

## 기체분리용 세라믹 복합분리막의 개발: V. 가압 졸-겔 코팅법에 의한 극미세입자 실리카 막의 합성

현상훈 · 윤성필 · 김준학\*

연세대학교 세라믹공학과

\*요업기술원

(1993년 3월 10일 접수)

### Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation: V. Synthesis of Nanoparticulate Silica Membranes by the Pressurized Sol-Gel Coating Technique

Sang-Hoon Hyun, Sung-Pil Yoon, and Jun-Hak Kim\*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

\*Institute of Ceramic Technology

(Received March 10, 1993)

#### 요 약

다공성 담체의 기공내부에 코팅층을 형성시킴으로써 균열이 없고 재현성있는 극미세입자(nanoparticulate) 복합 분리막을 간단한 조작으로 합성할 수 있는 새로운 가압 졸-겔 코팅기술이 개발되었다. 극미세입자 실리카 졸을 다공성  $\alpha$ -알루미나 튜브담체에 600 kPa의 압력으로 2시간 가압코팅하였을 때 기공반경이  $8 \text{ \AA}$  정도이며 상온에서  $7.0 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 의  $\text{N}_2$  기체투과율을 갖는 실리카 복합분리막을 합성할 수 있었다. 합성분리막층의 기체이동 메카니즘은 완벽한 Knudsen 유동이었으며 복합분리막의 열적안정성은  $400^\circ\text{C}$  까지 매우 양호하였다.

#### ABSTRACT

A new pressurized sol-gel coating technique forming membrane layers inside pores of the porous support by the simple operation has been developed. Crack-free and reproducible nanoparticulate silica membranes supported on the porous  $\alpha$ -alumina tube are synthesized by pressurized coating at 600 kPa for 2 hr. The pore radius and  $\text{N}_2$  gas permeability at the room temperature of silica membrane layers are  $8 \text{ \AA}$  and  $7.0 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ , respectively. The mechanism of  $\text{N}_2$  gas transfer through synthesized membrane layers is the perfect Knudsen flow, and the thermal stability of the silica composite membranes is excellent upto  $400^\circ\text{C}$ .

#### 1. 서 론

기체분리용 세라믹 막은 향후 이들에 대한 공업적 수요가 급증하여 막분리 공정에서 상당한 비중을 점유하게 될 것으로 예상되고 있으나<sup>1,2)</sup> 현재 막의 제조 및 응용기술이 확립되어 있지 않아서 실용화가 이루어지지 않고 있는 실정이다. 최근에는 다공성 담체상에 미세기공을 갖는 박막층을 코팅함으로써 효율적인 막분리 특성과 높은 강도를 갖는 supported membrane 즉 복합 분리막을 개발하기 위하여 다양한 합성법이 시도되어지

고 있으나<sup>3)</sup> 이들 방법중에서도 졸-겔 코팅법이 최적인 것으로 평가되어지고 있다<sup>4,5)</sup>. 그러나 졸-겔 코팅법에 의한 분리막 제조시 겔화 과정에서의 큰 수축율에 의한 균열발생, 졸의 안정성과 입자성장에 따른 막의 재현성, 그리고 담체와 막간의 접착력 등이 앞으로 해결되어야 할 문제점들이다<sup>2,6)</sup>.

일반적으로 막을 통한 기체이동이 누순유동(Knudsen flow) 메카니즘<sup>7)</sup>에 의하여 지배된다면 혼합기체의 분리계수는 단순히 분자량 차이로 결정되기 때문에 높은 분리효율을 기대할 수가 없는 반면에 기공크기가 2~4

Å인 경우에는 기체 분자크기에 따라 완벽한 분리가 이루어질 수 있는 분자체가름(molecular sieving) 메커니즘을 따르게 된다. 복합분리막이 기체분리용으로 사용되기 위해서는 최소한 점성 유동(viscous flow)이 일어나지 않는 범위인 10 Å 이하의 기공반경을 갖아야 하고 더 나아가 분자체가름이 일어날 수 있는 정도의 작은 기공들로 이루어지거나 기체이동이 표면확산에 의하여 일어날 수 있도록 산화물 촉매로 기공표면을 도핑(doping)하여야만 높은 분리계수를 갖는 분리막의 제조가 가능하다.

막의 기공크기를 줄이기 위해 본 논문의 전편<sup>30)</sup>에서 보고한 바와 같은 극미세입자 졸(nanoparticulate sol)로 코팅할 경우 boehmite 졸<sup>8-10)</sup>과 같은 입자크기가 큰 졸을 이용하여 코팅할 때보다 균열이 발생되기 쉽고 재현성 및 접착력이 떨어지기 때문에 일반 졸-겔 침지코팅(dip-coating)법으로는 기체분리용으로 적합한 분리막층코팅이 매우 어려워져 입자직경이 10 nm 이하인 극미세입자 졸을 이용한 졸-겔 코팅법에 의한 복합분리막을 제조한 예가 없다. 따라서 이상과 같은 문제점을 해결할 수 있는 새로운 졸-겔 코팅기술 개발이 선결과제라 할 수 있다.

본 연구에서는 다공성 알루미늄 나노튜브를 담체로한 균열이 없고 재현성있는 기체분리용 극미세입자 복합분리막을 용이하게 합성할 수 있는 새로운 가압 졸-겔 코팅기술이 개발되었으며 또한 기체투과모델을 이용하여 합성 극미세입자 실리카 복합분리막의 투과율 및 미세구조 특성 등이 규명되었다.

## 2. 가압 졸-겔 코팅 모델

### 2.1. 졸-겔 침지코팅의 문제점

일반적인 졸-겔 침지코팅법에 의한 다공성 담체의 표면코팅은 그 기본원리에서 슬립 캐스팅법과 거의 유사하다<sup>11)</sup>. 즉 담체내의 기공에 의한 모세관 압력차에 의하여 졸 입자들이 담체표면으로 이동되어 담체의 기공입구에서 졸의 겔화농도에 도달하게 됨으로써 표면에 코팅층을 형성하게 된다. 졸-겔 침지코팅의 경우 주요 물질이동의 구동력인 기공 곡면에서의 모세관 압력차  $\Delta P_c$ (kPa)는 다음과 같은 Laplace식으로 표시될 수 있다.

$$\Delta P_c = \frac{2\gamma}{r} \cos\theta \quad (1)$$

식 (1)에서  $\gamma$ (dyne/cm)는 졸의 표면장력,  $r$ (cm)는 모든 기공이 실린더형이라고 가정했을 때의 기공반경 그리고  $\theta$ (degree)는 졸과 담체와의 접촉각을 의미하여 모세관

압력차는 기공반경에 반비례하게 된다.

