

극미세 입자 Aluminosilicate계 졸의 합성 및 응용 (II)

Al₂O₃-SiO₂계 혼합졸

현상훈 · 김승구 · 이성철

연세대학교 세라믹공학과

(1994년 11월 4일 접수)

Synthesis and Application of Nanoparticulate Aluminosilicate Sols (II) Mixed Al₂O₃-SiO₂ Sols

Sang-Hoon Hyun, Seung-Goo Kim and Sung-Chul Yi

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

(Received November 4, 1994)

요 약

극미세 입자 SiO₂졸과 boehmite 졸을 일정 몰비로 혼합한 Al₂O₃-SiO₂계 혼합졸을 이용한 가압 졸-겔 코팅법으로 균열이 없고 극미세 기공을 갖는 복합분리막이 제조되었다. 혼합졸은 pH가 낮을 수록 안정한 반면에 동일 pH에서는 SiO₂의 함량이 50~75 mol% 조성 범위에서 가장 불안정하였다. 실리카대 알루미늄의 몰비가 6/4이고 pH가 2정도이며 고형분 함량이 0.2 mol/l 인 Al₂O₃-SiO₂ 혼합졸로 합성한 분리막층의 기공크기는 대략 0.80 nm이었으며, 비표면적과 N₂ 기체 투과율은 각각 280 m²/g과 42×10⁷ mol/m²·s·Pa 정도이었다. 합성막의 열적 안정성은 SiO₂막과 비슷하나 γ-알루미나 막에 비해서는 훨씬 향상되었다.

ABSTRACT

A crack-free ceramic composite membrane with micropores has been synthesized by the pressurized sol-gel coating technique using the mixed Al₂O₃-SiO₂ sols. The mixed sols were prepared by mixing nanoparticulate SiO₂ and boehmite sols. These sols were more stable at lower pH, but very unstable when their compositions were in the range of 50~75 mol% of SiO₂ at the same pH. The mixed Al₂O₃-SiO₂ membrane prepared from the mixed sol (0.2 mol/l of solid content and pH=2) containing 40 mol% of SiO₂ had the mean pore radius of 0.80 nm and the specific surface area of 280 m²/g. The nitrogen permeability through the coated Al₂O₃-SiO₂ layer was 42×10⁷ mol/m²·s·Pa. It was found that the thermal stability of aluminosilicate membranes, even though similar to that of SiO₂ membranes, was much improved in comparison with γ-alumina membranes.

Key words: Mixed Al₂O₃-SiO₂ sol, Pressurized Sol-gel coating technique, Ceramic composite membrane, N₂ gas permeability, Thermal stability

1. 서 론

Aluminosilicate(Al₂O₃-SiO₂)계 세라믹스는 그 조성 및 열처리 온도에 따라 우수한 물성을 발휘할 수 있는 세라믹스의 합성을 가능케 하기 때문에 최근 이들 계의 응용에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다¹⁻⁵. 또한 졸-겔법을 이용함으로써 저온에서도 높은 기공율과 비표면적을 갖고 있을 뿐만 아니라 균일한 미세구조를 갖는 겔 또는 세라믹 막의 제조가 용이하여졌다⁶⁻⁸. 특히 aluminosilicate 계 졸의 조성을 변화시킴으로써 막의 기공

크기 및 비표면적을 용이하게 조절할 수 있고 또한 열적 안정성도 향상시킬 수 있을 것으로 예상되기 때문에 aluminosilicate 겔은 다양한 용도의 세라믹 분리막 제조에 활용될 수 있을 것으로 기대된다^{9,10}.

막분리 공정에 있어서 최근 고온, 고압 및 부식성이 강한 분위기에서의 분리작업에 대한 요구가 점차 증가함에 따라 증래의 유기질막에 비해 열적, 화학적 및 기계적 안정성이 우수할 뿐만 아니라 상대적으로 투과속도가 큰 다공성 세라믹막의 개발에 많은 관심을 기울이고 있다^{6,9-14}. 세라믹막은 세라믹 고유의 취성으로 인해 mo-

nolith 형태 보다는 다공성 담체에 분리막층을 코팅한 복합분리막 형태로 합성하는 것이 훨씬 실용적이다¹⁴⁾. 복합분리막의 합성법에는 여러가지가 있으나^{6,11)}, 그 중에서도 졸-겔 코팅법은 담체의 미세구조, 졸의 입자크기 및 코팅 조건에 따라 막분리 용도에 적합하도록 미세구조 제어에 용이한 장점을 갖고 있다¹⁴⁻¹⁹⁾. 졸-겔 코팅법 중에서도 본 연구실에서 개발한 가압 졸-겔 코팅법은^{14,20)} 종래의 침지 코팅법의 가장 큰 문제점인 균열 발생을 억제할 수 있고 코팅층과 담체간의 부착력을 증진시킬 수 있어서 극미세 입자 세라믹 복합분리막의 제조에 많이 응용되어지고 있다¹⁴⁻²⁰⁾. Hyun 등은 가압 졸-겔 코팅법을 이용하여 성공적으로 극미세 기공을 갖는 SiO₂¹⁴⁾ 및 γ-알루미나¹⁹⁾ 복합분리막을 합성하였다. 그러나 γ-알루미나 복합분리막의 경우 기체투과율은 높지만 열적 안정성이 매우 낮은 반면에¹⁹⁾ SiO₂ 복합분리막의 경우는 열적 안정성 면에서는 우수하지만 기체투과율이 매우 낮은 것이 각각의 문제점으로 지적되었다¹⁴⁾. 따라서 aluminosilicate 계 분리막을 제조함으로써 γ-알루미나 분리막의 낮은 열적 안정성과 SiO₂ 분리막의 낮은 투과율에 대한 단점들을 해결할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 aluminosilicate계 졸의 합성 및 응용에 관한 연구의 일환으로서 본 논문의 전편⁵⁾에서 합성한 각각의 극미세입자 boehmite졸과 SiO₂ 졸을 이용하여 Al₂O₃-SiO₂계 혼합졸의 합성 조건에 따른 졸의 물성 변화와 코팅성등을 규명하고 diphasic Al₂O₃-SiO₂ 복합분리막 개발을 위한 가압 졸-겔 코팅 공정의 최적화와 합성막의 미세구조, 막분리 특성 및 열적 안정성등이 연구되었다.

