

알루미나-지르코니아 세라믹 막 제조에 관한 연구

김병훈 · 나용한

전남대학교 무기재료공학과
(1994년 9월 22일 접수)

A Study on Fabrication of Al_2O_3 - ZrO_2 Inorganic Membranes

Byung-Hoon Kim and Yong-Han Na

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Chonnam Nat. Univ.

(Received September 22, 1994)

요 약

초정밀 세라믹 여과막 제조 방법으로 알려진 Sol-Gel 제조 방법에서 금속 알콕사이드에 의한 Sol을 이용하여 제조시 Sol의 안정성과 접착력에 문제점이 제기되고 제조과정 중 미세 균열이 발생되어 왔으므로, 이를 개선하기 위하여 Sol의 안정성과 접착등이 우수한 Aluminum Oxychloride 수용액을 이용하였으며 열처리 과정 중에 입성장이 일어나지 않도록 하기 위하여 Zirconium Oxychloride 수용액을 1 mol, 0.1 mol, 0.01 mol을 각각 첨가하였다. 1 mol 첨가시 Al^{3+} 이온과 Zr^{4+} 이온간의 수화 중축합 반응에 의한 고점성으로 Dip Coating 시 무균열의 세라믹 막 형성이 불가능하였으며 0.01 mol 첨가시 적정 점성의 Sol의 제조가 가능하였다. 무균열 막의 제조를 위해서는 계면활성제 첨가와 초음파에 의한 Dip coating 그리고 Wet atmosphere, Microwave에 의한 건조로 기공 크기차에 따른 모세관력의 감소로 인하여 지지체와의 접착이 개선되어 제조 공정 중 발생하는 균열이 최소화 되었다. 700°C의 열처리 후 BET 방법으로 측정된 결과 평균 기공경은 17 Å이고 정방정 ZrO_2 상이 개재된 γ - Al_2O_3 세라믹 막이 얻어졌다.

ABSTRACT

When ceramic membrane was made from metal salt solution in place of metal akoxide solution, crack free and good adhesion to supporter was optimized for sol stability and good adhesion force. A starting sol was prepared from aluminum oxychloride aqueous solution in order to inhibit the grain growth of Al_2O_3 during heat treatment. The crack free dip coating can't be achieved in 1 mol/l zirconium oxychloride solution because of the high viscosity which interferes with the hydration copolymerization between Al^{3+} ion and Zr^{4+} ion. Thus Al_2O_3 - ZrO_2 sol stability and viscosity for dip coating was effective when 0.01 mol/l zirconium oxychloride was added. The minimizing of crack and achieving better adhesion to the supporter was obtained by microwave drying, surfactant addition and ultrasonic dip coating in wet atomosphere. The result seems to minimize the capillary force and improve the adhesive ability to supporter during the process. Where the average pore size of Al_2O_3 - ZrO_2 ultrafilter ceramic membrane measured 17 Å by the BET method and observed γ - Al_2O_3 phase with tetragonal zirconia after firing at 700°C.

Key words: Al_2O_3 - ZrO_2 membrane, Metal salt solution, Surfactants, Microwave, Thermal coating

1. 서 론

최근 무기막은 화학정제에 관련한 분리분야와 바이오 테크놀러지, 식품산업과 폐수처리 공정, 탈염, 열차폐에 중요한 분야가 관련되었으며 기존 유기막에 비하여 고온 및 고압에서의 우수한 안정성과 유기용매에 대하여 화학적 안정성을 갖고 있다¹⁾. 정밀 세라믹스 막의 제조는

매우 균일한 입도분포를 갖는 세라믹 입자의 소결로 제조될 수 있고 초정밀 세라믹스 막은 Sol-Gel 법에 의해 쉽게 제조되며, 수년전에 연구 개발되었다²⁻⁵⁾.

물질분리 공업에 매우 중요한 위치를 점유하고 있는 분리막에 대한 연구는 대부분 셀룰로오스 아세테이트, 실리콘 고무막 등의 고분자 막에 집중되어 왔으나, 여과 속도가 매우 낮고 열에 대한 안정성이 떨어지므로 열적,

기계적, 화학적 안정성이 뛰어나고 투과 속도가 큰 다공성 세라믹 막에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다⁶⁻⁹⁾. 그러나, 건조과정과 열처리과정에서 나타나는 수축현상 (shrinkage)과 균열(cracks)로 인하여 졸겔법에 의한 세라믹 막의 제조시 제조 공정의 엄격한 제어가 요망되어 왔다. Sol이 Gel화시 액체 증발을 수반하게 되고 이때 모세관에 의한 수축이 생기고 Gel의 강성은 더욱 증가하게 된다. 따라서 어느 정도 이상 강고해지게 되면 수축이 멈추게 된다. 이때 큰 기공에서는 큰 곡을 반경, 즉 큰 meniscus가 생겨서 증기압이 높게 되어 보다 빨리 증발이 일어나게 되고 증발이 끝나면 작은 기공 영역에서 액체 표면 장력에 의해 수축이 생기고 큰 기공 바닥에 응력이 집중되게 된다. 따라서, 큰 기공은 미세균열로서 작용하게 되어 한계응력에서는 큰 균열로서 발달되게 된다. 응력 집중은 모세 관력과 기공 크기 변화로부터 발생되므로 이의 해결을 위해서는 surfactants나 DCCA (Drying Chemical Component Agents)와 Hypercritical 건조를 해야 한다.

2. 실험방법

출발물질은 용액의 binding 특성이 우수한 aluminum oxychloride와 열처리시 알루미늄 입자성장을 억제하고 aluminum oxychloride 용액의 점도 조절을 위하여 zirconium oxychloride를 각각 이용하였으며 Sol 코팅시

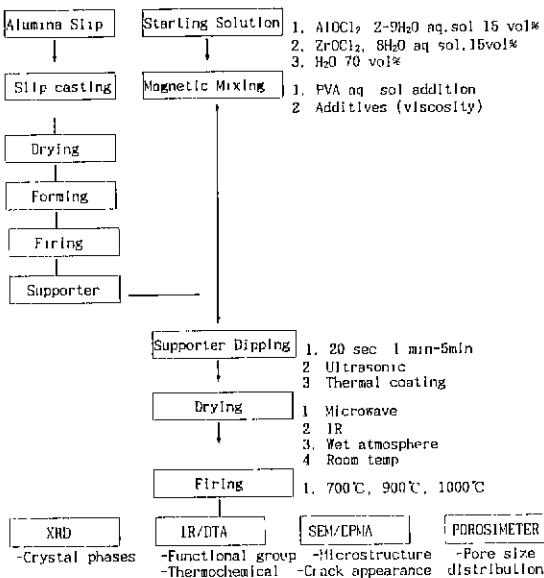


Fig. 1. Experimental procedure.

supporter의 모세관력에 의한 막힘을 방지하고 건조시 균열을 억제하고 두께 조절이 원활히 이루어지도록 하기 위하여 수계 binder 및 비수계 binder를 각각 이용하여 Fig. 1과 같은 공정으로 하여 실험을 하였다.

2.1. 다공질 알루미늄 지지체의 제조

초정밀 여과막 코팅을 위한 지지체를 제조하기 위하여 평균입경 0.5 μm이고 순도가 99.9%인 alumina 초미립의 분말을 사용하여 Fig. 2와 같은 공정도에 의해 슬립 캐스팅 방법으로 지지체를 제조하였다.

지지체로서 요구 특성은

- i) 주어진 압력에서도 점차적이거나 돌연한 파괴가 발생되지 않도록 막을 지지할 수 있어야 한다.
- ii) 막과 접촉하는 지지체의 표면은 정교하여 막이 지지체 속으로 밀려 들어가지 않아야 한다.
- iii) 표면에 큰 구멍이 부분적으로도 존재하지 않는 균질한 구조이어야 한다.
- iv) 흐름에 대한 다공성 지지체의 저항이 최소가 되도록 충분히 큰 구멍과 기공율을 가져야 한다.
- v) 막의 수명보다도 긴 수명을 가져야 한다.
- vi) 합당한 가격이어야 한다.

따라서, 흐름에 대한 총저항은 다공성 지지체내의 기공율이 감소하면 증가하므로 지지체의 적정 소성온도를 결정하기 위하여 1100°C에서부터 1500°C까지 100°C 구간으로 하여 각각 소성온도에서 3시간 유지시킨 지지체의 특성은 Table 1과 같다

시험결과 기계적 강도, 적정 공극율을 고려할 때 1200°C 온도가 가장 적합하였으므로 이 온도를 지지체 소성온도로 하였다. 각각의 소성온도별 미세구조는 Fig. 3

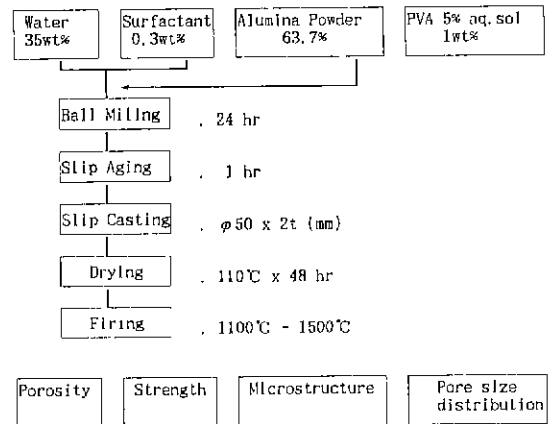


Fig. 2. Fabrication procedure of alumina supporter.

