

극미세 입자 Aluminosilicate 계 졸의 합성 및 응용(III) 단일상 Aluminosilicate 졸

현상훈 · 이성철

연세대학교 세라믹공학과
(1995년 10월 12일 접수)

Synthesis and Application of Nanoparticulate Aluminosilicate Sols (III) Single-Phasic Aluminosilicate Sols

Sang-Hoon Hyun and Sung-Chul Yi

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.
(Received October 12, 1995)

요 약

극미세 입자 SiO_2 졸과 질산 알루미늄 수용액을 혼합하여 단일상 알루미늄노실리케이트 졸을 합성하였다. 초기 SiO_2 졸의 pH가 2.0 이하이고 Al 성분함량이 20 mol% 미만일 때에만 안정한 알루미늄노실리케이트 졸이 합성되었으며 등전점 측정 결과로부터 졸 입자의 표면은 순수 SiO_2 보다 음으로 하전되어 있음을 알 수 있었다. 또한 Si 이온과 결합하는 모든 Al 이온의 배위수가 4인 Si-O-Al^(IV) 간의 결합 모델을 제시하였다. 비지지막의 비표면적은 700°C까지는 열처리 온도에 대한 의존성이 크지 않지만 Al 성분함량이 5에서 20 mol%로 증가함에 따라 비표면적은 대략 500에서 300 m²/g 정도로 매우 민감하게 변화하였다. SiO_2 졸의 pH가 1.8이고 Al/Si 몰비가 10/90인 졸(0.3 mol/l)을 이용한 가압 졸-겔 코팅법에 의하여 코팅층의 질소 투과율이 8.2×10^{-7} mol/m²·s·Pa 정도이고 결합이 없는 복합분리막을 합성할 수 있었다. 알루미늄노실리케이트 막은 1000°C까지 열적으로 안정하였으며 막을 통한 기체 이동 메카니즘은 Knudsen 유동이었다.

ABSTRACT

Single-phasic aluminosilicate sols were synthesized by mixing aluminum nitrate solutions with nanoparticulate SiO_2 sols. Stable aluminosilicate sols were obtained only when the pH values of SiO_2 sols used initially and Al contents were below 2.0 and 20 mol%, respectively. From the isoelectric point measurements, the surface of the aluminosilicate particle was found to be more negatively charged than that of SiO_2 . A Si-O-Al^(IV) bonding model in which the coordination number of all Al ions bonded to Si ions was 4 has been developed. The specific surface area of aluminosilicate membranes was weakly dependent on the heat-treatment temperature, while was sensitively changed from 500 to 300 m²/g as the content of Al increased from 5 to 20 mol%. A defect-free aluminosilicate composite membrane could be synthesized by the pressurized sol-gel coating technique using the aluminosilicate sol (0.3 mol/l) containing 10 mol% of Al made from the SiO_2 sol of pH 1.8. The gas transport through the coated layer was Knudsen flow and the N_2 permeability was 8.2×10^{-7} mol/m²·s·Pa. The thermal stability of the composite membrane was excellent up to 1000°C.

Key words: Aluminosilicate sol, Isoelectric point, Sol stability, Pressurized sol-gel coating, Aluminosilicate composite membrane, Knudsen permeability, Thermal stability

1. 서 론

최근 에너지 소모가 적고 공정이 단순하면서도 높은 분리효율을 얻을 수 있는 막분리공정에 있어서 종래의

유기질막에 비해 열적, 기계적, 화학적 및 생물학적 안정성이 우수한 세라믹 분리막의 제질 및 특성과 제조 방법에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다¹⁻⁴⁾. 현재 실용화되고 있는 세라믹막의 주요 구조는 충분한 강도를

갖고 있으면서 물질 이동에 대한 저항이 작은 거대 기공의 다공질 담체상에 졸-겔법에 의하여 초미세 기공의 분리막층을 코팅한 비대칭형 복합분리막 형태이다^{5,6)}. 졸-겔 코팅법은 저온 공정으로서 졸의 물성과 코팅 조건 등을 조절함으로써 최종 분리막의 특성을 제어할 수 있는 매우 효율적인 세라믹막의 합성기술이라고 할 수 있다^{2,15)}.