2. 실험 방법

2.1. Al₂O₃-SiO₂계 혼합졸의 제조

혼합졸의 제조는 단일상의 boehmite 졸과 SiO₂ 졸을 단순히 혼합하는 방법에 의하였으며 혼합졸(본 논문에서는 편의상 Al₂O₃-SiO₂계 혼합졸로 표기)의 고형분 농도는 본 실험실에서의 가압 졸-겔 코팅에 대한 경험¹⁴⁻²⁰⁾ 과 예비실험을 통하여 분리막 코팅에 적합한 0.2 mol/ℓ 가 되도록 하였다. 단일상 boehmite졸과 SiO₂ 졸은 각각 aluminum tri-sec-butoxide를 출발물질로 하여 상온 가수분해 시킨 후 비등점에서 가열하여 분산시키는 방법과 tetraethylorthosilicate를 강염기성 용액내에서 가수분해 한 다음 투석막(Spectra/por-molecular weight cutoff 3500, Spectrum Medical Industries)을 이용하여

적절한 pH까지 투석시키는 방법에 의하여 합성되었다⁵⁾.

혼합졸의 안정성, 가압 코팅성 및 겔의 미세구조에 미치는 pH와 조성의 영향을 규명하기 위하여 pH는 2~5, 그리고 조성은 Al₂O₃의 몰퍼센트로 10~90% 범위내에서 변화시켰으며 pH와 고형성분 농도를 조절하기 위하여 HNO₃ 수용액을 사용하였다. 졸의 농도는 일정량의 졸을 500°C 에서 강열감량 한 후 측정된 SiO₂ 및 boehmite의 함량으로부터 계산되었으며 건조 겔의 비표면적 측정은 BET 장치(Flowsorb II 2300, Micromeritics)에, 상분석은 XRD 장치(PW 1720, Philips), 열분석은 DTA/TG 장치(TGDTA92, Setaram)에 의하였다. 이들 외의 졸 또는 겔의 특성 분석은 본 논문의 전편에서와 동일한 방법으로 행하여졌다⁵⁾

2.2. 복합분리막의 제조 및 특성화

복합분리막의 지지체로 사용한 다공성 γ-알루미나 담체는 슬립 캐스팅법으로¹⁶⁾ 직경이 14 mm이고 길이가 100 mm인 튜브 형태로 성형한 후 최적의 미세구조를 갖는 조건에서 열처리하여 제조되었다. 코팅에 사용한 졸의 pH 및 고형함량은 단일상 졸의 제조조건에 따라 각각 2~5 및 0.2 mol/ℓ 로 고정시켰으며, 담체상의 분리막 코팅은 본 연구실에서 이미 개발한 가압코팅법에 의하여 이루어졌다¹⁴⁾. 가압코팅 조건은 γ-알루미나 분리막의 최적 제조조건으로 알려진 200 kPa 압력하에서 20 분 정도로 하였으며 코팅후 상온에서 1일 동안 건조한 막을 0.5°C/min 의 속도로 500°C 까지 가열하고 이 온도에서 2시간 동안 열처리한 다음 상온까지 로냉하여 복합분리막을 제조하였다¹⁰⁾.

합성 복합분리막을 통한 N₂ 기체 투과율 측정 데이터와 기체투과모델로부터 구한 코팅층에서의 투과율이 Knudsen 유동을 따르는지의 여부로 코팅층의 결합 유무를 평가하였으며 또한 N₂ 기체 투과율과 SEM(H-6010 A, Hitach) 사진에 의한 복합분리막의 미세구조 데이터를 이용하여 분리막층의 평균기공크기를 계산하였다. 기체 투과 모델 및 분석방법에 대한 구체적인 내용은 이미 문헌상에 발표한 바 있다¹⁶⁻¹⁸⁾.

혼합 Al₂O₃-SiO₂계 복합분리막의 열적 안정성 평가는 막을 400°C 의 온도에서 2시간 동안 열처리하여 N₂ 기체 투과특성을 측정된 다음 다시 온도를 100°C 간격으로 900°C 까지 열처리하면서 각각의 온도에서 측정된 N₂ 기체 투과율의 변화정도에 의하였다. 열처리시의 승온 속도는 400°C 까지는 0.5°C/min, 그리고 그 이상의 온도까지는 1°C/min으로 하였다.