Table 1. Porosity and Strength of Supporter after Firing.

| Firing Temp. (°C) | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 |
|--|-------|-------|-------|-------|------|
| Porosity (%) | 39.55 | 36.82 | 28.22 | 20.67 | 0.74 |
| Density (gr/cm ³) | 2.37 | 2.51 | 2.85 | 3.16 | 3.79 |
| Bending Strength (kg/cm ²) | 66 | 193 | 231 | 511 | 1349 |

과 같으며 1100°C에서는 입자간 neck 접촉이 이루어져 있음을 알 수 있고 1200°C에서는 입자간 neck growth가 일부 일어나고 있으며 1300°C, 1400°C에서는 상당량이 이루어져 있고 1500°C에서는 입성장이 거의 완료되어 초기 입자 0.5 μm 전후의 것이 2 μm 전후의 결정입으로 성장되고 고립 기공이 주위에 형성되어 있음을 알 수 있다. 기공경 분포의 경우 Fig. 4와 같으며 1100°C에서는 평균 기공경이 0.1 μm에서 1200°C에서 0.2 μm, 1300°C에서는 0.4 μm 정도로 그 크기가 증가하였으며 1400°C에서는 0.17 μm으로 감소하였으며 1500°C에서는 고립 기

공화되면서 Mercury porosimeter로는 측정이 불가능하였다.

본 실험에서 제조된 supporter의 특성은 평균 기공경이 0.19 μm이고, 기공율이 36.82%, 강도가 193 kg/cm²이었으며 본 시편은 초음파로 메탈들 중에서 5분간 세척하고 24시간 건조 후 초정밀 여과막 지지체로 이용하였다.

2.2. 알루미늄-지르코니아 이성분계 Sol 제조

알루미늄 Sol로서 일본 Taki chemistry사의 AlOCl₂·2-9H₂O를 이용하였으며 ZrO₂ 원료로서는 일본 Junsei사의 ZrOCl₂·8H₂O 시약을 사용하였다. 기본 배합비는 Table 2와 같으며 crack free 한 제조 조건을 확립하고자 Table 3처럼 기본 배합에 용액의 농도 변화와 유기 바인더 첨가량 변화 및 분산제의 첨가 및 코팅 조건 및 건조 조건 변화에 따른 특성을 조사하였다. 하나의 Batch는 200 cc로 하였으며 용액의 충분한 혼합을 위해서 자기교반기를 이용하여 3시간 교반시킨 다음 용액의 점도를 조정하고 점도 변화에 따른 코팅 특성을 조사하였다.

한편, 출발원료가 금속염이 아닌 alkoxide 원료인 aluminum isopropoxide에 대해서도 Fig. 5와 같은 공정으로 하여 코팅 특성을 조사하였다. AlOCl₂·2-9H₂O 이성분계 Sol만을 이용한 코팅 특성도 조사하였다. 기본 배합은 aluminum oxychloride 수용액을 15 vol%, Zirconium oxychloride를 1 mol, 0.1 mol, 0.01 mol/l의 수용액 각각

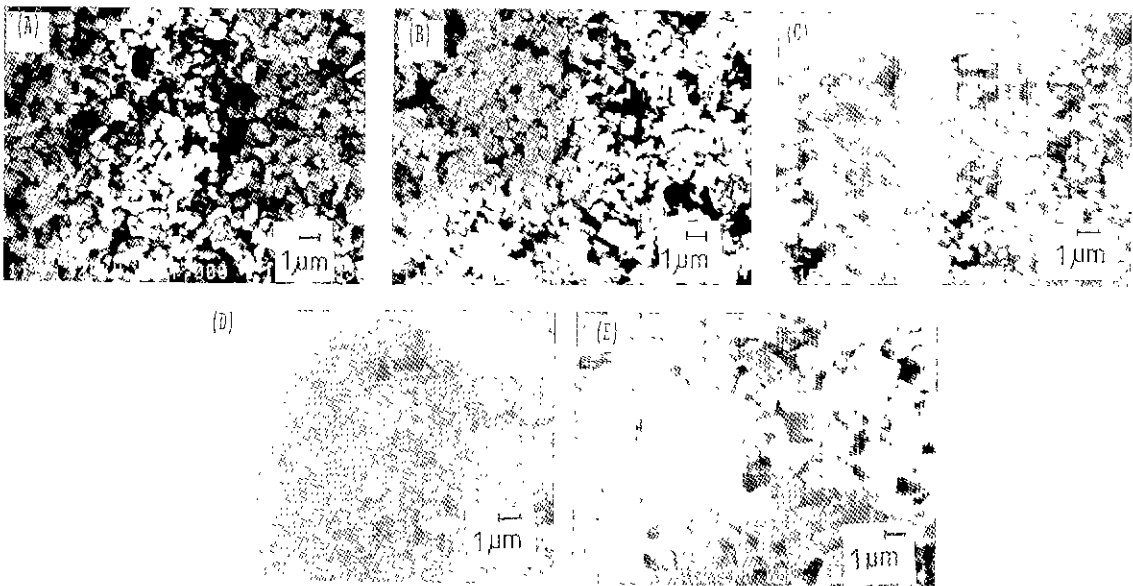


Fig. 3. Microstructure of supporter after firing at (A) 1100°C, (B) 1200°C, (C) 1300°C, (D) 1400°C, (E) 1500°C.

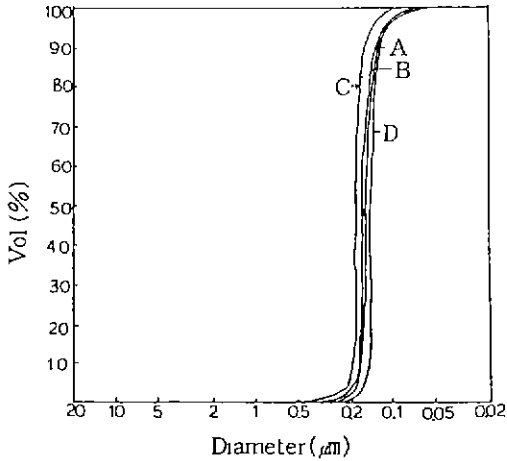


Fig. 4. Pore size distribution of supporter after firing at (A) 1100°C, (B) 1200°C, (C) 1300°C, (D) 1400°C.

15 vol%, 증류수 70 vol%이었으며 잘 교반된 $Al_2O_3-ZrO_2$ Sol 용액에 유기바인더, 분산제를 소량씩 첨가하면서 2 시간 혼합시킨 다음 표면의 기포가 완전히 제거되도록 하루동안 밀폐된 용기내에서 보관한 다음 준비된 지지체를 시험 조건에 따라 dip coating 법으로 코팅시켰다. 제조된 Sol의 특성을 알아보기 위해 zeta sizer를 이용하여 Sol 입자크기와 zeta potential을 측정하였으며 유

Table 2. Batch Composition of Starting $Al_2O_3-ZrO_2$ Sol.

| Components | Solvent System | |
|---|----------------|------------|
| | Water | Alcohol |
| $AlOCl_2 \cdot 2-9H_2O$ | 15 vol% | 15 vol% |
| $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (1, 0.1, 0.01 mol) | 15 vol% | 15 vol% |
| Distilled Water | 70 vol% | — |
| Alcohol (Isopropanol) | — | 70 vol% |
| PVA 5% aq.sol | + 1.0 vol% | — |
| PVA 3% sol | — | + 1.0 vol% |

기첨가제에 따른 Sol의 점도를 Brookfield 점도계를 이용하여 각각 측정하였다.

