재현성있게 제조될 수 있었다.

4.3. 분리막층의 형성구조

졸-겔 코팅시 담체내에 형성되는 분리막층의 구조를 설명하기 위하여 Fig. 1(b)와 같은 방법으로 투과율을 측정하였을 때 측정 압력차(P_h-P₁)에 따른 담체와 분리막층 계면에서의 압력(P_m)의 변화를 식 (9)에 의하여 계산한 결과가 Fig. 5에 주어져 있다.

단순한 졸-겔 침지법에 의하여 실리카를 코팅하였을

때[SiO₂(I)의 경우]에는 측정압력차가 6×10⁵ Pa 정도까지 증가하여도 계면에서의 압력이 1.8×10⁵ Pa 정도로 대기압보다 별로 높지 않아서 분리막층을 통한 기체투과 저항이 매우 낮음을 알 수 있다. Fig. 3과 4에서도 알 수 있듯이 P_m이 매우 낮은 값을 갖는 이유는 분리막 코팅층이 담체의 기공 표면을 완전히 피복시키지 못하고 있을 뿐만 아니라 그 두께도 매우 얇고 또한 커다란 균열이 많이 존재하기 때문이며 이로 인해서 균열이 없는 실리카 복합분리막(II)에 비해 복합분리막이나 담체의 투과율간에 차이가 훨씬 적어지게 된다. 특히 기체분리용 복합분리막의 제조에 적합한 극미세입자 졸의 코팅시에는 단순한 졸-겔 침지코팅법으로는 특정 pH 범위에서 장시간 코팅하여도 적당한 두께의 분리막층이 형성되지 않는다고 할 수 있다. 반면에 새로운 졸-겔 코팅법[SiO₂(II)에 의한 복합분리막에서의 계면 압력은 고압쪽의 압력(P_h)에 비해 조금 낮은 상당히 높은 압력을 보여주고 있어서 담체의 기공 내부에 형성된 분리막층이 두꺼울 뿐만 아니라 균열이 존재하지 않기 때문에[Fig. 4(d)] 기체투과 저항성이 크게 된다. TiO₂ 분리막의 경우는 SiO₂(I)의 경우보다는 입자가 큰 TiO₂ 졸로 일차코팅하였기 때문에 두꺼운 분리막층이 담체 표면에 형성되고 있지만 미세균열이 존재하므로 계면에서의 압력은 SiO₂(II)에 비해서 훨씬 낮고 투과율은 높은 편이다. 이상과 같은 투과율(Fig. 2~3), 표면사진(Fig. 4)과 계면에서의 압력(Fig. 5) 데이터를 종합할 때 Fig. 6과 같은 코팅층의 형성구조를 모델화 할 수 있다.

Fig. 6(c)에서 알 수 있는 바와 같이 분리막층이 주로 담체의 기공내부에 우선 형성된 후에 담체표면 코팅이 이루어지기 때문에 담체의 표면구조가 보일 정도로 매우 얇은 층만이 코팅되어 건조시 표면 균열발생을 억제함과

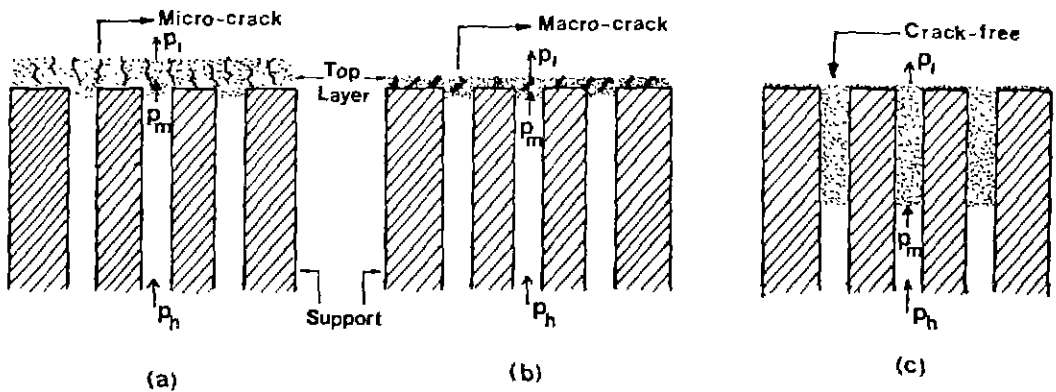


Fig. 6. Schematic illustration of membrane layers formed in porous supports: (a) TiO₂ layer by the sol-gel dip coating, (b) SiO₂ layer by the sol-gel dip coating, and (c) SiO₂ layer by the modified sol-gel coating.