실제 다공성 담체는 기공크기가 일정하지 않고 어느 정도 분포를 갖고 있을 뿐만 아니라 기공형상도 정확히 구형이나 실린더형이 아니기 때문에 자연히 기공을 통한 유체이동 속도가 불균일하게 되어 졸-겔 침지코팅법으로는 균일한 두께의 코팅층이 형성되지 않게 된다. 또한 졸의 코팅특성이 담체의 표면조도에 매우 민감하여 새 현성을 기하기가 어려울 뿐만 아니라 모세관이 순식간에 분산매로 채워질 경우 코팅에 필요한 구동력이 소멸되므로 코팅층 두께조절이 어렵거나 표면코팅 자체가 잘 안되는 경우도 있다. 코팅이 되더라도 침지코팅층의 건조시에는 코팅층 두께의 불균일성이나 또는 기공크기에 따른 증발건조 속도와 모세관 압력차에 의한 코팅표면 및 내부에 응력분포가 균일하지 않아 균열이 쉽게 발생하게 된다. 따라서 2회 이상의 다층코팅을 시도하고<sup>9,10)</sup> 있으나 코팅층이 두꺼워질수록 투과율 감소 및 담체와 코팅층 사이의 접착력 부족으로 인한 박리현상이 문제되고 있다. 특히 졸-겔 침지법에 의한 극미세입자 졸의 코팅시에는 담체의 기공크기에 비해 졸입자의 크기가 상당히 작기 때문에 담체의 기공입구에서 졸의 겔화농도에 도달되지 않아 코팅자체가 어려워질 뿐만 아니라 표면코팅이 이루어지더라도 건조 및 열처리 과정에서 큰 입자의 코팅층에서 보다 수축율이 커서 균열발생을 억제하기가 더욱 어렵게 된다.

이상과 같은 코팅층의 균열발생, 재현성 또는 접착력 등의 문제로 아직까지도 기체분리용 세라믹 복합분리막의 제조가 실현되지 못하고 있는데 이러한 문제점들을 동시에 해결하기 위하여 본 연구실에서 새로이 개발되어 이미 특허<sup>12)</sup>화된 코팅 방법은 다음과 같다.

### 2.2. 가압 졸-겔 코팅

졸-겔 침지코팅법이 갖고 있는 문제점들을 해결할 수 있는 한가지 방법은 이미 본 연구실에서 제시한<sup>7)</sup> 바와 같이 주로 담체의 기공내부에 코팅층을 형성시키는 것이다. 기공내부 코팅(pore-filled coating)을 이루게 되면 침지코팅에 의한 표면코팅에서와 달리 건조 및 열처리시 응력이 연속적으로 걸리는 면적이 작아져 코팅층의 균열발생 확률이 현저히 저하될 뿐만 아니라 코팅특성이 담체표면조도에 덜 민감하고 접착력이 증가하여 박리현상도 방지될 수 있다. 그러나 침지코팅법으로는 전항에서 설명한 바와 같이 기공코팅을 기대할 수 없기 때문에 일단 모세관 기공이 분산매로 채워진 후에 물질이동을 위한 구동력을 외부에서 가해주어야만 한다는 원리를 이용하여 가압 졸-겔 코팅(pressurized sol-gel coating)

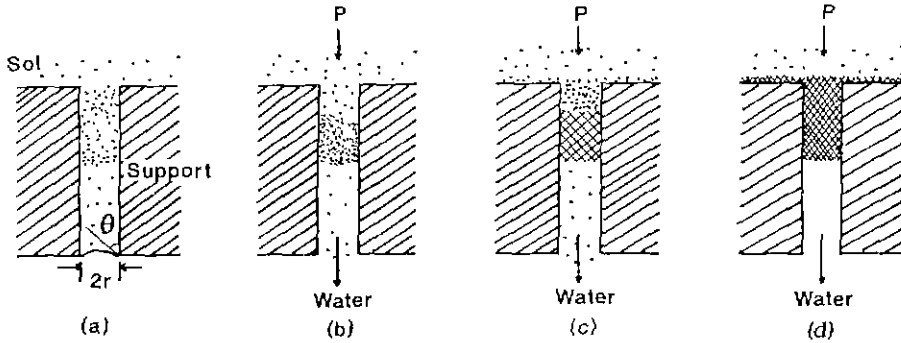


Fig. 1. Sequential model for pressurized sol-gel coatings: (a) 1st step, (b) initial in the 2nd step, (c) intermediate in the 2nd step, and (d) final in the 2nd step.

Table 1. Capillary Pressures over Various Pore Diameters Calculated by Laplace Equation

Pore Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Capillary Pressure $\times 10^{-2}$ (kPa)
0.01	288.0
0.05	57.6
0.10	28.6
0.20	14.4
0.30	9.6
0.40	7.2
0.50	5.8

모델을 도입하였다. 가압 졸-겔 코팅에 의한 기공코팅이 효율적으로 이루어지기 위해서는 졸-겔 침지코팅법과는 다른 다음과 같은 몇가지 조건들이 만족되어야 한다.

(1) 졸의 입자가 담체의 기공크기에 비해 충분히 작아서 담체의 기공내부를 자유로이 움직일 수 있어야 함과 동시에 또한 가압시 졸이 젤화되기전에 담체의 기공을 빠져나가지 않기 위해서는 담체의 기공이 너무 크지 않아야 한다. 즉, 졸의 입자크기와 담체의 기공크기가 일정 범위의 크기내에서 서로 부합되어야 한다.

(2) 졸의 안정성 즉 젤화농도가 높아서 초기에 담체 표면에 젤층이 형성되지 않아야 하며, 표면에서 보다는 기공내부에서 젤화가 용이하게 이루어져야 한다.

(3) 담체의 기공출구에서 가급적 빠른 속도로 분산매가 제거되어야 하며 기공구조가 비대칭일수록 효과적이다.

이상과 같은 조건들이 만족된다고 가정한다면 전체적인 가압코팅 공정은 2단계로 설명될 수 있다. 제1단계에서는 Laplace식에 의한 모세관 압력차에 의해 졸이 빠르게 담체 기공내부를 채움으로써 코팅의 구동력인 모세관 압력차는 소멸되지만 젤화농도에 도달되지 않기 때문에 더 이상의 코팅은 일어나지 않는다. 제2단계는

담체의 기공외부 출구에 존재할 수 있는 모세관 압력 차만한 크기의 압력을 가해줌으로써 분산매와 초기에는 일부 졸입자가 빠져나감과 동시에 기공내부의 특정지점에서 졸이 젤화농도에 도달하게 되어 젤화가 이루어지기 시작하여 순차적으로 겔층이 담체의 표면쪽으로 성장하게 되고 최종적으로는 기공내부 뿐만 아니라 담체 표면에도 얇은 코팅층을 형성하게 되는데 이러한 코팅과정은 Fig. 1과 같이 모델화할 수 있다.