졸-겔 코팅법 중에서도 본 연구실에서 개발된 가압 졸-겔 코팅(pressurized sol-gel coating)법⁶⁻⁹⁾은 담체 표면에 일정 두께의 분리막층을 형성시키는 침지 코팅(dip-coating)법과는 달리 담체의 기공 내부에 코팅층이 형성 되도록 하는 방법으로서 침지 코팅법이 갖고 있는 균열 발생, 재현성 및 집착력 등의 문제점들을 용이하게 해결할 수 있는 방법이다. 이미 보고된 바와 같이 가압 졸-겔 코팅법에 의하여 극미세 SiO₂^{6,7)}, TiO₂⁸⁾ 및 γ-Al₂O₃⁹⁾ 복합분리막들이 성공적으로 제조된 바 있다. 또한 본 논문의 전편¹⁰⁾에서는 Al₂O₃-SiO₂ 혼합졸을 이용한 가압 졸-겔 코팅법으로 2상(diphasic) 복합분리막을 제조한 후 이들 막과 각각의 SiO₂ 및 γ-Al₂O₃ 단일성분 막에 대한 특성들이 비교분석되었다.

알루미노실리케이트 계의 조성 변화에 따른 막의 기공크기, 비표면적 및 열적 안정성 등의 물성을 제어하기 위하여 본 논문의 전편¹⁰⁾에서와 같이 Al₂O₃-SiO₂ 혼합졸을 사용할 경우에는 조성 변화에 수반되는 물성 변화 범위가 각각의 단일성분이 가지는 물성의 한계 이내로 한정됨을 알 수 있었다. 이와는 달리, Si-O-Al 결합이 존재하는 단일상(single-phasic) 졸을 이용하면 알루미노실리케이트 계 세라믹스의 장점을 그대로 발휘함과 동시에 SiO₂나 알루미나 각각의 물성 한계 이내에 국한되지 않는 특성을 갖는 물질을 합성할 수 있으리라 기대된다¹¹⁻¹³⁾.

따라서 본 연구에서는 단일상 알루미노실리케이트 졸의 합성조건에 따른 졸의 물성 변화와 코팅성 등을 규명하고, 복합분리막 제조를 위한 가압 졸-겔 코팅 공정의 최적화와 합성막의 미세구조, 막분리 특성 및 열적 안정성 등이 연구되었다. 또한 단일상 졸을 이용하여 합성한 복합분리막과 Al₂O₃-SiO₂ 혼합졸에 의한 복합막의 특성을 비교평가하였다

2. 실험방법

2.1. Aluminosilicate 계 졸의 제조

단일상 aluminosilicate 졸(이후 알루미노실리케이트 졸로 칭함)은 본 논문의 전편¹⁰⁾에서와 동일한 방법으로

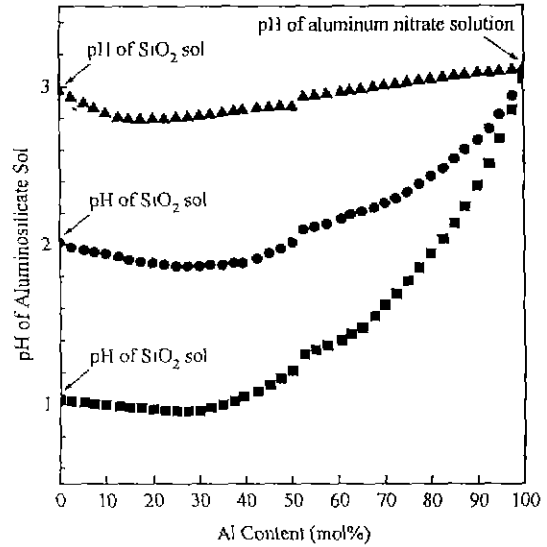


Fig. 1. pH variations of aluminosilicate sols with the Al content.