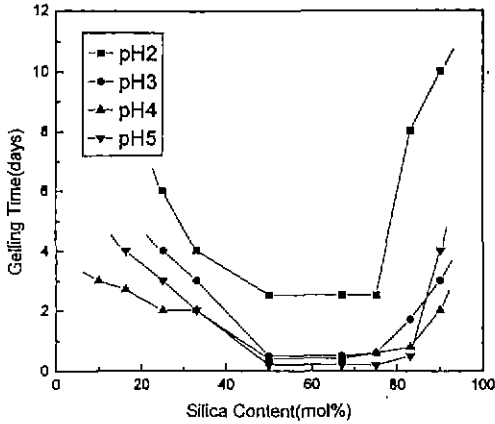


Fig. 1. XRD pattern of the polycrystalline $MgFe_2O_4$ (●; spinel phase).

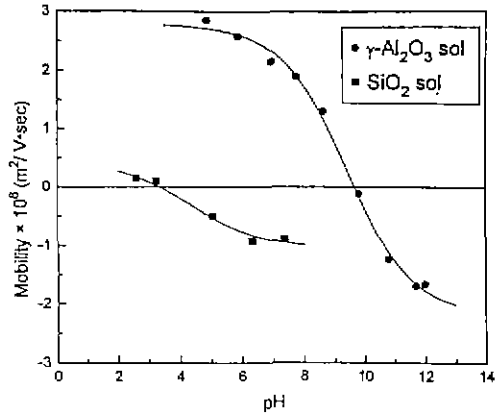


Fig. 2. SEM photograph of the spherical sample with $r=0.51$ mm.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코팅용 Al_2O_3 - SiO_2 혼합졸의 안정성

복합분리막 제조시 가압코팅에 의한 담체 기공 내부 코팅이 이루어지기 위해서는 졸이 매우 안정하여 가압 코팅 초기에 담체 표면에 겔층을 형성해서는 안된다는 것이다¹⁴⁾. 겔화시간 정도에 따라 졸의 안정성을 평가할 수 있기 때문에 본 연구에서는 조성과 pH에 따른 혼합졸의 겔화시간을 측정하였으며 그 결과가 Fig. 1에 주어져 있다. 조성에 따른 겔의 안정성은 pH에 관계 없이 SiO_2 의 함량이 50~75 mol%일 때 가장 낮았으며 어느 한 성분이 많아질수록 안정성이 증가하여 단일상인 경우가 가장 안정한 것으로 관찰되었다. 또한 pH 2~5의 범위에서는 혼합졸의 겔화시간이 pH가 높아질수록 짧아지는데 이는 pH에 따른 졸 입자의 표면 전하와 입자의 상대적 크기에 따른 이동속도(moving velocity) 차에²¹⁾ 의해서 설명될 수 있다. 졸 입자 표면 전하의 영향을 설명하기 위하여 Fig. 2에서와 같이 boehmite 졸 및 SiO_2 졸 입자들의 pH에 따른 전기 이동도(electrophoretic mobility)를 측정하였다. 또한 본 실험에서 제조한 SiO_2 졸 입자는 10~15 nm 정도 크기의 미세 입자 이어서¹⁴⁾ 40~50 nm의 크기를 가지는 boehmite 졸 입자에 비하여¹⁹⁾ Stokes-Einstein's law에 따라 2~5배의 빠른 확산계수를 가지게 된다. 따라서 혼합졸 내에서는 SiO_2 졸 입자의 운동이 훨씬 활발하지만 SiO_2 입자의 표면전하가 0에 가까운 범위에서는 전기적 이중층에 의한 반발력이 약화되어 충돌에 의해 쉽게 입자의 응집이 일어날 수 있다. 특히 boehmite 졸은 안정하지만 SiO_2 졸이 불안정한 pH 3~6 범위에서는¹⁴⁾ 혼합졸 중에 SiO_2 함량이 50~70

mol%인 경우 SiO_2 의 불안정성이 지배적이어서 이종입자 사이의 heterogeneous 한 입자성장 뿐만 아니라 SiO_2 입자의 homogeneous한 성장에 의한 겔화도 동시에 진행되어 겔화가 촉진된다고 할 수 있다. 또한 SiO_2 졸은 pH 3.5 부근에서 등전점을 가지고 boehmite 졸은 pH 9.5 부근에서 등전점을 가지므로 pH 3.5~9.5의 범위에서는 두 졸을 이루고 있는 입자가 서로 다른 부호의 표면전하를 띠게 되어서 두 입자간의 정전기적 인력이 크게 증가함으로써 쉽게 heterogeneous 한 입자성장이 일어날 수 있다.

3.2. Unsupported membrane의 미세구조와 결정성

복합분리막에 있어서 코팅층에 대한 비표면적이나 결정성과 같은 특성들을 담체와 구분하여 측정하기가 매우 어렵기 때문에 Hyun¹⁴⁾ 등과 Leenaars²²⁾ 등에서의 같이 unsupported membrane에 대한 분석을 통하여 코팅층의 특성을 고찰하였다. Fig. 3은 고풍합량이 0.2 mol/l 이고 pH 2인 Al_2O_3 - SiO_2 혼합졸을 상온에서 방치하여 겔화시킨 다음 500°C 에서 2시간 동안 열처리하여 얻어진 unsupported membrane 의 조성에 따른 BET 비표면적 변화를 측정한 결과이다. Fig. 1 의 결과와 비교해 볼때 조성에 따른 겔화시간과 비표면적 변화는 정반대의 경향을 보여주고 있는데 이는 겔화시간이 짧고 불안정한 졸일 수록 겔화 과정에서 입자들이 재배열되기가 어려워져서 열린 구조를 가지게 됨으로 밀도가 떨어지고 비표면적이 증가하는 일반적인 경향과도 잘 일치하고 있다²⁾. 비표면적은 Al_2O_3 의 함량이 많은 조성에서는 240~250 m^2/g , 중간 조성에서는 270~295 m^2/g , 그리고 SiO_2 가 많은 조성에서는 220~230 m^2/g 정도 있었으며