적정 가압압력은 담체의 기공크기와 코팅용 졸에 따라 달라지나 모세관을 통해 분산매가 빠져나갈 수 있을 정도로 모세관 압력차( $\Delta P_c$ )보다 높아야 하지만 형성된 겔층이 파괴되지 않는 범위야 한다. 본 실험실에서 사용하고 있는 다공성 담체<sup>6)</sup>의 기공분포 범위에 해당되는  $\Delta P_c$  값이 Table 1에 주어져 있다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 압력범위가  $288 \times 10^2 \sim 5.8 \times 10^2$  kPa 정도로 상당히 높지만 이 값은 분산매가 물인 경우로서 표면장력( $\gamma$ )을 72 dyne/cm 그리고 접촉각( $\theta$ )을  $0^\circ$ 로 하여 계산한 것이다. 그러나 실제 졸의 pH와 농도에 따른 표면장력과 접촉각의 변화를 고려하지 않은 대략적인 값에 불과하므로 절대적인 가압압력은 될 수 없다. 따라서 실제적인 가압코팅 공정에서는 실험적인 적정압력 범위를 구하는 것이 바람직하다.

이상과 같은 가압 졸-겔 코팅은 기체분리용은 물론 한외여과용 세라믹 복합분리막의 제조를 위한 다공성 담체에 행하는 모든 졸-겔 코팅에 적용될 수 있다. 막의 투과율과 분리효율에 대한 최적화는 사용한 졸의 특성과 코팅시의 가압압력과 시간에 의하여 기공내부에 형성된 코팅층의 두께와 미세구조를 제어함으로써 가능하다. 특히 가압 졸-겔 코팅기술은 균열발생 확률이 매우 높은 극미세입자 졸을 이용한 기체분리용 복합분리막을 단순한 조작에 의하여 효율적으로 제조할 수 있는 최선의

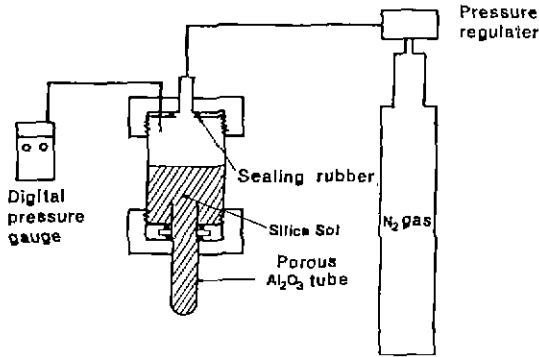


Fig. 2. Schematic diagram of the pressurized sol-gel coating apparatus.

코팅 방법이라고 할 수 있다.

### 3. 실험방법

#### 3.1. 졸-겔 침지코팅법에 의한 복합막의 제조

복합분리막 합성을 위하여 본 연구에서 사용한 극미세입자 코팅용  $\text{SiO}_2$  졸(pH=2.0/2.3, 농도  $0.45 \text{ mol/l}$ )<sup>20</sup>과 다공성  $\alpha$ -알루미나 튜브 담체(평균기공크기  $0.1 \mu\text{m}$ , 기공율 35%)<sup>21</sup>는 인용된 본 논문의 전편<sup>7</sup>에서 제시한 최적 조건에서 제조되었다. 졸-겔 침지코팅의 경우에는 일정 시간 동안 숙성시킨 실리카 졸을 이용하여 이미 보고된 방법<sup>22</sup>에 따라 담체튜브 안쪽에 2시간 동안 1차 코팅하여 건조-열처리한 후 1차 코팅시 발생한 균열을 제거하고 보다 균일한 코팅층을 얻기 위하여 다시 2차 코팅을 시도하였다. 최종 복합분리막은 코팅된 복합막을 실온과 데시케이터 속에서 각각 1일씩 건조시킨 후  $0.3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로  $200^\circ\text{C}$  까지 가열한 다음 2시간 동안 열처리하여 제조되었다.

#### 3.2. 가압 졸-겔 코팅법에 의한 복합막의 제조

가압 졸-겔 코팅 모델에서 언급한 바와 같이 졸의 입자가 작을수록 효율적이기 때문에 침지코팅시와는 달리 졸의 숙성시간을 10일 또는 30일로 짧게 하였다. 가압압력은 실험의 편의상 Table 1에 주어진 압력범위에서  $300 \sim 600 \text{ kPa}$  정도로 낮게 하였으며 가압압력과 시간이 코팅특성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 Fig. 2와 같은 장치를 이용하여 다공성 튜브 담체내에 졸을 넣은 후 특정 압력하에서 1/2~3시간 범위내에서 가압하였다. 코팅막의 건조 및 열처리 과정은 침지코팅의 경우와 동일시하였으며 또한 최종 열처리 온도를  $400^\circ\text{C}$  까지

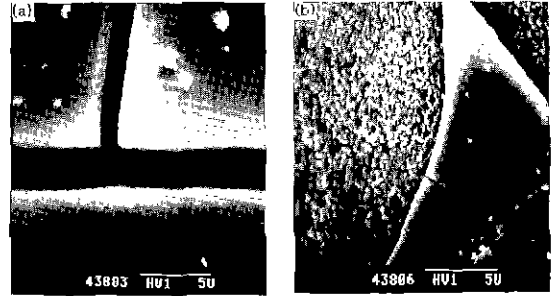


Fig. 3. SEM photographs of surfaces of silica membranes coated with the sols (pH=2.0) aged for 40 days by the sol-gel dip coating: (a) 1st coating (2 hr) and (b) 2nd coating (2 hr).

하여 막의 열적 안정성을 평가하였다.

#### 3.3. 막의 특성 분석

분리막의 기공내부 코팅의 깊이, 표면코팅 정도 및 균열발생 유무는 일차적으로 SEM에 의하여 관찰되었으며 막을 통한  $\text{N}_2$  기체 투과율 측정은 기체 투과량 측정장치<sup>23</sup>에 의하여다. 합성복합막의 분리막층 전체에 대한 균열유무는 본 논문의 전편<sup>7</sup>에서와 같이 기체투과 모델 분석에 의한  $\text{N}_2$  기체 투과율의 압력의존성 여부에 의하여 판별되었으며 막의 재현성과 접착성에 대한 평가는 막의 제조조건과 측정압력에 따른 투과율의 재현성 정도에 의하여다. 분리막층의 미세구조는 기체투과모델<sup>7</sup>을 본 논문의 4.2.2항에서와 같이 기공코팅층을 통한 투과율 분석에 적합하도록 보완한 식 (2)에 의하여 분석되었다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 분리막층의 미세구조