합성한 극미세 입자 SiO₂ 졸(pH=8.0)과 Al³⁺ 이온의 공급원인 질산 알루미늄 [Al(NO₃)₃·9H₂O, Junsei, Japan] 수용액을 혼합하는 방법에 의하여 제조되었다. SiO₂ 졸의 고형성분 농도 측정은 강열감량법에 의하였으며, 최종 SiO₂ 졸의 pH와 고형성분 농도 조절은 각각 질산과 졸의 pH와 동일한 질산 수용액의 첨가에 의하였다. 순수 SiO₂ 졸과 질산 알루미늄 수용액은 모두 0.3 mol/l의 농도로 조절되었으며 부피비를 이용하여 알루미노실리케이트 졸의 Al/Si 조성비를 조절하였다. 예비 실험 결과, 본 실험에서 요구되는 순수 SiO₂ 졸의 pH 범위가 1.0~3.0 정도이어야 하는데 반하여 이들 pH 범위에서는 숙성 시간에 따라 입자가 성장하기 때문에 SiO₂ 졸의 pH에 따른 입자크기 성장 효과¹⁶⁾를 억제하기 위하여 pH와 고형성분 농도를 조절한 후 즉시 질산 알루미늄 수용액과 혼합하였다.

졸의 조성과 pH에 따른 물성 변화를 규명하는데 있어서 알루미노실리케이트 졸의 pH를 기준으로 한다면 Fig.1에서와 같이 Al 함량이 50 mol% 정도 이하 영역에서는 동일한 pH에서도 서로 다른 조성을 갖는 특이한 경향을 갖고 있기 때문에 특정 pH에서 조성에 따른 물성 변화를 설명하기가 모호해진다. 따라서 본 실험에서는 알루미노실리케이트 졸 자체의 pH 대신에 혼합 직전의 SiO₂ 졸의 pH를 기준으로 하였다.

알루미노실리케이트 입자의 이온간 결합상태 및 표면 구조 등을 규명하기 위하여 60°C에서 건조된 겔을 이용

하여 KBr 법으로 FT-IR(FT/IR-300E, Jas Co., Japan) 분석을 실시하였으며, 이를 500°C에서 열처리하여 미분쇄한 후 0.01 몰 농도의 NaNO₃ 전해질 용액에 분산시켜 등전점(Zeta-potential analyzer 1202, Micromeritics, USA)을 측정하였다. 성분분석은 XRD 장치(D-Max 3, Rigaku, Japan)에 의하였으며 이들 이외의 모든 특성 분석 방법은 본 논문의 전편¹⁶⁾에 기술된 바와 동일하다.

2.2. 막 제조 및 투과율 측정

복합분리막의 지지체인 α-알루미나 담체는 외경이 14 mm이고 길이가 100 mm인 튜브 형태로 슬립캐스팅한 후 최적의 미세구조 특성을 갖는 조건으로¹⁶⁾ 열처리하여 사용하였다. 담체상의 분리막 코팅은 본 연구실에서 이미 개발된 가압코팅법⁶⁾에 의하여 이루어졌으며, 3.1~3.2. 절에서 언급한 바와 같이 졸의 안정성과 비지지막의 비표면적 등을 고려하여 Al/Si의 몰비가 10/90인 졸을 이용하였다. 최종 복합분리막의 제조는 본 연구실에서의 경험⁶⁻⁹⁾과 예비실험을 통하여 졸의 pH를 달리하면서 200 kPa의 압력으로 40분간 가압코팅하여 상온에서 1일 동안 건조한 후 0.5°C/min의 승온속도로 500°C까지 가열하여 2시간 동안 유지한 다음 상온까지 로닝하는 방법에 의하였다.

담체와 복합분리막에 대한 N₂ 기체 투과율은 본 실험실에서 제작한 기체 투과량 측정 장치¹⁶⁾에 의하였다. 분리막층내의 결함 존재 유무는 투과율 측정 데이터와 기체투과 모델¹⁷⁾에 의해 계산된 기체 투과율의 압력 의존성으로부터 판별하였으며 SEM(SX-30E, Akashi, Japan) 사진으로 복합분리막의 미세구조를 관찰하였다. 복합막의 기체 분리효율을 평가하기 위하여 N₂, O₂, He 및 CO₂에 대한 단일기체 투과율비로부터 선택투과도(permeability)를 구하였다. 알루미늄실리케이트 분리막 층의 열적 안정성을 평가하기 위하여 500°C에서 열처리한 막의 질소 투과율을 측정한 후 다시 100°C 간격으로 최종 열처리 온도를 높여 재열처리한 후 질소 투과율의 변화 정도를 측정하였다. 재열처리시에는 이미 측정이 끝난 열처리 온도까지는 1°C/min으로 승온한 후 최종 열처리 온도까지 0.5°C/min의 승온속도로 열처리하였고 최종 온도에서 2시간 동안 유지하였다. 또한 복합분리막에서 담체의 영향이 배제된 코팅층만의 특성을 규명하기 위하여⁶⁾ 일정량의 졸을 상온에서 건조시켜 얻어진 비지지막(unsupported membrane)을 복합분리막과 동일한 조건으로 열처리하면서 BET 장치(Gemini III 2375, Micromeritics, USA)를 이용하여 비표면적의 변화를 측정하였다.