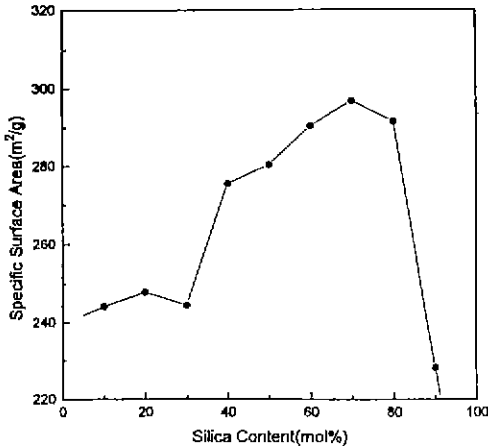


Fig. 3. FMR adsorption signals of polycrystalline MgFe₂O₄ measured as a function of sample radius.

이러한 높은 비표면적은 투과량이 높고 기공크기가 작은 세라믹 복합분리막의 제조에 상당한 응용성을 갖고 있다고 할 수 있다. 이 결과로부터 Al₂O₃-SiO₂ 혼합졸을 이용하여 aluminosilicate계 세라믹 복합분리막을 제조할 경우 단지 졸의 조성만을 변화시켜도 코팅층의 비표면적을 220~300 m²/g의 범위에서 조절하는 것이 가능함을 알 수 있다.

Fig. 4는 500°C에서 2시간 동안 열처리한 unsupported membrane의 조성에 따른 XRD 분석 결과로써 SiO₂의 함량이 높은 경우에는 뚜렷한 비정질 피크만이 존재하는 반면에, Al₂O₃의 함량이 높은 경우에는 boehmite에서 OH가 빠져나가면서 비정질화된 γ-알루미나의 전형적인 피크만 존재하고 중간조성에서는 두 피크가 혼재하고 있음을 보여주고 있다. 따라서 Al₂O₃-SiO₂ 혼합졸로부터 제조한 분리막의 코팅층은 500°C에서 2시간 동안 열처리한 경우에는 비정질 SiO₂와 비정질 γ-알루미나의 혼합물로 이루어져 있으며 새로운 결정상은 생성되지 않는다고 할 수 있다. Hoffman²⁾과 Chakravorty^{1,3,4)} 등은 mullite 조성을 갖는 singlephasic aluminosilicate겔의 경우는 200°C 부근에서 H₂O가 제거된 후 비정질 상태로 존재하다가 960°C 부근에서 발열반응을 일으키면서 mullite 또는 Al-Si spinel상을 형성하지만 diphasic aluminosilicate겔의 경우는 400°C에서 boehmite가 분해되고 700~1250°C의 범위에서 천천히 mullite상이 생성되기 시작하며 1250°C 이상이 되어야만 뚜렷한 결정상이 합성된다고 보고한 바 있다. γ-알루미나 복합분리막의 열적 안정성이 500°C 이상의 열처리 온도에서 저하되는 것은 열처리 온도가 상승함에 따라 단계적으로 일어나는 δ-

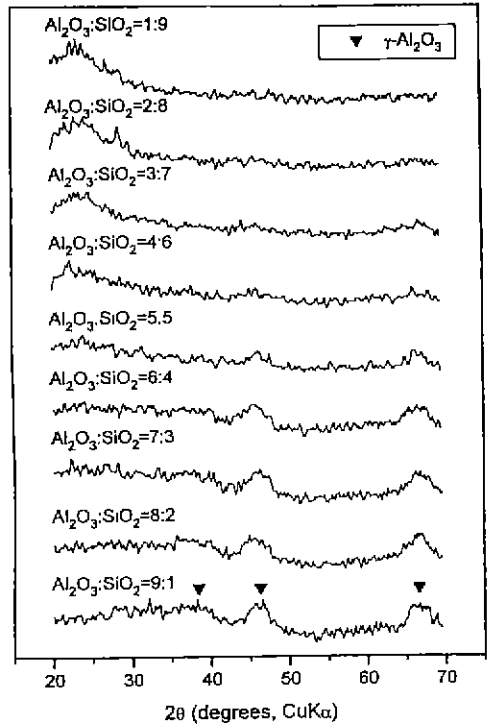


Fig. 4. The sample size dependence of μ'' obtained from FMR signals.