졸-겔 침지코팅의 경우 pH가 2.0인 코팅용 졸( $0.45 \text{ mol/l}$ )을 40일 이상 숙성시켜 2시간 이상 코팅해야만 Fig. 3에서처럼 코팅층이 형성될 수 있었다. 그러나 Fig. 3(a)의 2시간 동안 1차 코팅한 표면 SEM 사진에서 알 수 있는 바와 같이 상당한 균열이 발생하고 있다. Fig. 3(b)는 1차 코팅시에 발생한 균열을 제거하기 위하여 다시 2시간 동안 침지코팅하여 제조한 분리막층의 표면을 보여주고 있는데 코팅막의 접착력이 낮아서 대부분이 떨어져 나가는 박리현상이 관찰되었다. 이는 제 2.1항의 졸-겔 침지코팅법의 문제점에서 지적한 바와 같이 코팅층의 두께가 불균일할 뿐만 아니라 표면코팅인 경우 접착력이

낮아 제코팅 조작시에 균열 부분에서의 불균일한 응력 분포에 기인된다고 할 수 있다. 극미세입자 실리카 졸-겔 침지코팅 및 다층 코팅법에 의한 분리막 합성을 위하여 많은 시도를 하였으나  $\gamma$ -알루미나 복합분리막<sup>(4)</sup>의

경우와는 달리 모두 실패하였다. 따라서 극미세입자 졸을 이용한 침지코팅에서는 균열발생을 억제하기가 매우 어렵고 다층코팅도 별 효과가 없음을 알 수 있다.

가압 졸-겔 코팅 공정에 있어서 코팅시간에 따른 코팅 정도의 변화를 관찰하기 위해 10일 숙성시킨 코팅용 졸을 일정한 코팅압력(300 kPa)으로 고정시켜 놓고 코팅시간을 30분에서 3시간으로 변화시켰을 때의 복합분리막 담체의 코팅표면 SEM 사진이 Fig. 4에 주어져 있다. 코팅시간이 증가할수록 표면의 작은 기공부터 점차 메워지고 있는 것을 볼 수 있으며 10일 숙성시킨 졸은 일반 침지코팅에서는 코팅이 되지 않을 정도로 안정하여 가압 졸-겔 코팅에서도 300 kPa의 압력으로는 3시간 코팅하였을 Fig. 4(d)에서처럼 완벽한 표면코팅이 이루어지지 않고 있다. 동일한 졸을 사용하여 코팅시간을 2시간으로 고정하고 가압 압력을 300~600 kPa 정도로 변화시켜 코팅했을 때 복합분리막의 표면 및 파단면 SEM 사진은 Fig. 5와 같다. 압력이 증가함에 따라 표면 기공은 점차 메워지고 기공 내부코팅의 깊이는 증가되었으며, 600 kPa로 2시간 가압 코팅한 조건에서 담체 표면이 비철 정도의 얇은 crack-free 표면코팅과 약 7  $\mu$ m 정도의 기공내부 코팅이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 코팅이 이루어지는 과정은 Fig. 1에서 제시한 가압 졸-겔 코팅층의 형성 모델과도 일치하고 있다.

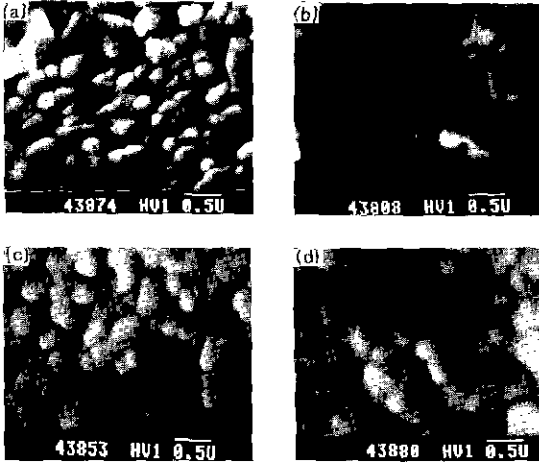


Fig. 4. SEM photographs of surfaces of silica membranes coated with the sols (pH=2.0) aged for 10 days by the pressurized sol-gel coating for various coating times: (a) 30 min, (b) 1 hr, (c) 2 hr, and (d) 3 hr.

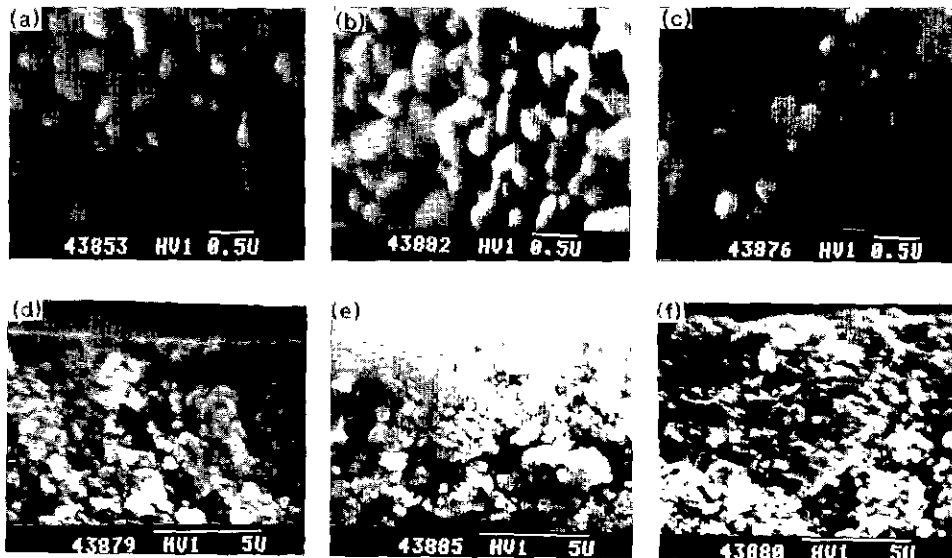


Fig. 5. SEM photographs of surfaces and fractures of silica membranes coated with the sols (pH=2.0) aged for 10 days by the pressurized sol-gel coating under various coating pressures: (a) 300 kPa (surface), (b) 400 kPa (surface), (c) 600 kPa (surface), (d) 300 kPa (fracture), (e) 400 kPa (fracture), and (f) 600 kPa (fracture).