Table 1. Stability and Gelation Characteristics of Aluminosilicate Sols.

Composition (Al/Si mol ratio)	pH of SiO ₂ sol		
	1.0	2.0	3.0
10/90 ~ 20/80	Stable over 100 days (Transparent gel)	Stable over 100 days (Transparent gel)	Precipitation (White flake)
30/70 ~ 70/30	Stable over 100 days (White flake)	Precipitation (White flake)	Precipitation (White flake)
80/20 ~ 90/10	Precipitation (White flake)	Precipitation (White flake)	Precipitation (White flake)

3. 결과 및 고찰

3.1. Aluminosilicate 계 졸의 특성

가인 졸-겔 코팅법에 의한 복합분리막 제조시 담체 표면에 겔층이 형성되지 않고 주로 기공내부 코팅이 이루어지기 위해서는 코팅용 졸의 겔화 농도 즉 안정성이 매우 중요한 인자이기 때문에 졸의 조성 및 pH에 따른 안정성 실험 결과가 Table 1에 주어져 있다. 순수 SiO₂ 졸과 질산 알루미늄 수용액을 혼합하여 졸을 합성하였을 당시에는 순수 SiO₂ 졸의 pH와 Al/Si의 몰비에 관계 없이 본 실험 범위내에서는 모두 투명한 상태이었다. 그러나 Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 초기 SiO₂ 졸의 pH가 3.0인 경우에는 시간이 경과함에 따라 졸의 투명성이 떨어지면서 수 일 이내에 진 조상 범위에 걸쳐 유백색의 침전물과 투명한 액상으로 분리됨을 관찰할 수 있었다. 반면에 초기 SiO₂ 졸의 pH가 1.0이나 2.0일 때에는 Al 성분함량이 각각 80 mol% 또는 30 mol% 이상인 경우에만 침전이 발생하였으며, Al 성분함량이 그 이하인 알루미늄실리케이트 졸들은 매우 안정하여 장시간에 걸쳐 투명성이 유지되었다. 그러나 안정한 졸들을 일정량 채취하여 상온에서 건조시켰을 때, pH에 관계 없이 Al 성분함량이 20 mol% 이하인 경우에만 분리막 제조용으로 적합한 투명 비지지막(unsupported membrane)을 얻을 수 있었으며 그 이외의 조성에서는 막이 형성되지 않았다. 따라서 이후의 분리막 제조를 위한 모든 실험에서는 Al 성분함량을 20 mol% 이내로 한정하였다. 특히

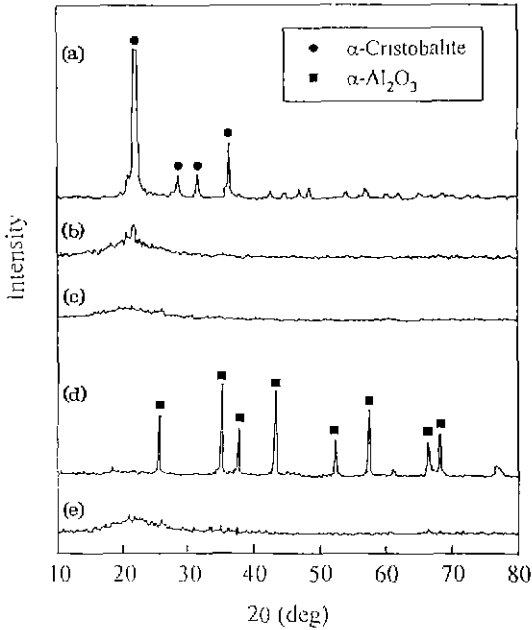


Fig. 2. XRD curves of precipitates and gels heat-treated at 1000°C for 2 hr: (a) unsupported SiO₂ membrane, (b) unsupported membrane (Al/Si=10/90), (c) unsupported membrane (Al/Si=20/80), (d) liquid phase (Al/Si=80/20), and (e) precipitates (Al/Si=80/20).