및 θ-알루미나의 상전이에 따른 미세구조 변화 및 균열발생에 기인한다고 할 수 있다. 그러나 aluminosilicate의 경우는 diphasic이나 singlephasic겔의 경우 모두 700~1000°C 범위내에서는 급격한 상전이가 억제되어 균열발생 확률이 상당히 낮아질 것으로 예측할 수 있으므로 Al₂O₃대 SiO₂의 비가 6/4인 mullite 조성의 unsupported membrane을 400~1000°C의 범위에서 2시간 동안 열처리하여 XRD 분석을 실시하였으며 그 결과가 Fig. 5에 주어져 있다. Fig. 5에서 35°, 45° 및 65° 부근의 피크는 γ-알루미나에 의한 것이며, 20~40° 범위의 amorphous ring은 비정질상의 존재를 의미한다. 따라서 주어진 온도 범위내에서는 새로운 상은 형성되지 않고 다만 온도가 증가할수록 γ-알루미나의 결정성만 향상되고 있음을 알 수 있다. 또한 unsupported membrane의 XRD 패턴이 문헌상에¹⁻⁴⁾ 발표된 980~1010°C의 온도에서 열처리한 diphasic겔의 XRD 결과와 정확히 일치하므로 본 연구의 Al₂O₃-SiO₂ 혼합졸로부터 얻어진 겔은 diphasic 겔임을 확인할 수 있을 뿐만 아니라 앞서 언급한 바와 같이 diphasic aluminosilicate겔은 1250°C 이전에는 급속한 상전이가 발생하지 않기 때문에 다음의 3.4. 절에 설명한 바와 같이 우수한 열적 안정성을 갖는 막의 제

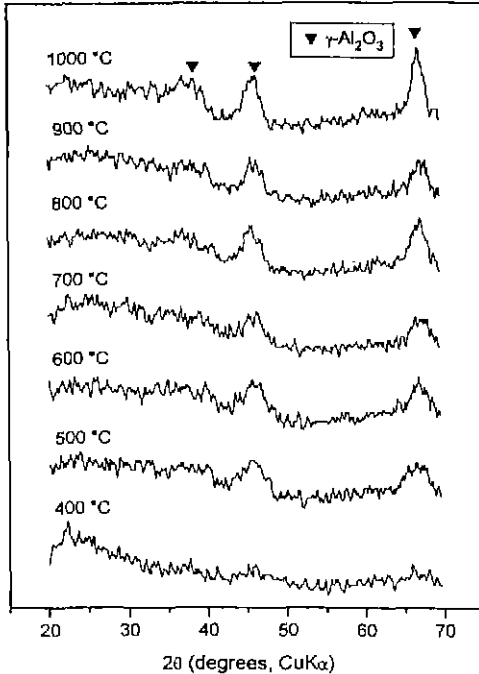


Fig. 5. XRD patterns of mixed Al₂O₃-SiO₂ gels with the mullite composition at various temperatures for 2 hrs.

조가 가능하다고 할 것이다.

Fig. 6은 mullite 조성을 갖는 건조젤을 1000°C 까지 10 °C/min의 속도로 승온시키면서 측정된 DTA/TG의 분석 결과로써 Hoffman 등이²³⁾ TEOS와 boehmite졸로 부터 제조한 diphasic젤의 열분석 결과와 잘 일치하고 있다. Fig. 6에서 150°C 부근의 약 10%의 질량감소를 동반한 흡열반응은 부착수의 증발, 400°C 부근의 약 13%의 질량감소를 동반한 흡열반응은 실리카 및 boehmite 결정수의 분해 및 증발에 의한 것이며, 500°C 이상에서 관찰되는 약간의 질량감소는 출발물질에서 온 미량의 질산기가 NO_x 기체의 형태로 제거되는 데에 따른 것이다. 또한 600°C 이상의 온도에서 연속적으로 진행되는 완만한 흡열반응은 온도 상승에 의해 준안정상인 젤이 연화함으로써 발생하는 것으로 설명될 수 있다. 열분석과 Fig. 5의 XRD 분석 결과로부터 1000°C 이하의 온도에서는 Al₂O₃-SiO₂ 혼합젤에서는 급격한 상전이가 일어나지 않고 있다.

3.3. 코팅층의 미세구조

고형함량이 0.2 mol/l 인 혼합졸의 SiO₂ 함량을 43 mol%로 고정시켜 놓고 pH를 2, 3 및 5로 변화시키면

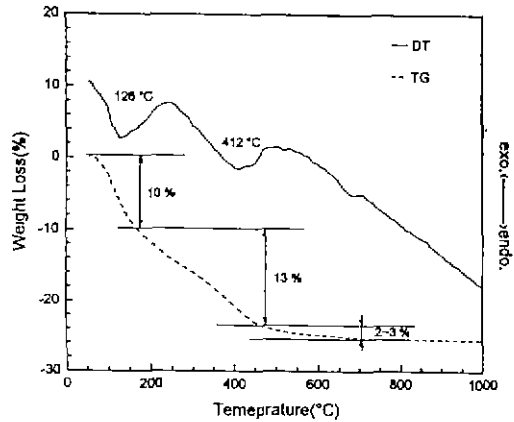


Fig. 6. DTA/TG analysis of the mixed Al₂O₃-SiO₂ gel (mullite composition).

서 200 kPa의 압력으로 20분간 가압코팅을 실시한 후 500°C에서 2시간 동안 열처리 한 복합분리막을 통한 N₂ 기체의 투과율을 측정 분석한 결과 pH 2의 졸로는 결합이 없는 코팅층을 얻을 수 있었으나 pH 3 및 pH 5의 졸로는 균열이 없는 분리막을 코팅할 수 없었다. 이는 3.1. 절에서 언급한 바와 같이 pH 3 및 5인 혼합졸의 안정성이 현저히 떨어지기 때문에 가압코팅시에 졸이 기공 내에서 겔화되기 전에 표면에 두꺼운 코팅층이 형성되므로 건조 또는 열처리 과정에서 균열이 쉽게 발생하게 되는데 기인된다. 반면 pH 2인 혼합졸은 주어진 가압코팅조건하에서 적절한 안정성을 가지고 있기 때문에 가압코팅 과정에서 표면 코팅층을 만들기 보다는 기공 내에서 겔화함으로써 균열이 없고 안정한 코팅층을 형성하게 된다¹⁴⁾. 따라서 이후의 모든 실험은 pH 2인 졸에 대해서만 실시하였다.