2.3. 지지체 Sol 코팅조건 및 가열공정

Slip casting 법에 의해 제조된 고순도 alumina 지지체는 methanol 중에서 초음파로 처리하여 표면에 존재하는 이물질에 의한 코팅 특성 영향을 배제하고자 하였으며 지지체의 기공 크기를 변화시켜 지지체 기공 크기에 따른 코팅 특성을 조사하였고 코팅 방법은 dip coating 장치를 제조하여 10 cm/sec의 인상 속도로 코

Table 3. Batch Composition in Water Based $Al_2O_3-ZrO_2$ System.

| Component | ZrOCl ₂ ·8H ₂ O aq.sol (0.1 mol) | AlOCl ₂ · 2-9H ₂ O | Distilled Water | Additives |
|-----------|---|---|--------------------|---------------------------------|
| Batch No. | | | | |
| 1 | 15 | 15 | 70 | — |
| 2 | 25 | 25 | 50 | — |
| 3 | 40 | 40 | 20 | — |
| 4 | 15 | 15 | 70 | PVA 10%+3 |
| 5 | 15 | 15 | 70 | PVA 10%+1 |
| 6 | 10 | 10 | 80 | — |
| 7 | 15 | 15 | 70 | Amonium polysulfonate acid +0.5 |
| 8 | 15 | 15 | 70 | Sodium polysulfonate acid +0.5 |
| 9 | 15 | 15 | 70 | PVA+1 (ultrasonic) |
| 10 | 15 | 15 | 70 | PVA+1 (Dipping time) |
| 11 | 15 | 15 | 70 | PVA+1 (Thermal coating) |
| 12 | 15 | 15 | 70 | PVA+1 (Microwave drying) |
| 13 | 15 | 15 | 70 | PVA+1 (IR drying) |
| 14 | 15 | 15 | 70 | PVA+1 (Wet atmosphere drying) |
| 15 | 15 | 15 | 70 | PVA+1 (in atmosphere) |

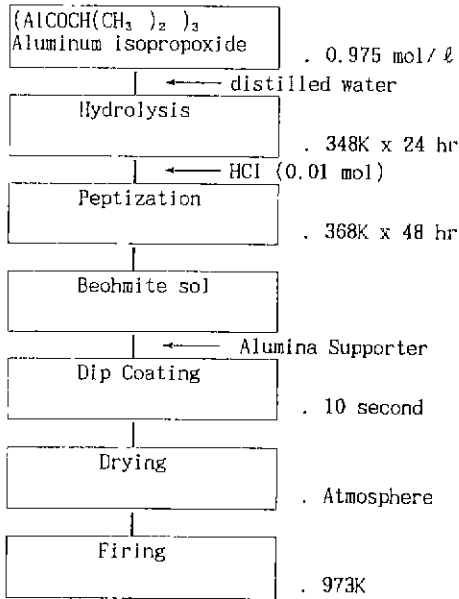


Fig. 5. Experimental procedure of Al₂O₃ sol coating from aluminum isopropoxide.

팅시켰으며 dipping 유지시간을 20초, 2분으로 유지하여 유지시간에 따른 코팅 특성과 수회 반복 코팅 특성도 조사하였다.

Dip coating 시 Sol 용액이 지지체에 균일하게 코팅이 보장되도록 하기 위해 초음파를 이용한 Sol 코팅 특성과 지지체의 온도를 상온에서 500°C까지 상승시킨 다음 Sol 코팅하는 thermal coating 법도 이용하여 보았다. 건조는 건조시 발생하는 수축응력을 최소화하기 위해 대기 중에서 일주일 정도의 장시간 동안 자연 건조시켰으며 피건조체 내·외부가 균일하게 가열되는 적외선 건조(Infrared drying) 방법과 500 cc 비이커 내에 수분을 100 cc 정도 넣고 그 위에 코팅된 시편을 놓고 비이커 상부는 aluminum foil을 이용하여 잘 덮은 다음 바늘을 이용 20개 정도의 venting hole을 뚫고 건조가 서서히 이루어지도록 70°C에서 일주일 유지시켰다.

건조후 시편은 200°C에서부터 1000°C까지 5°C/min의 승온 속도로 니크롬 발열체를 이용한 전기로 내에서 가열하여 3시간 유지시킨 다음 기공경, 미세구조 관찰 등의 분석을 행하였다.

2.4. 물성 측정

2.4.1. 열분석

출발원료인 무기염 수용액 내에 함유되어 있는 유기물, solvent, H₂O 등의 휘발성분이 분해되는 온도와 Al₂O₃

및 ZrO₂의 결정 상전이 온도를 알기 위해 시차열분석과 열중량분석(TG-DTA: Rigaku사제 Thermal analysis system TAS 100)을 행하였다. 이때 분석 조건은 승온속도 10°C/min, DTA range 100 μv, TG range 10 mg/fs, chart speed 25 mm/min, standard material은 α-Al₂O₃로 하였다.

2.4.2. FT-IR

Bulk gel과 열처리 온도에 따른 bulk gel의 관능기(functional group)의 변화를 관찰하기 위하여 FT-IR(JASCO제 A-202 IR Spectrophotometer)을 사용하여 측정을 하였다. 시료는 모두 분말로 만들어 KBr과 잘 혼합하여 pellet으로 제조한 다음 측정하였다.

2.4.3. X선 회절분석

열처리 온도에 따른 결정상을 규명하기 위하여 각 열처리 온도에서 3시간씩 유지한 시편으로 X선 회절 분석을 행하였다. 이때 사용한 X선 회절장치는 Rigaku사제 Geigerflex X-ray diffractometer를 사용하였으며 분석 조건은 Cu-Kα, Ni-filter, 40 kV, 20 mA, full scale range 2000 cps, chart speed 2 cm/min, scanning speed 2 cm/min으로 하였다.

2.4.4. 기공경 특성

다공질 알루미늄 지지체의 기공 특성은 수은 압입법을 이용하여 미국 Quantachrome사제 Autocan Mercury Porosimeter를 이용하여 측정하였고, 복합막의 기공크기 및 분포는 질소흡착법을 이용한 Micrometric사제 ASAP 2000을 이용하여 측정하였다.

2.4.5. Sol 입자 크기 및 zeta potential

다공질 알루미늄 지지체의 원료인 Al₂O₃ 분말과 Al₂O₃-ZrO₂ 계 Sol의 입도분포를 Malvern Instruments사제 Zetasizer III를 이용하여 측정하였다.

2.4.6. 미세구조 관찰

제조된 다공질 알루미늄의 분리막 및 그 접착계면의 미세구조를 JEOL사제 JSM-840A Scanning Electron Microscopy를 이용하여 관찰하였다. 가속전압은 25 kV로 하였고 시편은 gold coating 하였으며 코팅된 막의 조성을 알아보기 위하여 carbon coating 한 다음 영국 Link사제 EPMA를 이용하여 점, 면분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Sol 코팅 조건에 따른 membrane 미세구조 및 코팅성

기본 배합에 수계 및 알코올 용매계에 있어서 유기 바인더 첨가에 따르는 점도변화는 Table 4에 나타내었

Table 4. Al₂O₃-ZrO₂ Sol Viscosity and pH with Zirconium Oxychloride Mole Ratio and Organic Binder Addition.

| Viscosity and pH | | Water system | | | Alcohol system | | |
|-------------------|-------------------------------|--------------|----------|-----------|----------------|----------|-----------|
| | | 1.0 mol% | 0.1 mol% | 0.01 mol% | 1.0 mol% | 0.1 mol% | 0.01 mol% |
| Viscosity (c.p.s) | No addition of organic binder | 61,360 | 12.1 | 9.6 | 84,000 | 7.9 | 7.2 |
| | Organic binder addition | 65,600 | 13.0 | 10.5 | 81,200 | 9.5 | 7.7 |
| pH | No addition of organic binder | 2.17 | 2.56 | 2.86 | 2.02 | 2.49 | 2.80 |
| | Organic binder addition | 2.11 | 2.72 | 2.91 | 1.67 | 2.44 | 2.92 |

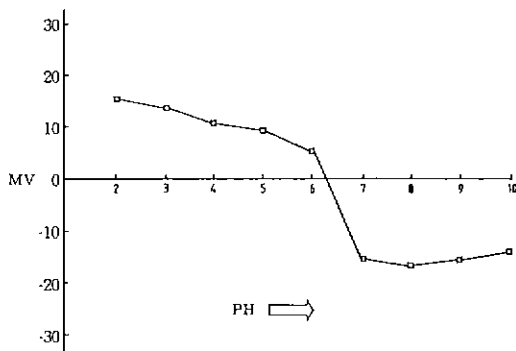


Fig. 6. Plot of Zeta-potential versus pH for Al₂O₃-ZrO₂ sol from Al₂(OH)₅Cl·2·9H₂O-ZrOCl₂·8H₂O.

으며 수계에서는 zirconium oxychloride의 mol ratio가 증가할수록 aluminum oxychloride와의 가수분해, 중축합에 의한 점도가 급격히 증가하였으며 유기바인더를 첨가한 것의 약간 높음을 알 수 있으며 이 현상은 alcohol 계에서도 유사하였다. 수계에서는 0.01 mol과 0.1 mol zirconium oxychloride 첨가시 9.6 cps, 12.1 cps였지만 수계 유기바인더인 PVA 첨가시 10.5 cps, 13.0 cps로 점도가 증가하였고 1 mol 첨가시는 61.350 cps로 점도가 급격히 증가하였다. 이것은 알코올계 바인더인 PVB 첨가시에도 마찬가지로인데 pH가 강산일수록 점도는 급격히 증가하고 pH 2.20 전후에서 60,000 cps 전후의 높은 고점도가 얻어졌으며 pH 2.00 이하에서는 80,000 cps 전후의 매우

Table 5. Appearance of Al₂O₃-ZrO₂ Sol with pH.

| pH | Appearance |
|----|------------|
| 1 | Opaque gel |
| 2 | Clear sol |
| 3 | " |
| 4 | " |
| 5 | " |
| 6 | " |
| 7 | Opaque |
| 8 | Clear sol |
| 9 | " |
| 10 | " |
| 11 | " |
| 12 | Opaque gel |
| 13 | " |

높은 고점도가 얻어져 지지체에의 Sol 코팅은 불가능하였다.