초기 SiO₂ 졸의 pH가 1.0이고 Al/Si 몰비의 범위가 30/70~70/30 mol%인 졸은 매우 안정하였음에도 불구하고 불안정한 졸을 건조하였을 때와 마찬가지로 최종 건조 후에 백색 박편이 얻어졌다. 이러한 투명 비지막과 백색 박편, 그리고 침전물의 생성원인을 규명하기 위하여 Al/Si 몰비가 각각 10/90과 20/80인 안정한 졸을 건조시켜 얻은 겔, 그리고 매우 불안정한 졸의 침전물과 액상을 건조시켜 얻은 백색 박편들을 각각 1000°C에서 2시간 동안 열처리한 다음 Fig. 2에서와 같이 상분석을 실시하였다. 불안정한 졸의 침전물은 안정한 졸에서 얻은 겔과 동일한 비정질상을 보이는 반면에 불안정한 졸의 액상에서 얻은 백색 박편은 α-Al₂O₃ 상임을 알 수 있었다. α-Al₂O₃ 상의 존재는 Al/Si 몰비가 80/20으로 Al 이온들이 과잉으로 존재하기 때문에 Al 이온들이 모든 Si 이온들과 결합을 형성하고도 상당량이 남아 있는데 기인된다. 또한 Fig. 2에서 순수 SiO₂ 졸의 경우에는 1000°C에서 α-cristobalite 상으로 전이되고 있으나 본 실험에서 제조한 안정한 졸이나 침전물에서는 동일 온도에서 전혀 결정이 형성되지 않고 있으므로 혼합 이전의 SiO₂ 입자나 Al 이온이 그대로 존재하지 않고 새로운 알루

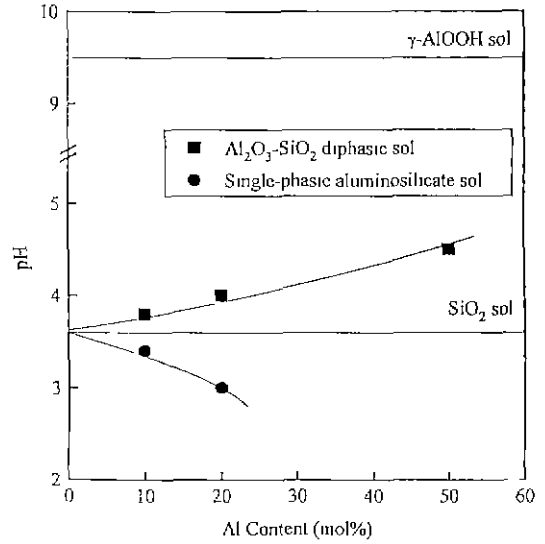


Fig. 3. IEP variations of aluminosilicate particles with Al/Si mol ratios (0.01 mol/l NaNO₃).

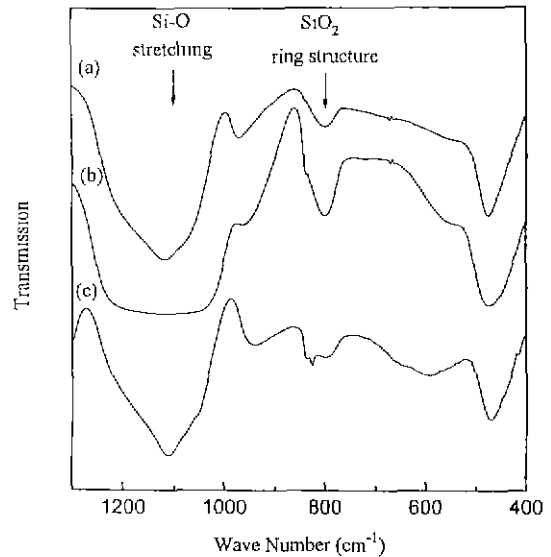


Fig. 4. FT-IR spectra of gels dried at 60°C: (a) unsupported SiO₂ membrane, (b) unsupported membrane (Al/Si=10/90), and (c) precipitates (Al/Si=80/20).

미노실리케이트 상이 생성되었음을 알 수 있다.