세라믹 복합분리막을 기체 분리에 응용하기 위해서는 균열이 없는 코팅층의 형성이 필수조건인데 코팅층의 균열존재 유무는 이미 보고된¹⁴⁾ 바와 같이 N₂ 기체투과율의 Knudsen 거동 여부로부터 평가하였다. Fig. 7~9는 고형함량과 pH를 각각 0.2 mol/l 와 2로 고정시키고 조성을 변화시키면서 가압코팅을 실시한 후 담체 및 복합분리막의 기체투과량으로부터 코팅층의 N₂ 기체투과율을 기체투과모델을 이용하여 계산한 결과이다. 코팅에 사용한 졸의 SiO₂ 성분이 많을 경우(Fig. 7)나 boehmite 성분이 많을 경우(Fig. 9)에는 N₂ 투과율이 압력에 따라 증가함으로써 Knudsen 유통을 따르지 않고 있지만 Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 중간 조성에서는 Knudsen 유통을 보여주고 있다. 가압 코팅 압력과 시간을 각각 200 kPa와 20분으로 하였을 때에는 SiO₂의 함량이

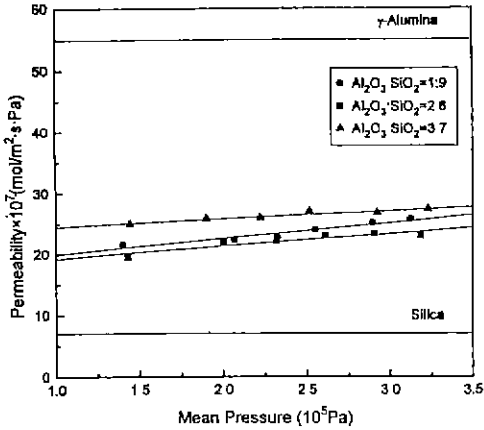


Fig. 7. Nitrogen permeabilities of membrane layers coated with mixed sols (high silica content).

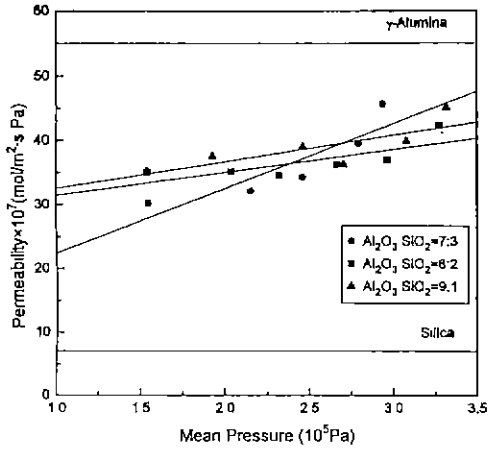


Fig. 9. Nitrogen permeabilities of membrane layers coated with mixed sols (low silica content).

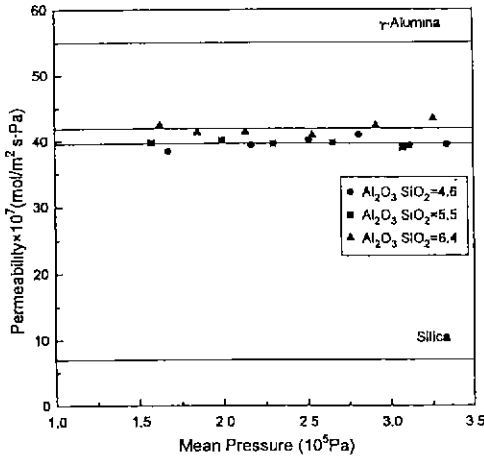


Fig. 8. Nitrogen permeabilities of membrane layers coated with mixed sols (medium silica content).

40~60%인 $Al_2O_3-SiO_2$ 혼합졸을 사용함으로써 결합이 없는 복합분리막을 합성할 수 있었다. Knudsen 유동을 따르지 않는 Fig. 7과 Fig. 9의 조건으로 제조한 복합분리막의 코팅층에서도 압력에 대한 투과율 증가의 기울기가 그리 크지 않은 점으로 봐서 가압코팅조건만 잘 선정한다면 균열이 없는 코팅층 합성이 가능할 것으로 판단된다. Fig. 8의 혼합 $Al_2O_3-SiO_2$ 복합분리막의 코팅층을 통한 N_2 기체 투과율은 $42 \times 10^7 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 정도으로써 현재까지 본 실험실에서 코팅층의 두께를 고려하지 않고 가압 졸-겔 코팅법으로 결합없이 합성할 수 있는 γ -알루미나 코팅층에서의 $55 \times 10^7 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 보다는 조금 낮지만¹⁸⁾ SiO_2 코팅층의 $7 \times 10^7 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 보다는¹⁴⁾ 상당히 높기 때문에 SiO_2 막의 낮은 기체

투과율 문제를 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

코팅용 졸의 특성과 코팅 조건이 코팅층의 두께 및 균열발생 정도에 미치는 영향을 규명하기 위하여 SiO_2 의 함량이 40 mol%인 졸을 이용하여 최적 가압코팅 조건 하에서 코팅하여 제조한 최종 복합분리막의 표면과 파단면을 SEM으로 관찰한 결과가 Fig. 10에 주어졌다. Fig. 10(a)의 표면사진으로부터 균열 및 pinhole이 없이 매우 얇고 균일한 코팅층이 형성되었을 뿐 아니라 Fig. 10(b)의 파단면 사진으로부터 졸 입자의 일부가 담체 기공 내부로 침투하여 재화하였으며 이 침투층의 두께는 약 $1.2 \mu\text{m}$ 정도임을 알 수 있다.