따라서, sol 코팅이 가능한 범위는 aluminum oxychloride 용액과 zirconium oxychloride 용액의 가수분해와 중축합이 심하게 일어나지 않은 2.40 이상의 pH에서 코팅이 가능함을 알 수 있다. pH에 따른 졸의 안정성을 알아보기 위해 pH별 zeta potential 측정결과는 Fig. 6과

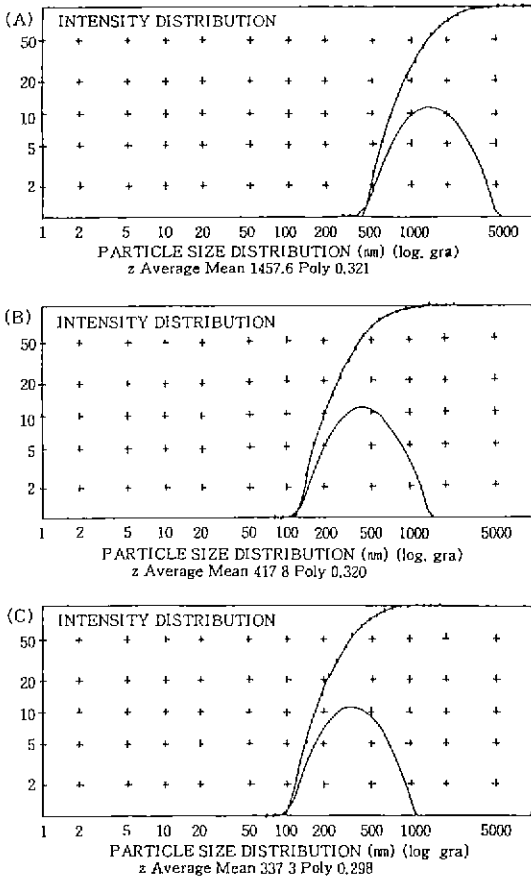


Fig. 7. Particle size distribution of starting sols. (A) aluminum oxychloride, (B) aluminum isopropoxide sol, (C) colloidal Al_2O_3 sol

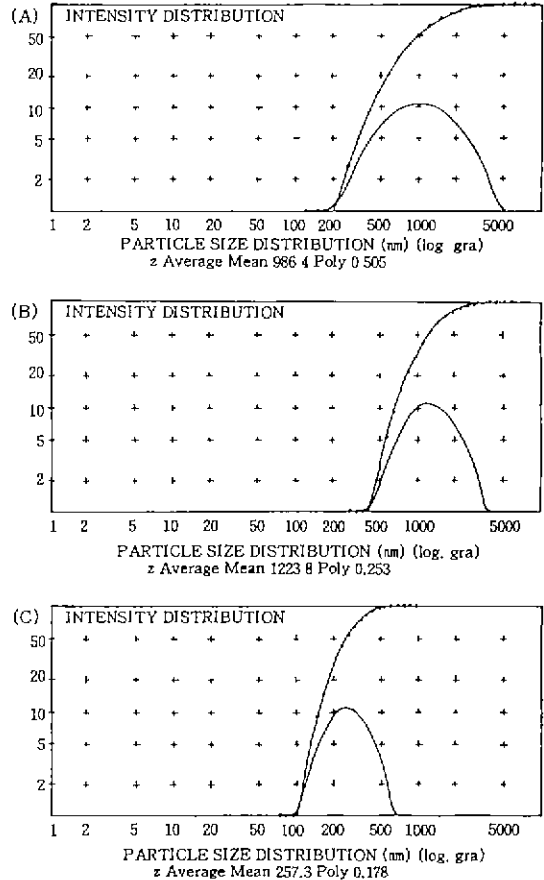


Fig. 8. Particle size distribution of Al_2O_3 - ZrO_2 sols with addition of (A) 1 mol $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, (B) 0.1 mol $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, (C) 0.01 mol $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

같다.

pH별 Sol의 외관 특성은 Table 5와 같고 pH 2 이하와 pH 7, 12 이상에서는 Al^{3+} 와 Zr^{4+} 이온간 수화 중축합 반응에 따른 겔화 현상에 의해 clear sol이 얻어지지 않았으며 opaque한 응집 겔체가 형성되었다.

따라서, Al_2O_3 - ZrO_2 Sol의 코팅 가능한 pH 범위는 pH 2에서 6, 8, 11까지임을 알 수 있다.

이들 Sol에 대한 입자크기를 알아보기 위해 zeta sizer로 측정한 결과는 Fig. 7, 8과 같으며 초기 출발용액인 aluminum oxychloride는 Sol 입자 크기가 986 nm이고 aluminum isopropoxide는 1223 nm로 매우 큼을 알 수 있고 colloidal Al_2O_3 Sol이 257 nm로 가장 낮은 Sol 입자임을 알 수 있다. 이것은 시판중인 colloidal Al_2O_3 Sol의 분산매로 HCl 등 최적화된 Sol의 stability 때문으로 사료되며 Al_2O_3 - ZrO_2 Sol에 있어서는 zirconium ox-

ychloride의 첨가량이 1 mol일 경우는 Al과 Zr 이온의 중축합에 의한 입자 flocculation이 현저히 발생되어 1457 nm의 매우 큰 Sol 입자로 되어 있음을 알 수 있고 첨가량이 0.1 mol, 0.01 mol로 적어질수록 Al_2O_3 - ZrO_2 Sol의 안정성이 현저히 높아지고 Sol 입자 크기도 417 nm와 337 nm로 매우 적어짐을 알 수 있다.

따라서, Al_2O_3 - ZrO_2 Sol 입자 크기를 적게 하려면 pH는 clear sol 영역으로 하고 zirconium oxychloride 첨가 mol ratio는 0.1 mol 이하가 바람직함을 알 수 있다.

한편, 이들 제조된 용액에 대하여 지지체의 모세관력에 의한 막힘을 방지하고 coating을 균일하고 균열을 방지하기 위해 첨가한 organic binder는 수계에서나 알코올계에서는 zirconium oxychloride가 0.1 mol ratio 이하에서는 pH가 약간 상승하였으며 1 mol ratio에서는 오히려 감소하였는데 이는 유기바인더의 Sol 입자 표면에서 정

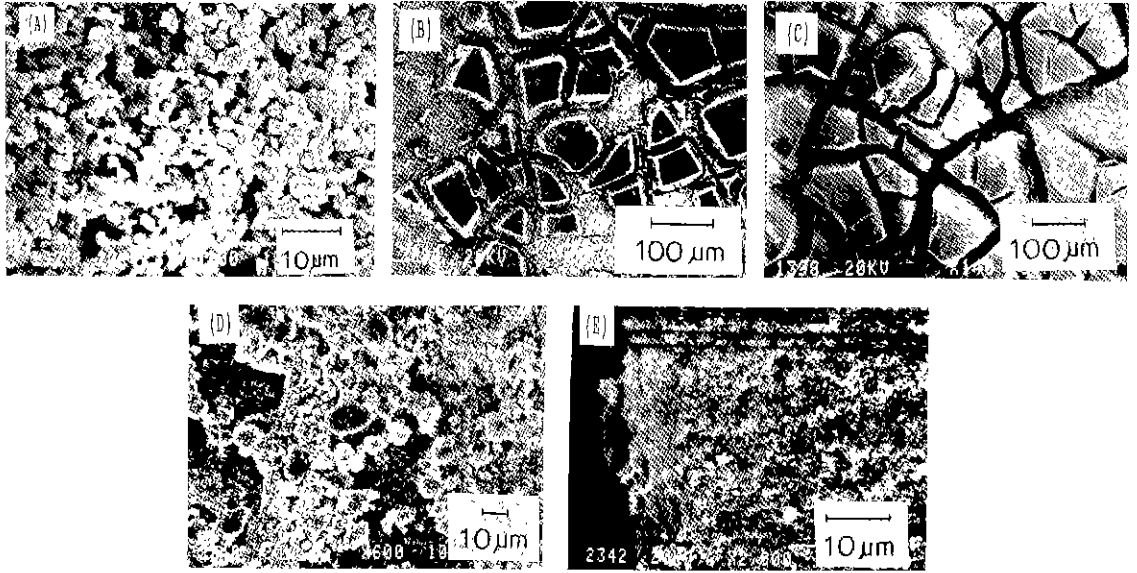


Fig. 9. SEM photographs of (A) fractured supporter and sol coating of, (B) aluminum oxychloride sol, (C) colloidal Al_2O_3 sol, (D) aluminum isopropoxidel sol and (E) side view of, (D) after firing at 700°C .