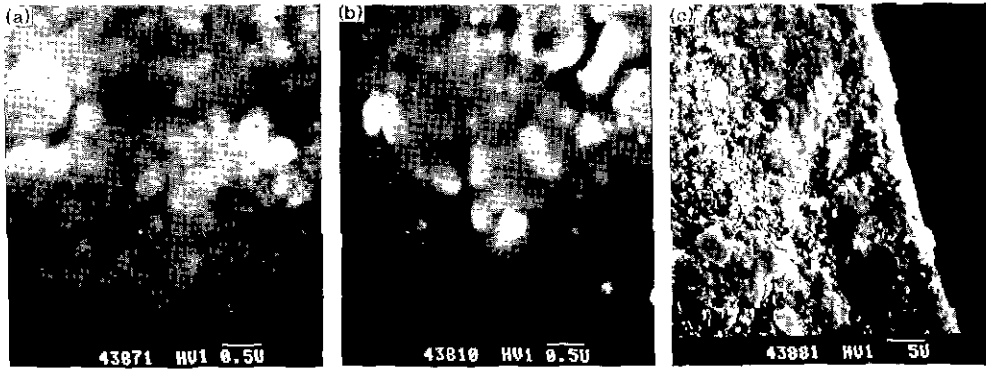


Fig. 6. SEM photographs of surfaces and fractures of silica membranes coated with the (pH=2.0) sols aged for 30 days by the pressurized sol-gel coating: (a) 1st coating surface (300 kPa-2 hr), (b) 2nd coating surface (300 kPa-2 hr→50 kPa-2 hr), and (c) 2nd coating fracture.

코팅용 졸을 30일 숙성시켰을 때는 10일 숙성시켰을 때보다 졸입자가 성장함과 동시에 졸의 안정성이 조금 떨어지기 때문에<sup>9)</sup> 낮은 압력인 300 kPa 압력하에서 2시간 가압코팅하여도 코팅은 이루어지고 있으나 보다 급격한 코팅으로 Fig. 6(a)의 SEM 사진에서처럼 표면코팅막에 pinhole이 존재하기 때문에 다시 50 kPa의 아주 낮은 압력으로 2시간 2차 코팅함으로써 Fig. 6(b)의 SEM 사진과 같이 표면코팅막을 pinhole-free하고 crack-free하게 제조할 수 있었다. Fig. 6(c)는 2차 코팅 후 복합막의 파단면 SEM 사진으로서 약 14~15 μm 정도의 깊은 기공코팅층이 형성되고 있음을 보여주고 있다. 실제 가압 졸-겔 코팅에서 가압압력은 2.1항에 주어진 식 (1)의 Laplace식에 의한 담체의 모세관 압력차보다 훨씬 낮은 압력에 의해서도 이루어질 수 있으며 또한 졸의 특성에도 매우 민감함을 알 수 있다. 코팅용 졸의 숙성시간이 길어질수록 급격한 코팅이 일어나므로 이를 방지하기 위하여 보다 낮은 가압 코팅압력에서 코팅하는 것이 적합하였다. 결과적으로 가압 졸-겔 코팅은 졸-겔 침지코팅과는 달리 전 항의 가압 졸-겔 코팅 모델에서 설명한 것처럼 담체 기공내부 및 표면에 코팅이 이루어지며, 코팅압력이 높고 코팅용 졸의 숙성시간과 코팅시간이 길어질수록 담체 내부로의 깊은 기공코팅층을 형성하고 표면코팅 정도 또한 증가하기 때문에 코팅조건을 달리 하므로써 분리막 코팅층의 미세구조 제어가 용이하다.

10일간 숙성시킨 pH 2.3인 졸로 600 kPa의 압력하에서 2시간 가압코팅했을 때는 졸의 겔화농도가 낮기 때문에 코팅표면에 육안으로 확인할 수 있을 정도의 두꺼운 코팅층이 형성됨과 동시에 균열이 존재하였으므로 본 논문 전편<sup>9)</sup>에서의 pH와 aging에 따른 졸의 안정성 연

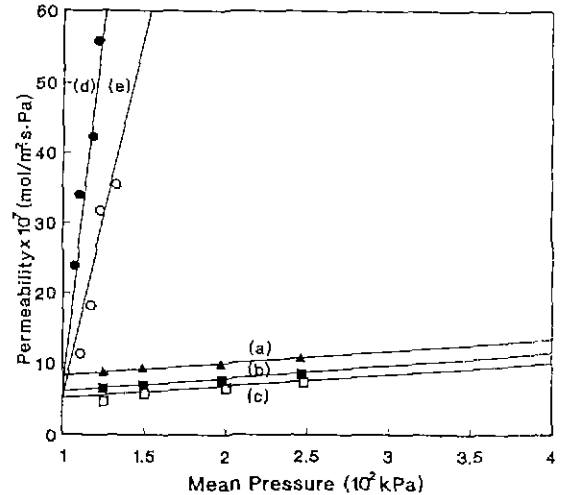


Fig. 7. Nitrogen permeabilities of silica membranes coated for 2 hr with the sols (pH=2.0) aged for 40 days by the sol-gel dip coating: (a) support, (b) 1st coating (composite membrane), (c) 2nd coating (composite membrane), (d) 1st coating (top-layer), and (e) 2nd coating (top-layer).

구결과와 마찬가지로 pH 2.3 이상의 졸은 가압 졸-겔 코팅용으로는 부적합함을 알 수 있었다.

## 4.2. 복합분리막의 N<sub>2</sub> 기체투과 특성

### 4.2.1. 졸-겔 침지코팅막

압력차에 의한 N<sub>2</sub> 기체 투과량 측정시 막내의 평균 압력 변화에 따른 담체, 복합분리막 그리고 코팅층 (top-layer)만에 대한 기체투과를 측정결과가 Fig. 7에

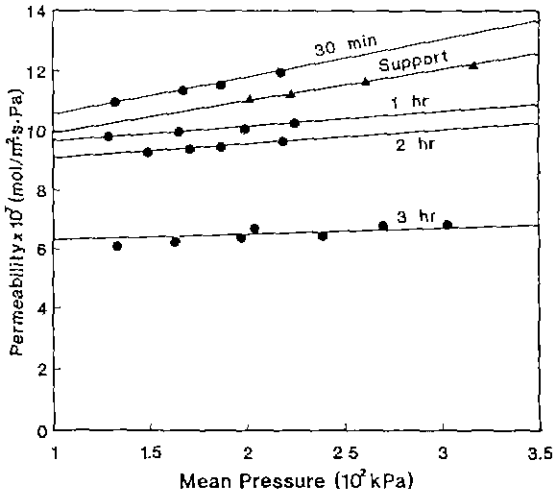


Fig. 8. Nitrogen permeabilities of silica top-layers coated with the sols (pH=2.0) aged for 10 days by the pressurized sol-gel coating for various coating times.