Knudsen 기체투과 모델을 이용하여^{17,20)} 복합분리막 코팅층의 N_2 기체투과율 및 두께로부터 계산한 코팅층의 기공반경은 약 0.80 nm 으로 SiO_2 코팅층의 경우(0.78 nm)와¹⁴⁾ 비슷한 크기의 초 미세 기공임을 알 수 있으며 아직까지 본 실험실 이외에서는 콜로이드 졸을 이용하여 이 정도의 기공크기를 합성한 예가 없다. 또한 일반적으로 일정한 기공율에서는 기공크기가 작을 수록 비표면적은 커지게 되므로 3.2절의 unsupported membrane이 높은 BET 비표면적을 갖는 이유도 초미세 기공들로 이루어져 있기 때문이다.

3.4. 분리막의 열적 안정성

Fig. 11은 SiO_2 함량 40 mol%인 졸을 이용하여 최적 조건으로 제조한 복합분리막을 $400 \sim 900^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 100°C 간격으로 민화시키면서 2시간씩 열처리한 후 질소기체 투과율을 측정하여 코팅층의 투과율을 계산한 결과이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 800°C 까지는 Knudsen 유동을 유지하면서 투과율만이 상승하는

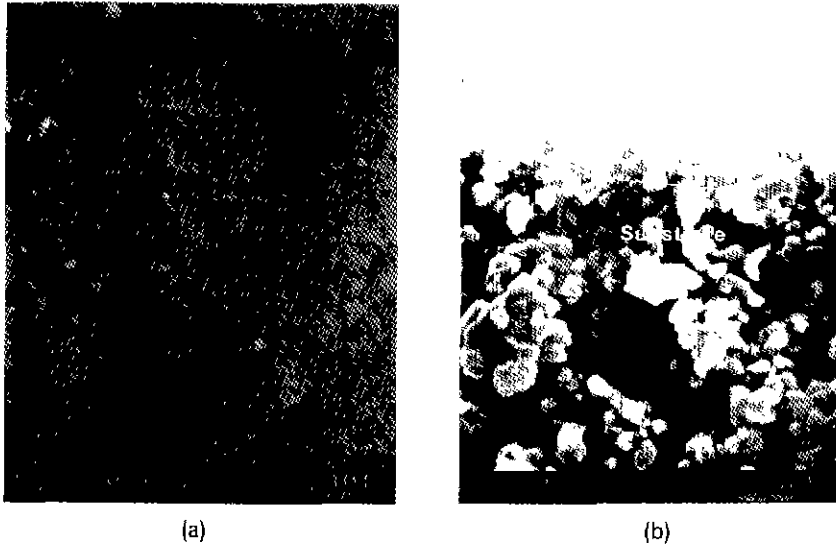


Fig. 10. SEM micrographs of the mixed $Al_2O_3-SiO_2$ (mullite composition) composite membrane heat-treated at 500°C for 2 hrs: (a) surface and (b) fracture surface.

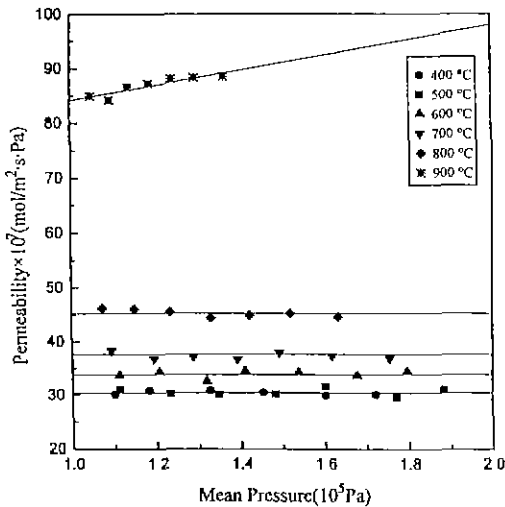


Fig. 11. Nitrogen permeabilities of coated layers at various heat-treatment temperatures.

경향을 보여주고 있는데 이는 온도상승에 따른 입자성장이나 결정구조 변화에 의한 약간의 기공크기 증가에 기인한다고 할 수 있다. 반면에 900°C 이상의 온도에서 열처리한 경우에는 기공들이 커질 뿐만 아니라 균열등이 발생하여 Knudsen 유동을 보이지 않고 투과율도 급격히 증가하고 있다. 단일상의 γ -알루미나와 SiO_2 막의 열적 안정성이 각각 500°C 와 900°C 인 것에 비해 혼합 $Al_2O_3-SiO_2$ 막은 γ -알루미나막보다 약 300°C 정도 높은 열적

안정성을 갖고 있어서 SiO_2 막에서와 같이 열적으로 매우 안정하다. 이처럼 열적 안정성이 향상된 원인은 이미 설명한 바와 같이 aluminosilicate 겔의 경우는 열처리 온도가 900°C 에 이를때 까지도 급격한 상전이가 일어나지 않기 때문이다. 또한 900°C 에서 열처리한 막에서의 기체 투과가 Knudsen 유동을 따르지 않을 뿐더러 압력 변화에 대한 투과율의 기울기가 양의 값을 갖는 것은 기체투과모델¹⁸⁾에서 설명한 바와 같이 코팅층에 거대균열이 발생하고 있음을 말해준다.