Fig. 3은 Al/Si 몰비가 각각 10/90과 20/80인 안정한 졸 입자의 표면 전기화학특성을 규명하기 위한 등전점 (IEP) 측정 결과이다. 이미 보고된 바와 같이 본 실험에서 사용한 순수 SiO₂ 졸의 등전점이 pH 3.6인데 반하여¹⁶⁾, 알루미노실리케이트 졸의 등전점은 Al 성분함량이 증가

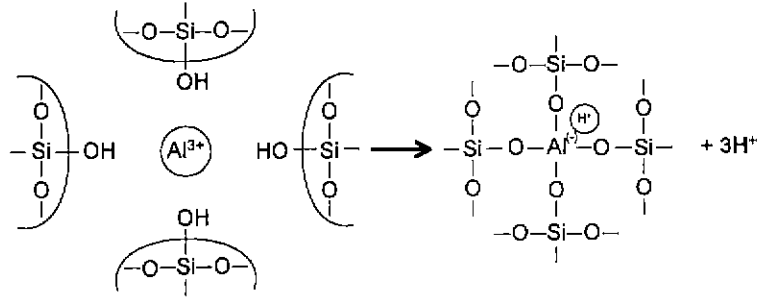


Fig. 5. Bonding model of the single-phasic aluminosilicate sol.

함에 따라 pH 3.0 정도로 조금 낮아지고 있다. 이는 Al^{3+} 이온이 Si^{4+} 이온과 결합을 형성하면서 표면에서의 전하가 순수 SiO_2 보다 음으로 하전되는데 기인한다고 할 수 있다. 알루미늄노실리케이트 졸에서와는 달리 동일한 조성비를 갖는 $Al_2O_3-SiO_2$ 혼합졸의 경우에는 알루미늄나 입자와 SiO_2 입자 사이에 화학적인 결합이 형성되지 않고 2개의 상이 독립적으로 존재하기 때문에 Fig. 3에서와 같이 등전점은 순수 SiO_2 와 알루미늄나 사이의 값을 갖게 된다. 이러한 등전점의 변화 경향으로부터 혼합 이전의 SiO_2 졸의 pH가 3.0으로 높은 경우에는 알루미늄노실리케이트 졸의 pH가 등전점에 근접하여 정전기적 반발력이 감소되고 동시에 미처 결합을 형성하지 못한 과량의 Al^{3+} 이온들이 전기이중층 구조를 압박하여 졸이 빠른 시간 내에 불안정해진다고 할 수 있다. 반면에 pH가 1.0 정도로 낮은 경우에는 Si^{4+} 이온과 결합을 형성하지 못한 Al^{3+} 이온이 많이 존재하여도 졸 입자들 간의 정전기적 반발력이 커서 Al/Si의 몰비가 70/30 정도가 되어도 장 시간에 걸쳐 졸은 안정하게 된다.

Fig. 4는 알루미늄노실리케이트 졸 입자 내의 Al^{3+} 이온과 Si^{4+} 이온의 결합상태를 분석하기 위한 FT-IR 분석 결과이다. 알루미늄노실리케이트 계 세라믹스의 Al^{3+} 이온은 4 또는 6의 배위수를 가지면서 산소 이온들 사이에 두고 Si^{4+} 이온과 결합하고 있는 것으로 알려져 있다^{12,18,19}. Léonard²⁰ 등은 정량분석이 가능한 XRF 분석을 통하여 Al 성분함량이 적을 때에는 4 배위의 Al^{3+} 이온만이 존재하게 되고 그 함량이 증가할수록 6 배위의 Al^{3+} 이온이 점차 많아지는 현상을 관찰하였으며 또한 FT-IR 분석을 통하여 그 결과를 재확인한 바 있다. 순수 SiO_2 에 대한 FT-IR 분석에 의하면 주파수 1100 cm^{-1} 부근에서 보이는 흡수 밴드는 Si-O 신축진동(stretching vibration)에 의한 것으로서 Al^{3+} 이온이 6 배위를 갖고 결합되어 있는 경우에는 그 양에 따라 밴드의 위치가 낮은 주파수 쪽으로 이동되고 Al^{3+} 이온이 4 배위를 갖고 있을 때에는