주어져 있다. 복합막의 투과율[Fig. 7(b)와 (c)]은 담체 [Fig. 7(a)]에 비해 약 30% 정도까지 감소하고 있으나 압력의존성이 서로 비슷한 것은 Fig. 3의 SEM 사진에서도 알 수 있는 바와 같이 코팅층의 커다란 균열 또는 박리에 의해서 담체의 큰 기공을 통한 점성유동(viscous flow)<sup>7b)</sup> 영향이 지배적인데 기인된다고 할 수 있다. Fig. 3 (d)와 (e)는 각각 1차 및 2차 코팅한 경우의 코팅층에 대한 투과율 변화를 보여주고 있는데 투과율이 상당히 높을 뿐만 아니라 압력이 증가함에 따라 급상승하는 양의 (positive) 기울기를 갖고 있음을 알 수 있다. 이는 본 논문의 전편<sup>7a)</sup>인 기체투과모델 분석에서 설명한 바와 같이 막층이 얇은데다 macro-crack이 많이 존재하고 있기 때문이며 Fig. 3의 SEM 사진들과도 좋은 일치를 보여 주고 있다. 2차 코팅층에서의 투과율이 1차 코팅에 비해 압력의존성이 낮은 것은 비록 국부적인 박리현상이 있더라도 2차 코팅층이 1차 코팅시에 비해 전체적으로 두꺼워지고 있음을 말해준다.

이상과 같은 기체투과율 분석과 전장의 SEM 사진 결과로부터 졸-겔 침지코팅법으로는 막을 통한 기체 이동이 압력에 무관한 누설유동(Knudsen flow)만이 일어날 수 있을 정도의 미세한 기공을 갖고 있을 뿐만 아니라 균열이 없는 극미세입자 실리카 복합분리막의 제조가 용이하지 않음을 알 수 있었다.

#### 4.2.2. 가압 졸-겔 코팅막

가압 졸-겔 코팅시간에 따른 코팅층(top-layer)의 기체

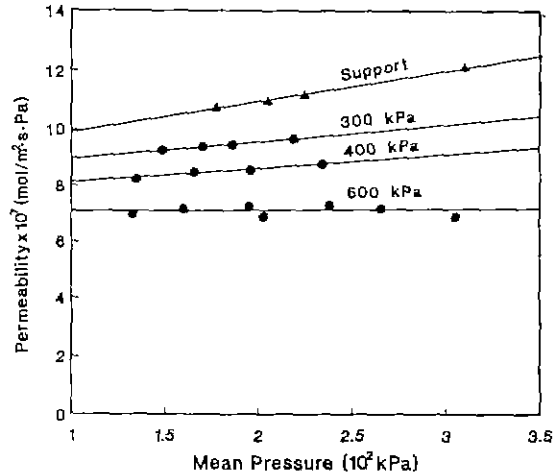


Fig. 9. Nitrogen permeabilities of silica top-layers coated for 2 hr with the sols (pH=2.0) aged for 10 days by the pressurized sol-gel coating at various coating pressures.

투과특성을 규명하기 위하여 Fig. 8에서와 같이 10일간 숙성시킨 극미세입자 실리카 졸로 300 kPa의 압력하에서 30분~3시간까지 코팅하여 제조한 분리막에 대하여 기체투과율 분석을 실시하였다. 전체적으로 코팅시간이 길어질수록 코팅층의 투과율은 떨어지면서 압력의존성도 감소하고 있지만 30분의 경우는 코팅층이 매우 얇고 불완전하여 담체에서보다도 더 높은 투과율을 보여주고 있다. 결과적으로 300 kPa에서는 3시간까지 가압코팅하여도 투과율이 약간의 압력의존성을 갖고 있는 것으로 봐서 완전한 Knudsen 유동이 일어나지 않고 있음을 알 수 있는데 이는 Fig. 4의 SEM 사진에서와 마찬가지로 아직 충분한 코팅이 형성되지 않고 있기 때문이다.

Fig. 9는 코팅시간을 2시간으로 하였을 때 가압압력에 따른 분리막층의 N<sub>2</sub> 기체투과율 데이터이다. 코팅압력이 증가함에 따라 투과율의 압력의존성은 점점 감소하다가 결국 600 kPa로 2시간 가압코팅시에는 압력변화에 무관한 완전한 Knudsen 유동이 일어나고 있음을 알 수 있다. 이는 Fig. 5(c)와 (f)의 SEM 사진에서와 같은 국부적인 관찰을 막 전 범위로 확대해석할 수 있는 결과로서 Knudsen 유동만이 일어날 수 있을 정도로 기공크기가 작고 막전체에 균열이 없는 복합분리막이 합성되고 있음을 말해준다. 그러나 실리카 분리막의 Knudsen 유동에 의한 N<sub>2</sub> 기체투과율은 상온에서 7×10<sup>-7</sup> mol/m<sup>2</sup>·s·Pa 정도로 가압 졸-겔 코팅법에 의한 γ-알루미나 분리막층<sup>8b)</sup>에 대한 값 55×10<sup>-7</sup> mol/m<sup>2</sup>·s·Pa보다 8배 정도가 낮은 값이다.

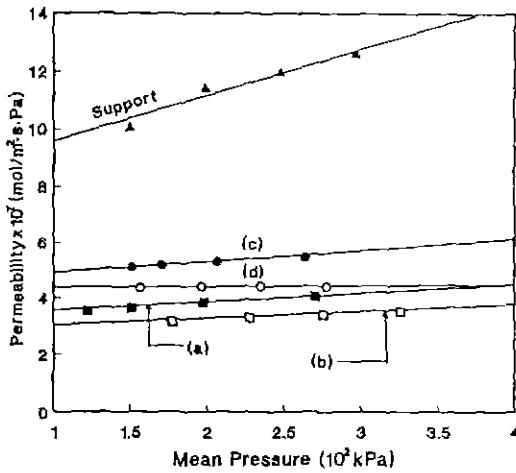


Fig. 10. Nitrogen permeabilities of silica membranes coated with the sols (pH=2.0) aged for 30 days by the pressurized sol-gel coating: (a) 1st coating (composite membrane), (b) 2nd coating (composite membrane), (c) 1st coating (top-layer; 300 kPa-2 hr), and (d) 2nd coating (top-layer; 300 kPa-2 hr→50 kPa-2 hr).

이는 평균입자크기가 10 nm 정도인 실리카 졸을 이용할 경우 다음 절에서 설명한 바와 같이 분리막층의 기공 반경이 8.0 Å 정도인데 반하여 입자가 45 nm 정도인 boehmite 졸로 코팅한 코팅층<sup>8)</sup>의 기공반경이 11 Å 정도로 실리카에서 보다 크기 때문이다. 따라서 투과율면에서는  $\gamma$ -알루미나 막이 유리하지만 분리효율면에서는 극미세입자 실리카 막이 훨씬 양호할 것으로 예측할 수 있다.