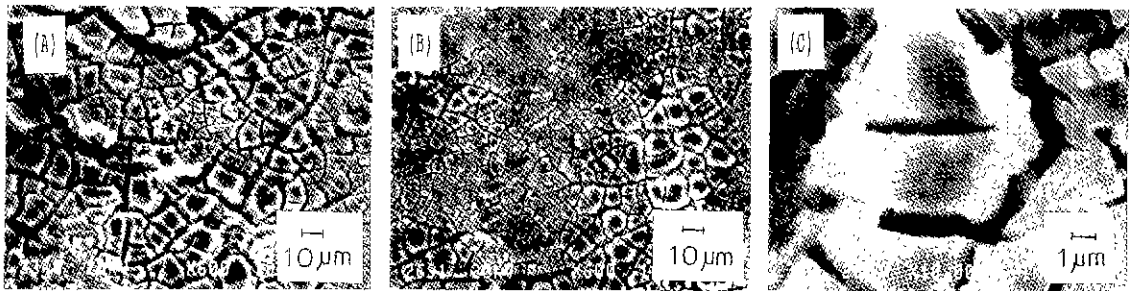


Fig. 10. SEM photographs with number of coatings (A) twice, (B) four times. (C) magnification of (B) after firing at 700°C .

전기적인 작용에 따른 표면 전하 영향으로 사료되어진다.

이들 조건에 따른 지지체와의 코팅성을 관찰하기 위하여 SEM을 이용하여 미세구조를 관찰한 결과는 Fig. 9와 같다. Aluminum oxychloride와 colloidal Al_2O_3 Sol은 지지체에 coating은 되어 있으나 $10\ \mu\text{m}$ 이상의 거대 균열이 발생되어 있음을 알 수 있고 coating 두께도 $10\ \mu\text{m}$ 정도의 매우 두꺼운 코팅층이 형성되어 있음을 알 수 있고 코팅층이 두꺼운 관계로 건조시보다 얇은 코팅층에 비해 높은 수축 응력이 발생되므로 기존 유기바인더나 분산제로 비해 현저한 개선은 이루어지지 않았지만 crack 크기가 감소되었고 $10\ \mu\text{m}$ macro crack은 거의 관찰되지 않았다.

Microwave를 이용하여 건조한 시편의 경우는 기타 건조방법 중 가장 우수한 초정밀 여과막의 건조 방법

이었으며 crack의 크기도 현저히 감소되었으며 대부분이 $0.1\ \mu\text{m}$ 전후였다. 비이커 내에 수분을 넣고 내부를 고습한 분위기로 하여 건조속도가 코팅막과 외부압이 거의 균일하도록 유지된 장치에서 건조된 코팅막은 일부 개선이 이루어졌지만 microwave 법에 비해서는 양호하지 못하였으며 상온의 대기하에서 자연건조시킨 경우는 wet atmosphere에 비해 균열의 개수가 다소 많았으며 microwave drying 방법이 가장 바람직한 건조 방법임을 알 수 있다. 한편 crack free 한 코팅막을 제조하기 위해 널리 알려진 수회 반복 코팅의 경우는 Fig. 10처럼 코팅 횟수를 2회나 4회 하여도 균열도 발생되었으며 코팅 두께도 $1\ \mu\text{m}$ 정도로 일정하였다.

Crack free 한 세라믹 membrane의 제조를 위하여 지금까지의 각종 건조방법 및 용액 개질 등을 행하였으나

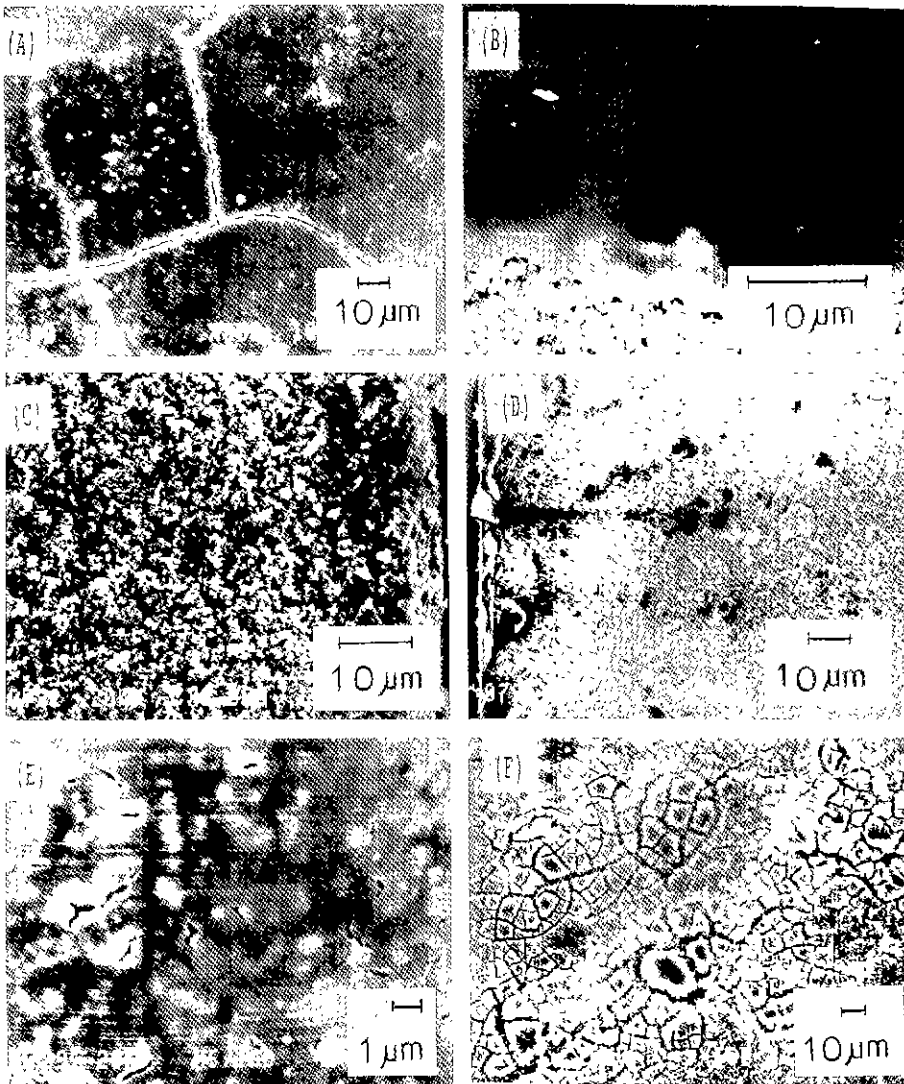


Fig. 11. SEM photographs of $Al_2O_3-ZrO_2$ sol coatings under ultrasonic treatment for (A) 1 minute, (B) 30 seconds, (C) side view of (B), (D) 2 minute, (E) 30 seconds with 3 wt% PVA, (F) untreated after firing at $700^\circ C$.

완전한 crack free의 막은 얻어지지 않았다. 세라믹 초정밀 여과막의 제조시 crack free와 더불어 지지체와 초정밀 여과막과의 결합력 또한 매우 중요한 인자이므로 지지체와 Sol의 코팅이 보다 균일하고 양호하게 이루어지도록 하기 위하여 초음파를 이용하여 Sol 용액에 가한 다음 지지체를 dipping 하여 30초, 1분, 2분 각각 유지시킨 결과 Fig 11처럼 crack이 거의 free 한 Sol 코팅막의 제조가 가능하였다.

초음파를 가한 다음 유지시간이 길어질수록 지지체

내부의 모세관을 따라 Sol이 침투되었으므로 유지시간은 1분 이하가 바람직하였으며 건조는 1일 자연 건조 후 $110^\circ C$ 에서 24시간 건조시켰음에도 자연건조보다 macro crack 발생은 용이하게 일어났다. 기존에 널리 알려진 aluminum alkoxide 출발 용액으로부터의 coating한 다음 건조나 소성후에도 지지체와의 결합력이 약해 입으로 세게 불면 날아갈 정도로 결합력이 약하고 SEM 사진에서도 droplet 형상으로 일부분 부착되어 있고 지지체와 밀착되어 견고한 결합은 이루고 있지 못하고