그 위치가 변화되지 않지만 4 배위와 6 배위를 갖는 Al^{3+} 이온이 공존할 때에는 순수 SiO_2 에서 관찰되는 주파수 800 cm^{-1} 부근의 SiO_2 고리신축진동(ring structure vibration) 밴드가 소멸되는 현상이 보고된 바 있다. Fig. 4에서와 같이 본 실험에서 제조한 알루미늄노실리케이트 건조겔에서는 순수 SiO_2 에서 보이는 Si-O 신축진동 밴드의 위치가 변화되지 않고 있으며 또한 800 cm^{-1} 에서의 고리구조도 그대로 존재하는 것으로 봐서 오직 4 배위의 Al^{3+} 이온만이 존재하고 있음을 알 수 있었다. 또한 Al 성분 함량이 많은 경우에서도 6 배위의 Al^{3+} 이온은 존재하지 않고, 4 배위의 Al^{3+} 이온만이 존재하면서 침전되는 것을 볼 수 있었으므로, 본 실험에서 사용한 방법에 의해 제조된 모든 알루미늄노실리케이트에서는 Si-O- $Al^{(IV)}$ 결합만이 존재하며, Al/Si 조성비의 조절에 어느 정도 한계가 있다고 할 수 있다.

이상과 같은 실험 결과로부터 Fig. 5와 같은 Al-Si 간의 결합 모델을 제시할 수 있다. 즉, 하나의 Al^{3+} 이온이 여러 SiO_2 입자 표면의 H^+ 이온들과 치환되면서 국부적인 음의 하전을 띄게 되어, 하나의 H^+ 이온이 흡착됨으로써 전체적인 전기적 중성이 유지되고 동시에 나머지 H^+ 이온들에 의해서 순수 SiO_2 졸에 비해 특정 조성 범위(Fig. 1 참조) 내에서 알루미늄노실리케이트 졸의 pH가 감소하게 된다.

3.2. 비지지막(Unsupported membrane)

전행에서 언급한 바와 같이 Al 성분 함량이 약 20 mol% 이하인 졸만이 분리막 합성에 적합하기 때문에 초기 SiO_2 졸의 pH가 2.0이고 Al/Si 몰비의 범위가 5/95~20/80인 졸만을 이용하여 순수한 분리막층만의 비표면적 및 열적 안정성을 규명하기 위한 비지지막을 제조하였다. 알루미늄노실리케이트 비지지막의 조성과 열처리 온도에 따른 비표면적 변화를 측정하였으며 그 결과가 Fig. 6에 주어진다. 우선 조성에 따른 비표면적

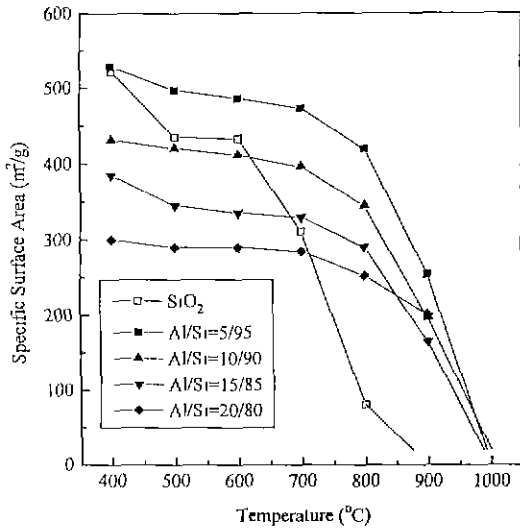


Fig. 6. Specific surface area vs. heat-treatment temperature for aluminosilicate unsupported membranes with various compositions.