Fig. 10은 코팅용 실리카 졸을 30일 숙성시킨 후 300 kPa로 2시간 1차 가압코팅하고 다시 50 kPa로 2시간 동안 2차 가압코팅하였을 때의  $N_2$  기체투과율을 보여 주고 있다. Fig. 6(a)의 SEM 사진에서 알 수 있는 바와 같이 1차 코팅표면에 pinhole이 존재하기 때문에 기체 투과율이 압력변화에 대한 영향을 받고 있으나 2차 코팅 후에는 Fig. 6(b)와 (c)에서처럼 완벽한 코팅이 이루어져 압력변화에 무관한 Knudsen 유동[Fig. 10(d)]이 이루어지고 있다. 2차 코팅을 실시한 경우는 Fig. 9의 600 kPa에서 1차 코팅에 의한 투과율보다 훨씬 낮기 때문에 바람직하다고는 할 수 없다. 또한 pH가 2.3인 코팅용 졸을 10일간 숙성시켜 600 kPa로 2시간 가압코팅한 분리막에 대한 투과율 데이터가 Fig. 11에 주어져 있다. 코팅층의 기체투과율이 상당한 압력의존성을 갖고 있기 때문에 pH가 2.3 이상인 졸을 이용한 가압 졸-겔 코팅

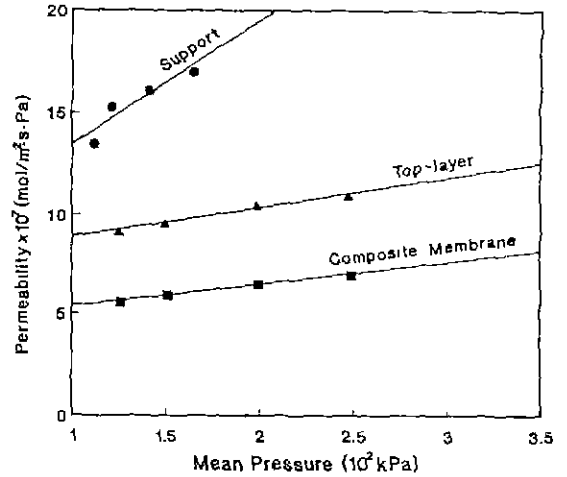


Fig. 11. Nitrogen permeabilities of silica membranes coated with the sols (pH=2.3) aged for 10 days by the pressurized sol-gel coating at 600 kPa for 2 hr.

법으로는 4.1항에서 언급한 바와 같이 만족할만한 코팅 결과를 얻을 수 없음을 재확인할 수 없었다.

이상과 같은  $N_2$  기체투과율 데이터 분석을 통하여 본 실험에서 사용한 극미세입자 실리카 졸과 다공성  $\alpha$ -알루미나 담체를 이용할 경우 pH가 2.0인 졸을 10일간 숙성시킨 후 600 kPa에서 2시간 1차 가압코팅하는 것이 높은 투과량과 균열이 없는 복합분리막을 간단한 조작으로 제조할 수 있는 최적 조건이었다. 또한 동일 조건에서 제조한 다른 막에 대해서도 서로 비슷한 투과율을 얻을 수 있었을 뿐만 아니라 측정압력을 가압한 후 감압하면서 측정하여도 투과율에 변화가 없는 것으로 봐서 재현성과 집착력이 우수하다고 할 수 있다.

#### 4.2.3. Knudsen 유동층의 투과율 분석

가압 졸-겔 코팅에 의하여 기공코팅이 이루어졌을 때 실험적으로 측정이 불가능한 Knudsen 유동층 즉 분리막층내의 기공크기를 계산하기 위하여 다음과 같은 방법으로 투과율 분석을 실시하였다.

본 논문의 전편<sup>7)</sup>에서 상세히 설명한 표면코팅시의 평판형의 분리막층(top-layer)을 통한 Knudsen 유동의 투과율계수  $\alpha$ 를 기공코팅에 적용하기 위하여 다음식에 서와 같이 담체의 기공율과 기공코팅의 깊이에 대한 보정을 하였다.

$$\alpha = \left( \frac{8r}{3L(2\pi MRT)^{1/2}} \right) \frac{\epsilon'}{k_1} \quad (2)$$

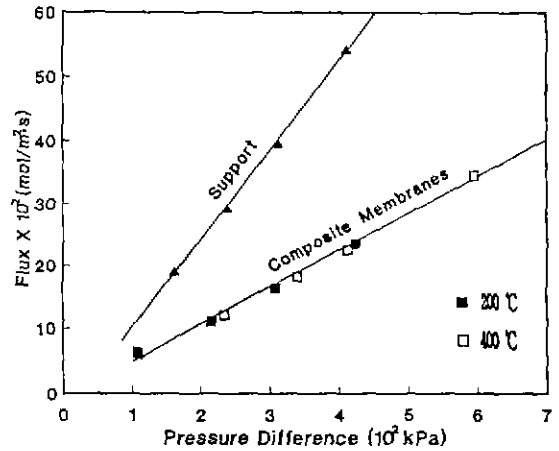


**Table 2.** Comparison with Calculated and Experimental Nitrogen Knudsen Permeabilities

Sample	Pressure (kPa)		Membrane Pore radius (Å)	Support Porosity (%)	Membrane Porosity (%)	Coating Depth (μm)	Tortuosity	Experimental N <sub>2</sub> permeability (mol/m <sup>2</sup> ·s·Pa)	Calculated N <sub>2</sub> permeability (mol/m <sup>2</sup> ·s·Pa)
	1st	2nd							
1	600	×	8	35	33	7	2.5	7.0×10 <sup>-7</sup>	7.1×10 <sup>-7</sup>
2	300	50	8	35	33	14	2.5	4.4×10 <sup>-7</sup>	3.5×10 <sup>-7</sup>

식 (2)에서  $\epsilon'$ 은 코팅층의 기공율과 담체의 기공율을 곱한 값이며  $L$ 은 표면코팅층의 두께 대신 기공내부 코팅의 깊이를 의미하는 반면에 나머지 변수들은 예전과 동일하다. 즉  $r$ 는 분리막층의 기공반경,  $M$ 은 기체분자량,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 측정온도 그리고  $k$ 는 기공의 굴곡성(tortuosity)이다. 코팅층의 기공율은 코팅시와 동일한 조건에서 얻은 unsupported membrane을 이용하여 실험적으로 측정하였으며 기공코팅의 두께는 복합분리막의 SEM 사진상에서 직접 구하였다. 나머지 변수들은 담체의 투과특성분석<sup>13)</sup>에서와 동일값을 취하였으며 Table 2에 주어진 바와 같다. Knudsen 유동층의 기공크기는 식 (2)의 Table 2에 주어진 데이터를 이용하여 기공크기를 변화시키면서 계산한 Knudsen 투과율( $\alpha$ )이 실험적으로 측정된 투과율과 일치할 때의  $r$ 값으로 취하였다.