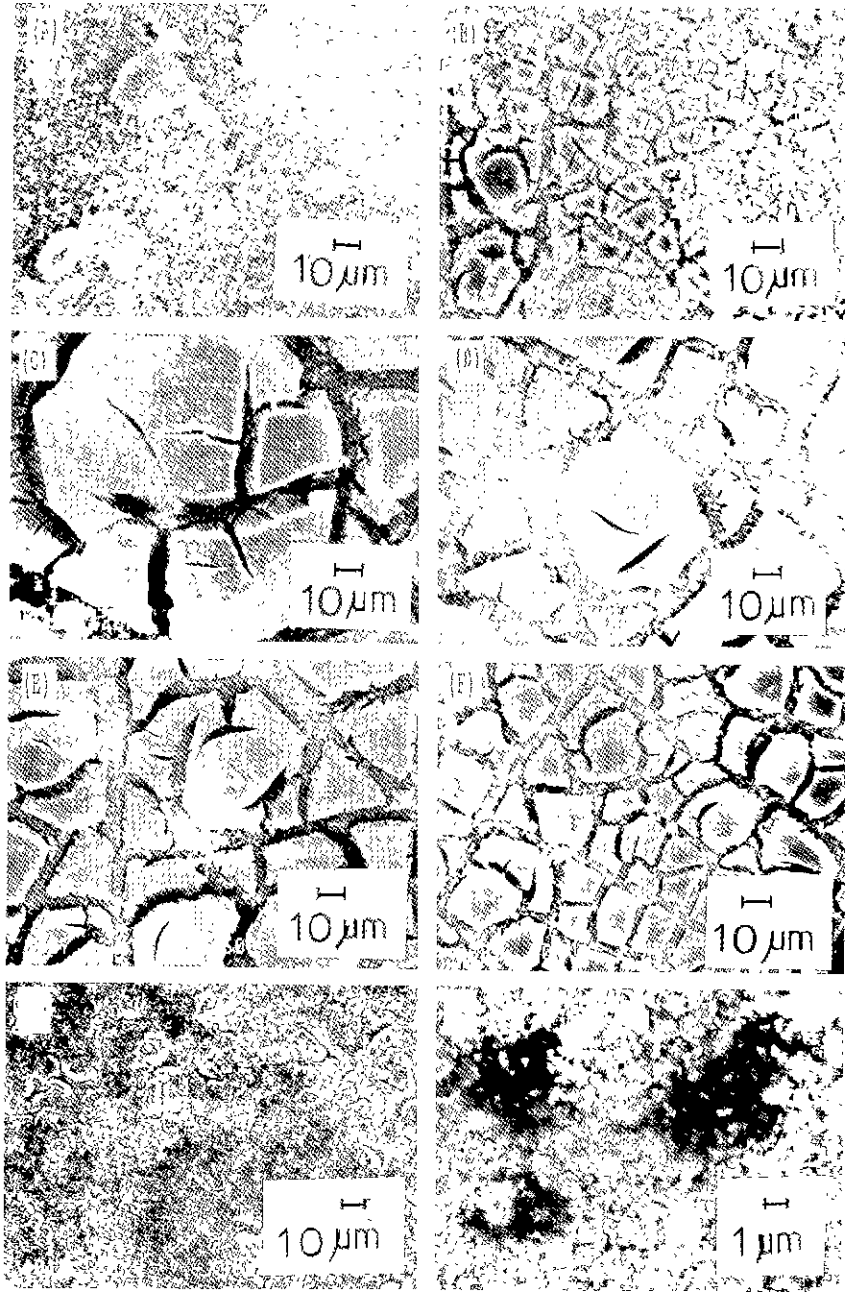


Fig. 12. SEM photographs of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sol coatings for (A) 0.1 mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ alcohol solvent, (B) 0.01 mol water, (E) 0.01 mol alcohol PVB binder, (F) 0.01 mol water PVB binder, (G) 0.01 mol water ammonium polysulfonate, (H) 0.01 mol water sodium polysulfonate system after firing at 700°C .

있음을 알 수 있다. 측면 관찰로부터 코팅 두께는 약 $1\ \mu\text{m}$ 전후 형성되어 있음이 관찰되었다.

따라서 출발 용액의 점도를 낮추고 건조시 발생하는 수축 응력에 의한 균열을 최소화하기 위하여 용액의

농도를 낮추고 유기바인더를 첨가한 결과는 Fig. 12와 같으며 알코올계에서 수계보다는 macro crack의 발생은 억제되어짐을 알 수 있는데 이는 알코올의 증발 속도가 수계보다는 용이하고 균일하게 이루어지기 때문으로 사

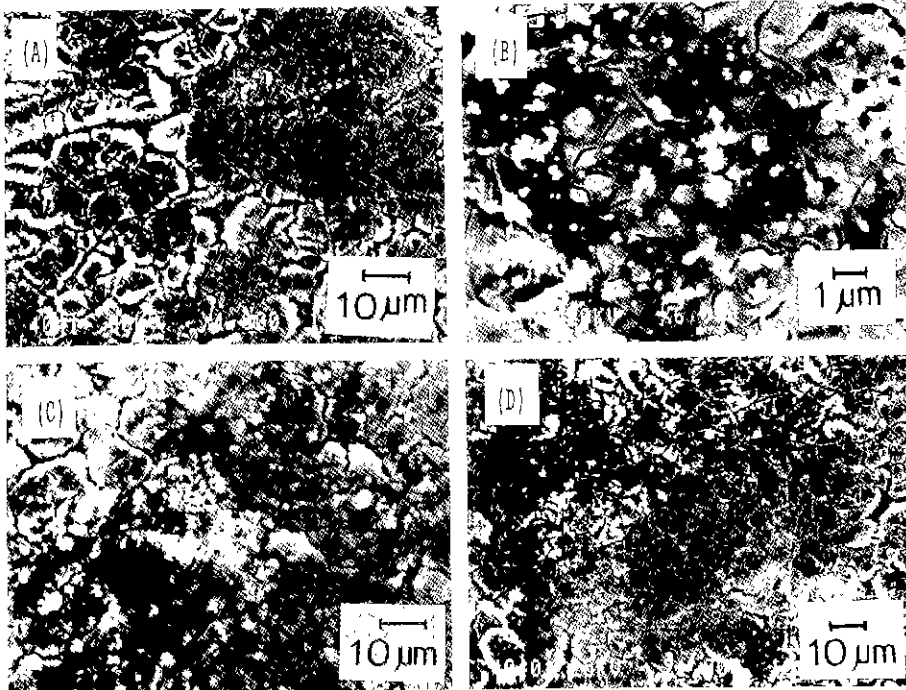


Fig. 13. SEM photographs of $Al_2O_3-ZrO_2$ sol coatings under various drying conditions at (A) infrared, (B) microwave, (C) wet atmosphere and (D) atmosphere (room temperature) after firing at $700^\circ C$.

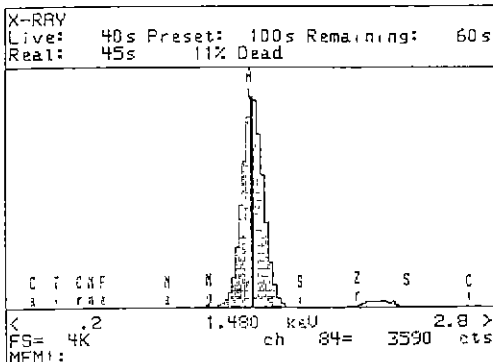


Fig. 14. EPMA area analysis of $Al_2O_3-ZrO_2$ sol coating membrane for ultrasonic treatment for 30 seconds after firing at $700^\circ C$.

료되어진다. 유기바인더를 첨가하는 것이 무첨가에 비하여 균열폭 감소에는 어느 정도 효과가 있으나 현저한 개선은 이루어지지 않음을 알 수 있으며 분산제인 암모늄 술포산이나 나트륨 술포산의 첨가에 의해서 균열이 현저히 감소함을 알 수 있다. 이것은 이들 분산제가 $Al_2O_3-ZrO_2$ Sol의 표면 전하에 영향을 주어 Gel화시 세공경을 균일하게 하고 표면장력을 감소시키고 향상시켰기 때문

으로 사료되나 이에 대한 구체적인 기구에 대하여서는 향후 연구가 요망되어진다.

Sol-Gel coating 법에 의한 막막의 제조시 발생하는 대부분의 균열은 Sol에서 Gel 전이시 발생하는 높은 수축 응력에 기인하므로 이에 대한 개선을 위해서는 임계 건조 조건에 맞는 건조 조건이나 DCCA와 같은 건조 조제가 요망되나 공업적인 제조 공정에 적용을 위해서는 보다 간단하고 경제적인 건조 방법이 요망되어지므로 Fig. 13 같이 각종의 건조방법을 이용하여 건조속도를 늦추고 건조가 균일하게 일어나도록 하였다.

적외선 건조의 경우는 우수한 crack free 세라믹 막의 제조가 가능하였으며 binder 량을 기본 1% 첨가보다 3배 많은 3% 첨가한 시편의 경우 균열이 부분적으로 발생되었는데 이것은 과량의 유기바인더 첨가시 소결 과정에서 $350^\circ C$ 전후에서 유기 바인더의 연소에 의한 기공 또는 응력에 의한 균열이 발생될 수 있으므로 유기 바인더 첨가량은 가능한 한 Sol의 지지체의 모세관력에 대응되는 최소량이 바람직함을 알 수 있다.