4. 결 론

단일상의 극미세입자 SiO_2 졸과 boehmite 졸을 혼합하여 제조한 $Al_2O_3-SiO_2$ 계 혼합졸은 pH 2~5 범위 내에서는 pH가 낮을 수록 안정한 반면에 동일 pH에서는 SiO_2 의 함량이 50~75 mol%인 조성 범위에서 가장 불안정하였다. 혼합졸(pH=2.0)로 부터 제조한 unsupported membrane(500°C 에서 열처리)의 비표면적은 SiO_2 의 함량이 60~80 mol%일 때 가장 높은 295 m^2/g 정도이었으며 500°C 에서 1000°C 까지 열처리 하여도 급격한 상전이 없이 단지 비정질 SiO_2 와 γ -알루미나 상만이 존재하고 다른 결정상이 생성되지 않음을 알 수 있었다.

고형함량이 0.2 mol/l 이고 Al_2O_3/SiO_2 몰비가 6/4인 혼합졸(pH=2)로 200 kPa 압력하에서 20분간 가압코팅하여 500°C 에서 2시간 동안 열처리하였을 때 결함이 없

고 극미세 기공을 갖는 분리막층을 얻을 수 있었다. 이들 분리막 코팅층을 통한 N₂ 이동 메카니즘은 Knudsen 유동이었으며 코팅층의 기공 반경과 비표면적은 각각 0.80 nm과 280 cm²/g, 그리고 N₂ 투과율은 42×10⁷ mol/m²·s·Pa 정도이었다. 혼합 Al₂O₃-SiO₂막은 800°C 까지 열적으로 안정하여 SiO₂ 막과는 비슷하지만 γ-알루미나 복합 분리막에 비해 300°C 이상이 높은 열적 안정성을 보여주었다.

후 기

본 연구는 1993년도 교육부 신소재 분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어 졌음.

REFERENCES

1. A.K. Chakravorty, "Intermediate Si-Al Spinel Phase Formation in Phase Transformation of Diphasic Mullite Gel," *J. Mater. Sci.*, **28**, 3839-3844 (1993).
2. D.W. Hoffmann, R. Roy, and S. Komarneni, "Diphasic Xerogels, A New Class of Materials: Phases in the System Al₂O₃-SiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(7), 468-471 (1984).
3. A.K. Chakravorty, "Formation of Silicon-Aluminum Spinel," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(3-4), 120-124 (1979).
4. A.K. Chakravorty and D.K. Ghosh, "Synthesis and 980 °C Phase Development of Some Mullite Gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(11), 978-987 (1988).
5. S.H. Hyun, B.S. Kang, and J.K. Song, "Synthesis and Application of Nanoparticulate Aluminosilicate Sol:(I) Preparation and Characterization of SiO₂ and γ-AlOOH Sols," *J. Engr Res. Inst.*, Yonsei University, **25**(1), 61-69 (1993).
6. S.H. Hyun, "Present Status and Preparation Technology of Ceramic membranes," *Memb. J.*, **3**(1), 1-11 (1993).
7. C.J. Blinker and G.W. Schever, *Sol-Gel Science*, pp. 303-355, Academic Press, San Diego (1990).
8. G. Sheng, L. Chu, W.A. Zeltner, and M.A. Anderson, "Nanoparticulate Alumina, Silica, Aluminosilicate Membranes," unpublished.
9. K.K. Chan and M. Brownstein, "Ceramic Membranes-Growth Prospects and Opportunities," *Am. Ceram. Soc Bull.*, **70**(4), 703 (1991).
10. R.L. Goldsmith, "Special Issue on Ceramic Membranes," *J. Memb. Sci.*, **39**, 195-201 (1988).
11. S.W. Ahn, D.J. Choi, S.H. Hyun, H.J. Jung, and K.S. Yoo, "Preparation and Permeation Characteristics of Alumina Composite Membranes by CVD and Evaporation-Oxidation Process," *J. Korean Ceram. Soc.*, **30**(8), 678-684 (1993).
12. M.A. Anderson, M.J. Gieselmann, and Q. Xu, "Titania and Alumina Ceramic Membranes," *J. Membrane Sci.*, **39**, 243-258 (1988).
13. 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)
14. S.H. Hyun and B.S. Kang, "Synthesis of Nanoparticulate Silica Composite Membranes by the Pressurized Sol-Gel Technique," *J. Am. Ceram Soc.*, in print (1994).
15. 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).
16. 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).
17. 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).
18. 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).
19. 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), 970-980 (1992).
20. S.H. Hyun, S.P. Yoon, and J.H. Kim, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation: V. Synthesis of Nanoparticulate Silica Membranes by the Pressurized Sol-Gel Coating Technics," *J. Korean Ceram. Soc.*, **30**(3), 189-198 (1993)
21. D.J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, pp. 19-43, Butterworths, London (1980).
22. A.F.M. Leenaars, K. Keizer, and A.J. Burggraaf, "The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultra-fine Pores, Part I. Microstructural Investigation on Non-Supported Membranes," *J. Mater Sci.*, **19**, 1077-1088 (1984).
23. R.R. Bhave, *Inorganic Membranes*, pp. 155-176, Van Nostard Reinhold, New York (1991).