이상과 같은 방법에 따라 완전한 Knudsen 유동을 보여주고 있는 Fig. 9에서의 600 kPa 압력으로 1차 코팅한 경우와 Fig. 10(d)의 2차 가압코팅한 경우의 분리막층에 대한 분석결과는 Table 2와 같다. 표에서 일 수 있는 바와 같이 2차 가압코팅층에서는 약간의 차이를 보여주고 있으나 600 kPa 가압코팅층에서는 기공반경이 8.0 Å일 때 거의 완벽하게 실험치와 계산치가 일치하고 있다. Chu와 Anderson<sup>13)</sup>이 본 실험에서와 같은 방법으로 제조한 극미세입자 졸을 건조하여 만든 unsupported membrane을 이용하여 질소 흡착법으로 측정된 평균 기공반경도 본 연구에서의 결과와 동일한 약 7~8 Å 정도이다. 따라서 분리막층을 통한 기체흐름은 완전히 Knudsen 유동에 의해 지배되고 있음을 재확인할 수 있을 뿐만 아니라 기체투과 모델이 담체<sup>13)</sup>는 물론 복합분리막의 투과율을 정확하게 묘사할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 본 연구에서 합성한 복합분리막의 기공크기는 지금까지 문헌상 발표된 어떤 복합막에서 보다 작다고 할 수 있다. 그러나 완벽한 Knudsen flow가 일어난다 하더라도 분자량 차이가 거의 없는 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리시에는 분리계수가 낮아 실질적인 공기분리용 막으로서의 응용에는 부적합하다고 할 수 있다. 따라서 본 연구실에서는 분리계수를 증가시키려는 노력의 일환으로 특정 기체에 대하여 흡착능이 다른 금속 산화물 촉매를 doping시킴



**Fig. 12.** Nitrogen gas flux through silica membranes prepared by the pressurized sol-gel cating with different heat treatment.

으로써 표면 확산속도를 증가시켜 분리효율을 높히려는 연구가 진행되고 있다

4.2.4. 막의 열적 안정성

극미세입자 실리카 복합분리막을 실제 기체 분리에 응용하려면 먼저 분리막이 작동 온도범위내에서의 열적 안정성 여부가 매우 중요하다. 일반적으로 소결온도 이전에서 온도가 증가하면 기공확산 기구에 의해 분리막의 기공크기가 증가하며 소결온도 정도에서는 분리막 입자의 치밀화 현상이 일어나게 되고 또한 상전이 등에 의해 분리막의 균열발생 위험이 높게 된다. 따라서 분리막의 열적 안정성을 평가하기 위해 Fig. 12에서와 같이 200 °C와 400°C 에서 열처리하였을 때 600 kPa에서 2시간 동안 가압코팅한 복합분리막의 기체투과량(gas flux)을 측정 비교하였다. 그럼에서 알 수 있는 바와 같이 비정질 실리카 복합분리막의 기체투과량은 온도에 영향을 받지 않고 있으므로 200°C 안밖의 비교적 고온을 요구하지 않는 산소부화(oxygen enrichment) 공정에서는 작동온도 범위안에서 기공크기의 증가와 균열발생에 따른 기체 투과량 변화가 없는 안정한 분리막임을 알 수 있다.

## 5. 결 론

다공성 담체 코팅시 주로 기공내부(pore-filled)에 코팅층을 형성시킴으로써 종래의 졸-겔 침지 코팅(dip coating)시 가장 문제가 되던 균열발생, 재현성 및 접착성 문제들을 동시에 해결할 수 있는 새로운 가압 졸-겔 코팅(pressurized sol-gel coating)법이 개발되었다.

가압 졸-겔 코팅법에 의하여 평균 기공크기가 0.1  $\mu\text{m}$ 인 다공성  $\alpha$ -알루미나 튜브 담체에 극미세입자(10 nm 이하) 비정질 실리카 졸을 코팅하였을 때 균열이 없는 실리카 복합분리막을 재현성있게 제조할 수 있었다. 최적 코팅용 졸(pH 2.0의 0.45 mol/l 실리카 졸)을 10일간 숙성시킨 후 600 kPa의 압력으로 2시간 1회 가압코팅한 분리막 코팅층(top-layer)을 통한  $\text{N}_2$  기체 이동은 압력에 무관한 Knudsen 유동에 의하여 일어나고 있음을 알 수 있었으며 투과율은  $7.0 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로서 Knudsen식에 의한 계산치와 일치하였다. 실리카 분리막층은 담체의 기공내부로 7  $\mu\text{m}$  정도 깊이까지 형성되었고 투과율 모델 분석에 의한 분리막층의 기공반경은 8 Å 정도였으며 합성된 극미세입자 실리카 복합분리막은 400°C 까지는 열적 안정성을 갖고 있었다

## 감사의 글

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

## REFERENCES

1. B.Z. Egan, "Using Inorganic Membranes to Separate Gases: R&D Status Review," Internal Report ORNL/TM-11345, Oak Ridge National Laboratory (1989).
2. K.K. Chan and A.M. Brownstein, "Ceramic Membranes-Growth Prospects and Opportunities," *Am Ceram. Soc Bull.*, **70**(4), 703-707 (1991).
3. S.H. Hyun, M.A. Anderson, and S.P. Yoon, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation. I. Coating Characteristics of Nanoparticulate  $\text{SiO}_2$  Sols," *J Korean Ceram Soc.*, **29**(6), 496-504 (1992).
4. L.C. Klein and N. Giszpenc, "Sol-Gel Processing for Gas Separation Membranes," *Am Ceram Soc. Bull.*, **69**(11), 1821-1830 (1990).
5. A. Larbot, A. Julbe, Guizard and L. Cot, "Silica Membranes by the Sol-Gel Process," *J. Memb Sci.*, **44**, 289-303 (1989).
6. 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  $\text{TiO}_2$  Sols," *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(9), 739-749 (1992).
7. 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).
8. S.H. Hyun, B.S. Kang, and D.J. Choi, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation: IV. Permeation Characteristics for  $\gamma$ -Alumina Membranes," *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(12), 970-980 (1992).
9. R.J.R. Uhlhorn, M.H.B.J. Huis In't Veld, K. Keizer, and A.J. Burggraat, "Synthesis of Ceramic membranes, Part I Synthesis of Non-supported and Supported  $\gamma$ -Alumina Membranes without Defects," *J. Mater Sci.*, **27**, 527-537 (1992).
10. Y.S. Lin and A.J. Burggraat, "Preparation and Characterization of High-Temperature Thermally Stable Alumina Composite Membrane," *J. Am. Ceram Soc.*, **74**(1), 219-224 (1991).
11. S.H. Hyun and Y.M. Choi, "Analysis of the Sol-Gel Process for the Preparation of Supported  $\text{TiO}_2$  Composite Membranes," *J Korean Ceram. Soc.*, **29**(5), 403-409 (1992).
12. S.H. Hyun and S.P. Yoon, Korea Patent (Appl. No 21094) (1992).
13. L. Chu and M.A. Anderson, Personal Communication (1991).