본 연구에서는 1%의 것이 가장 양호하였다. 초음파에 의한 Sol 코팅에 의해 crack free 한 세라믹 초정밀 여과막 제조가 가능하다는 연구결과로부터 crack은 Sol

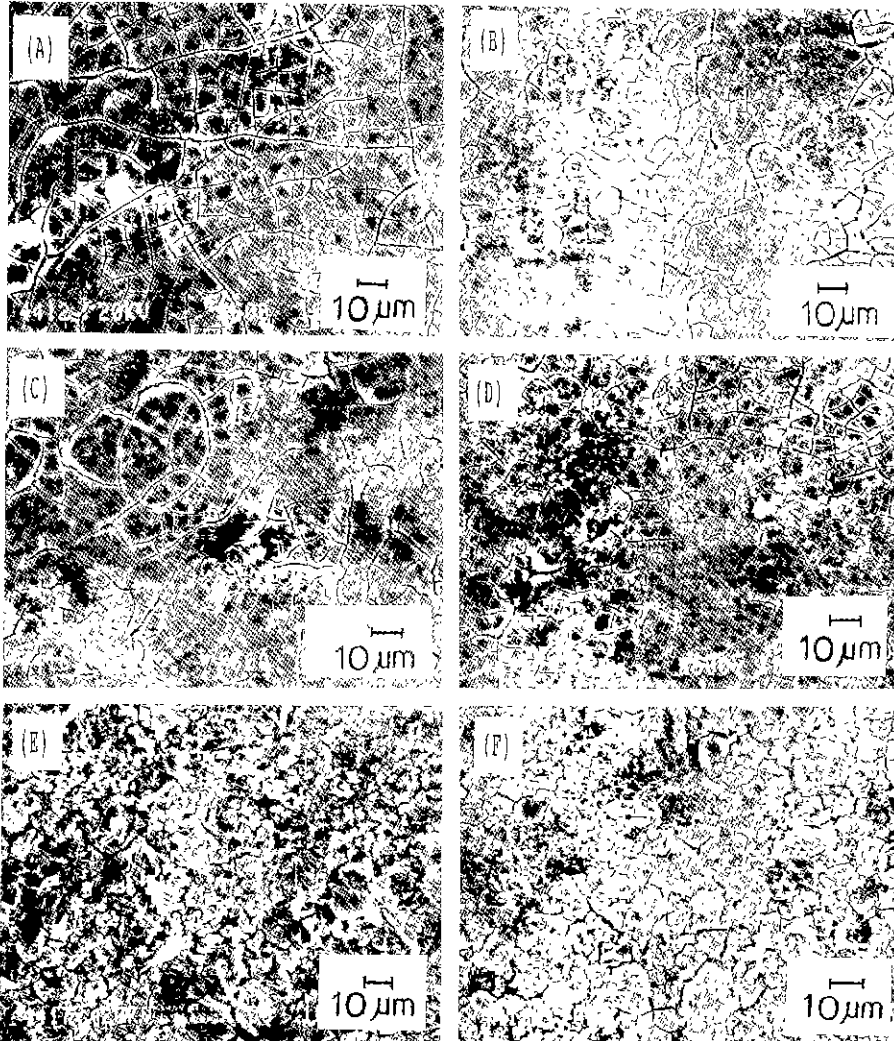


Fig. 15. SEM photographs after thermal coatings supporter temperature at (A) 40°C, (B) 60°C, (C) 80°C, (D) 100°C, (E) 200°C, (F) 250°C after firing at 700°C

Table 6. Chemical Compositions of Al₂O₃-ZrO₂ sols after Firing at 1200°C (by XRF, wt%).

| Components Mole ratio of Zirconium oxychloride | Components | | | | | | | | |
|---|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | ZrO ₂ |
| 0.01 mol | 0.04 | 99.41 | 0.05 | 0.07 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | — | 0.25 |
| 0.1 mol | — | 98.57 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | — | 1.21 |
| 1 mol | — | 90.03 | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | — | 9.72 |

건조과정에서 발생되지만 Sol과 지지체와의 접착 특성이 보다 효과적이고 균일하게 이루어지는 것이 가장 중요한

coating 특성임을 알 수 있다.

Coating 막의 화학조성을 알아보기 위해 EPMA를 이

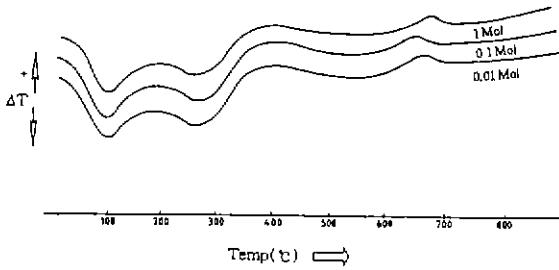


Fig. 16. DTA analysis for dried gel with addition of $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ sol.

용하여 area analysis한 결과는 Fig. 14와 같으며 보다 정량적인 분석을 위해 bulk gel을 1200°C로 소성한 다음 XRF에 의한 실험결과는 Table 6과 같다. 향후 전면에 코팅막이 균일한 제조조건을 위한 실험이 요망된다. 한편 thermal coating에 의한 코팅막의 미세구조는 Fig. 15와 같다. 지지체의 온도를 100°C까지하여 thermal coating한 경우는 Sol 코팅이 전면에 균일하게 결합은 되어 있으나 균열의 발생이 전면에 나타났으며 200°C와 350°C에서는 지지체에 열충격에 의한 균열이 발생되었으며 얻어진 코팅막도 10 μm 전후의 피상의 코팅이 이루어졌다.

3.2. 열분석

제조된 $Al_2O_3-ZrO_2$ Sol이 겔화되어 형성된 bulk gel을 충분히 건조시켜 시차 열분석과 열중량 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 16에 나타내었다. 95°C와 260°C에서는 H_2O 와 Cl 의 증발에 따른 흡열 반응이 일어났고 640°C에서는 비정질에서 $\gamma-Al_2O_3$ 로의 결정 전이에 따른 발열 반응이 일어남을 보였다. 또한 ZrO_2 의 첨가량에 따라서 발열 반응이 일어나는 온도가 조금씩 다른데 그 이유는 비정질에서 $\gamma-Al_2O_3$ 로의 결정 전이시 간섭이 일어나기 때문이라고 사료된다.

$\gamma-Al_2O_3$ 로의 Al_2O_3 Sol이 결정화가 시작되는 온도는 500°C 이전까지는 무정형의 Gel 상태의 구조가 500°C부터 zirconia가 tetragonal로 결정 전이가 먼저 이루어지므로 결정 전이된 zirconia가 $\gamma-Al_2O_3$ 에로의 전이에 영향을 미친 것으로 사료되며 zirconium oxychloride 1 mol 첨가의 경우 $\gamma-Al_2O_3$ 로의 결정 전이 온도는 가장 높은 665°C이고 0.1 mol의 경우는 가장 낮은 645°C이고 0.01 mol의 경우는 651°C이었다.

3.3. FT-IR

결합 상태를 조사하기 위하여 건조된 Gel과 700°C로 열처리한 Gel을 KBr 법으로 400 cm^{-1} 에서 4000 cm^{-1}

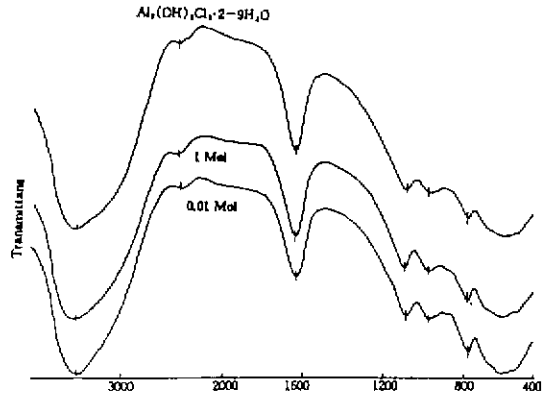


Fig. 17. FT-IR spectra of $Al_2O_3-ZrO_2$ dried gel.

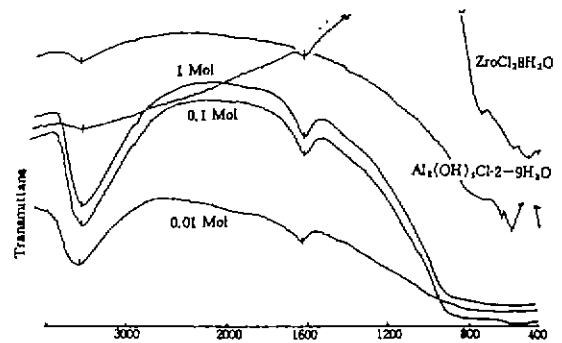


Fig. 18. FT-IR spectra of $Al_2O_3-ZrO_2$ after firing at 700°C.

까지 측정하여 그 결과를 Fig. 17, 18에서 나타내었다.

건조 Gel에서 열처리에 따른 흡수 peak는 3460 cm^{-1} 에서 -OH 신축에 의한 흡수 피크와 1640 cm^{-1} 에서 -OH 굽힘에 의한 흡수 peak와 1168 cm^{-1} 에서 tetrahedral의 Al-OH 굽힘에 의한 흡수 peak, 1072 cm^{-1} 에서 Al-OH 굽힘 진동, 745 cm^{-1} 에서 Al-OH 굽힘 진동, 흡수 peak가 각각 나타났으며, 700°C로 열처리한 후의 경우는 Fig. 18에서처럼 3460 cm^{-1} 에서 -OH 신축에 의한 흡수 피크와 1640 cm^{-1} 에서 -OH의 굽힘에 의한 흡수 피크만이 나타났다. 따라서 700°C 소성 후의 aluminum hydroxide에 의한 흡수 피크가 없으므로 거의 대부분이 $\gamma-Al_2O_3$ 로의 전이가 이루어져 있음을 알 수 있다.