동시에 기공 내부에서는 연속적인 응력이 작용하는 면적을 최소화할 수 있으므로 전체적인 균열발생을 억제할 수 있고 나아가서 재현성을 기하기가 용이하다. 물론 담체의 기공이 채워짐으로 막분리 특성에서 중요시되는 투과율이 저하될 수도 있으나 이는 담체의 기공크기 및 기공율과 코팅용 졸의 입자크기를 제어함으로써 투과율을 향상시킬 수 있다. 이상과 같은 모델을 이용하여 복합분리막에서의 기체투과율을 비교분석함으로써 실험적으로 측정하기 어려운 분리막층에서의 미세구조 특성인자들에 대한 정보를 구할 수 있는데 이에 대한 구체적인 실례는 본 논문의 후속편^{12,13)}에 보고될 것이다.

5. 결 론

세라믹 복합분리막의 기체투과율 측정방법에 따라 투과율을 분석할 수 있는 서로 다른 모델식들이 유도되었다. 졸-겔 코팅법에 의하여 다공성 알루미늄 나노튜브 담체에 TiO₂와 SiO₂ 분리막층을 코팅한 복합막의 N₂ 기체 투과율 데이터에 대한 모델 분석을 통하여 분리막 전면에 대한 실질적인 균열존재 유무와 재현성을 평가할 수 있는 방법이 제시되었다. 또한 분리막층 표면 SEM 사진, 담체와 복합막에 대한 기체투과율, 그리고 담체-분리막층간의 계면 압력 데이터들을 비교 분석함으로써 코팅층의 형성구조를 모델화하였다. 졸-겔 코팅법에 의한 복합분리막의 제조시 졸의 입자가 주로 담체 기공내에서 젤화되어 기공코팅(pore-filled coating)이 이루어질 때 균열이 없고 재현성이 있는 막의 제조가 용이함을 알 수 있었다.

감사의 글

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

REFERENCES

1. 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 (1991).
2. 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).
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. J.S. Park, Preparation and Characteristics of Nano-particulate TiO₂ Composite Membranes, M.E. Thesis, Yonsei University, Korea (1992).
5. S.H. Hyun and Y.M. Choi, "Characteristics of Alumina-Supported TiO₂ Composite Ultrafiltration Membranes Prepared by the Sol-Gel Method," *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(2), 107-118 (1992).
6. S. H. Hyun, M.A. Anderson, and S.P. Yoon, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation. I. Coating Characteristics of Nanoparticulate SiO₂ Sols," *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(6), 496-504 (1992).
7. 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 TiO₂ Sols," *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(9), 739-749 (1992).
8. A. Larbot, J.P. Farbre, C. Guizard, and L. Cot, "New Inorganic Ultrafiltration Membranes: Titania and Zirconia Membranes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(2), 257-261 (1989).
9. M.J. Gieselmann, M.A. Anderson, and M.D. Moosemiller, and C.G. Hull, Jr., "Physico-Chemical Properties of Supported and Unsupported γ -Al₂O₃ and TiO₂ Ceramic Membranes," *Separation Science and Technology*, **23**(12 & 13), 1695-1714 (1988).
10. W.L. McCabe and J.C. Smith, Unit Operations of Chemical Engineering (3rd Edition). pp. 272-275, McGraw-Hill Book Co., NY (1976).
11. K. Keizer, R.J.R. Uhlhorn, R.J. Van Vuren, and A.J. Burggraaf, "Gas Separation Mechanisms in Microporous Modified γ -Alumina Membranes," *J. Membr. Sci.*, **39**, 285-300 (1988).
12. 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).
13. S.H. Hyun, B.S. Kang, and D.J. Choi, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation: IV. Permeation Characteristics of γ -Alumina Membranes," *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(12), (in print), (1992).