3.4. X선 회절분석

Fig. 19는 온도에 따른 $Al_2O_3-ZrO_2$ 광물상을 동정하기 위해 각각의 온도에서 2시간 동안 열처리한 후 분석한 XRD pattern이다. 건조된 Gel 분말은 400°C까지는 비정질이었으나 500°C에서 최초의 정방정 ZrO_2 가 나타났고

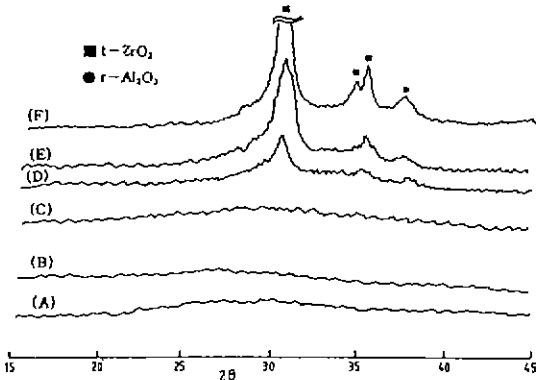


Fig. 19. XRD patterns after firing at (A) 200°C, (B) 300°C, (C) 400°C, (D) 500°C, (E) 700°C, (F) 1000°C for 2 hrs.

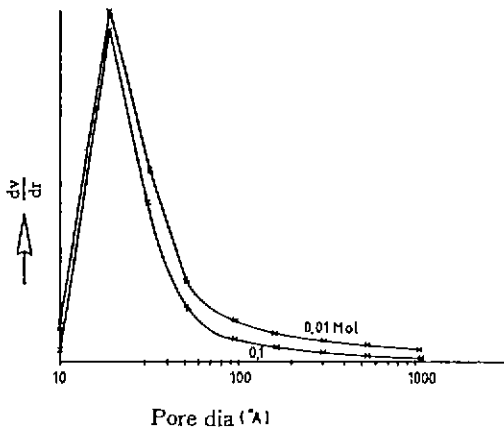


Fig. 20. Pore distribution of $Al_2O_3-ZrO_2$ membrane after firing at 700°C.

700°C에서는 정방정 ZrO_2 와 함께 $\gamma-Al_2O_3$ 가 극소량 나타났으며 1000°C에서는 정방정 ZrO_2 와 $\gamma-Al_2O_3$ peak 각각 나타났다.

따라서 본 연구에서 제조된 $Al_2O_3-ZrO_2$ Sol을 이용한 세라믹 초정밀 여과막은 700°C로 소성하여 제조되었으므로 tetragonal ZrO_2 가 개재된 $\gamma-Al_2O_3$ 막으로 구성됨을 알 수 있다.

3.5. 기공경 특성

코팅층의 특성을 관찰하기 위해서는 지지체 위에 Sol을 코팅한 후 열처리를 행하고 이를 다시 분리시키어 막의 특성을 관찰해야 만이 정확한 data를 얻을 수 있으나 실제적으로 코팅층을 지지체와 분리시키어 측정 및 분석하기에는 어려움이 많다. 따라서 코팅용 Sol을 slide

위에 건조시키어 얻은 막을 코팅했을 때와 같은 열처리 조건을 거쳐 만든 unsupported membrane으로부터 코팅층의 기공크기 및 분포에 대한 data를 간접 측정하였다. Fig. 20은 이와 같은 방법으로 측정한 unsupported membrane의 기공크기와 분포에 대한 것이며 평균 기공크기가 17 Å이었다.

4. 결 론

지금까지 보고된 바 없는 금속염을 이용한 $Al_2O_3-ZrO_2$ Sol을 제조하여 crack free한 초정밀 여과막을 제조하기 위해 aluminum oxychloride와 zirconium oxychloride로부터 유기 바인더, 표면개질을 위한 분산제, 각종의 건조방법을 이용하여 모세관력과 기공크기를 최소화할 수 있는 코팅방법을 조사하고 최적화된 Sol의 제조를 위해 pH와 점도, 열처리 온도에 따르는 $Al_2O_3-ZrO_2$ 초정밀 여과막 제조에 대한 연구 결론은 다음과 같다.

1. 지지체의 요구조건을 만족하는 제조조건은 Al_2O_3 출발 원료 입경이 0.5 μm 에서 소성온도가 증가할수록 평균 입경은 0.19 μm 에서 0.24 μm 까지 증가하였으며 기공율, 강도 등을 고려할 때 1200°C 소성온도가 가장 바람직하였다. 지지체의 기공율은 36.82%이고 강도는 193 kg/cm^2 , 평균 기공경은 0.19 μm 였다.

2. 금속염 용액을 수계 및 비수계 용매로부터 pH가 2.2 이하의 강산일수록 점도가 급격히 상승하였는데 이는 Al^{3+} 와 Zr^{4+} 이온의 수화, 중축합 반응에 의해 Gel화가 진행되어 Sol 코팅이 불가능하였으며 zirconium oxychloride 첨가 mol 비는 0.1 mol% 이하가 요망되고 코팅 가능한 pH 범위는 pH 2에서 6, 9에서 11 범위였다.

3. $Al_2O_3-ZrO_2$ Sol의 입자크기는 기존 aluminum isopropoxide에 비해 훨씬 적었으며 zirconium oxychloride의 첨가 mol 비가 0.01 mol일 때 가장 적은 377 nm였다. Aluminum isopropoxide를 이용한 alkoxide sol 코팅은 결합력과 코팅성이 매우 불량하였으며 colloidal Al_2O_3 Sol과 aluminum oxychloride는 비교적 양호하나 10 μm 이상의 macro crack이 발생되었다.

4. Dispersants로 첨가된 ammonium, sodium polysulfonate는 모세관력이 감소되어서 균열이 감소된 것으로 사료되고 polymeric 겔로 되었기 때문에 사료되고 유기 binder의 첨가에 의해 가소제 즉, 점탄성이 유기되어 crack 크기가 현저히 감소되었으나 과량 첨가시 소성 후 열분해에 의한 기공 또는 균열이 발생되었으며, Sol 코팅 후 건조방법을 달리하여 시험한 결과 wet atmosphere, 대기중 자연 건조시 균열의 개소와 크기가 감소되었고

microwave를 이용한 건조방법이 가장 우수하였으며 완전히 crack free한 막은 얻어지지 않았다. 코팅 횟수를 수회 반복하여도 균열은 발생되었으며 코팅 두께도 1 μm 정도로 일정하였다.

5. 초음파를 이용하여 용액을 진동시키고 지지체를 넣어 1분간 유지시킨 방법을 적용시켜 Gel의 기공경화를 극소화시켜 일정한 meniscus가 형성되어서 용매의 증발이 균일하게 되어 비교적 crack free한 초정밀 세라믹 막의 제조가 가능하였으나 지지체 전면에 코팅이 이루어지지 않았다. Thermal coating을 이용할 경우 crack free 막은 얻어지지 않으나 지지체 전면에 균일한 코팅이 가능하였다.

6. 본 실험에서 가장 양호한 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Sol 조성은 15 vol% aluminum oxychloride 15 vol% zirconium oxychloride(0.1 mol%)-70 vol% H_2O 에 PVA 5% aq.sol+1 vol%였으며 이때의 Sol 점도는 13 pcs이고 pH는 2.72 였다.

7. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Sol은 500°C 이전에는 amorphous이였으며 500°C부터 tetragonal ZrO_2 가 생성되고 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 전이에 영향을 미치고 700°C 열처리시 aluminum hydroxide에 의한 흡수 피크가 FT-IR로 detect 되지 않았으며 XRD에 의한 분석결과 t- ZrO_2 가 개재된 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 초정밀 세라믹 막의 제조가 가능하고 기공경 크기는 17 Å이었다.

REFERENCES

1. R.L. Goldsmith, "Special Issue on Ceramic Membranes," *J. Membr. Sci.*, **195**, 39 (1988).
2. S.K. Muralidhar, and R.W. West, "BaTiO₃ Films from organic precursors," *Cer. Bull.*, **63**, 486 (1984).
3. G. Yi, and M. Sayer, "Sol-Gel processing of complex oxide films," *Cer. Bull.*, **70(9)**, 1173 (1991).
4. H. Dislich, and P. Hinz, "History and Principles of the Sol-Gel process and some new multicomponent oxide coatings," *J. Non. Cryst. Solids.*, **48**, 11-16 (1982).
5. L.C. Klein, and N. Giszpenc, "Sol-Gel processing for gas separation membranes," *Ceramic Bulletin*, **69(11)**, 1821-1825 (1990).
6. D. Gallagher, and L.C. Klein, "Silica membranes by Sol-Gel process," *J. Coll. Interface Sci.*, **109**, 40-45 (1986).
7. B.E. Yoldas, "Alumina gels that from porous transparent Al₂O₃," *J. Mat. Sci.*, **10**, 1856-60 (1975).
8. A.F.M. Leenaars, K. Keizer, and A.J. Burggraaf, "The preparation and characterization of Alumina Membranes with ultra-fine pores," *J. Mat. Sci.*, **19**, 1077-1088 (1984).
9. Wenbang Zhang, and F.P. Glasser, "Condensation and Gelation of Inorganic ZrO₂-Al₂O₃ Sols." *J. Mat. Sci.*, **28**, 1129-1135 (1993).