변화를 비교해 볼 때 전체적으로 Al 성분함량이 증가함에 따라 점차 감소하고 있음을 알 수 있다. 그러나 Al 성분함량이 5 mol%이고 400°C에서 열처리한 막은 동일 온도에서 열처리한 순수 SiO₂와 비슷한 528 m²/g 정도의 값을 갖고 있으며 열처리 온도를 800°C까지 올려도 420 m²/g 정도의 높은 비표면적이 유지되는 반면에 순수 SiO₂ 막의 경우에는 80 m²/g까지 급격히 감소하고 있다. 이는 SiO₂ 막에 약간의 Al 성분이 첨가되어 알루미노실리케이트가 형성됨으로써 막의 열적 안정성이 상당히 증가될 수 있음을 입증하는 결과이다. 또한 Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 모든 알루미노실리케이트 막들은 조성에 따라 약간의 차이는 있지만 열적으로 대단히 안정하여 700°C까지도 높은 비표면적을 갖고 있다. 또한 본 실험에서의 분리막 제조에 사용될 수 있는 졸의 조성 범위는 Al 성분 함량이 20 mol% 정도의 좁은 범위로 한정되어 있지만 400°C에서 열처리한 합성막의 경우에 비표면적을 300~528 m²/g 정도로 넓은 범위에 걸쳐서 분리막용의 비표면적 제어가 가능하다고 할 수 있다. 본 논문의 전편¹⁰⁾에서와 같이 Al₂O₃-SiO₂ 혼합졸을 이용한 미지지막을 500°C에서 열처리하였을 때 전 조성 범위에서 비표면적의 변화 범위가 단지 220~300 m²/g에 불과하지만 알루미노실리케이트 막에서는 좁은 조성 범위 내에서도 290~496 m²/g 정도이어서 알루미노실리케이트 졸이 Al₂O₃-SiO₂ 혼합졸에 비해 막의 미세구조에 훨씬 효율적이다. 최종 열처리 온도가 900°C일 때는 순수

SiO₂ 막의 비표면적은 측정이 불가능할 정도로 치밀화 되는 현상을 관찰할 수 있었으나 알루미노실리케이트 막은 여전히 161~254 m²/g의 높은 값을 유지하고 1000°C에서 치밀화가 일어나는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 본 실험에서 제조한 알루미노실리케이트 졸을 이용함으로써 분리막용의 비표면적이나 기공크기 등과 같은 미세구조를 적절하게 조절할 수 있을 뿐더러 열적 안정성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

3.3. 복합분리막의 특성

가압 졸-겔 코팅법으로 복합분리막을 합성하기 위해서는 우선 가압코팅 조건하에서 표면 코팅층을 형성시키지 않고, 기공내에서 겔화될 수 있을 정도로 높은 안정성을 갖고 있을 뿐만 아니라 졸 입자가 담체의 기공내부를 자유로이 이동할 수 있을 정도로 입자가 작은 졸이 요구된다. 본 실험에서는 순수 SiO₂ 졸의 평균 입자크기가 대략 10 nm 이하로서¹⁰⁾ 담체의 기공크기 0.1 μm에 비해 매우 작기 때문에 입자크기보다는 졸의 안정성에 중점을 두었다. 초기 SiO₂ 졸의 pH가 3.0 정도로 높은 알루미노실리케이트 졸은 수일 이내에 침전이 형성될 정도로 매우 불안정하여 가압 졸-겔 코팅용 졸로는 부적합한 반면에 pH 1.0~2.0 정도의 SiO₂ 졸로 제조된 졸(Al 성분함량이 20 mol% 이내)은 매우 안정하여 가압 졸-겔 코팅 공정에 적합함을 알 수 있었다. 그러나 본 실험에서는 알루미노실리케이트계 복합분리막 합성을 위한 가압 졸-겔 코팅법의 적합성과 합성막의 특성을 규명하기 위한 일차적인 연구로서 Al/Si 몰비가 10/90인 졸만을 이용하였다.

초기 SiO₂ 졸의 pH가 1.0이고 고형함량이 0.3 mol/l인 알루미노실리케이트 졸을 이용하여 가압코팅하였을 때에는 실험 장치상 최대 허용 압력인 600 kPa 이하의 모든 가압 압력 범위에서 분리막 코팅이 형성되지 않았다. 가압코팅 시간을 1시간 이상 길게 하여도 담체 기공을 통한 졸이나 분산매의 이동량이 감소되는 현상을 전혀 관찰할 수 없었다. 이는 졸 입자들이 표면 코팅층을 형성시키지 않고 담체 기공내부로 이동되기는 하나 졸의 겔화 농도 즉 안정성이 너무 높아서 기공내에 가해진 압력하에서 미처 겔화 농도에 도달되지 못하고 그대로 담체의 기공 외부로 빠져 나가기 때문이다. 초기 SiO₂ 졸의 pH에 따른 합성 졸의 코팅성을 규명하기 위하여 동일한 실험을 실시한 결과 pH가 1.5 이하인 SiO₂ 졸로 만든 알루미노실리케이트 졸들은 모두 본 실험에서 사용한 담체의 코팅에 부적합하였다.

Fig 7은 pH가 1.6~2.0인 SiO₂ 졸을 사용하여 합성한

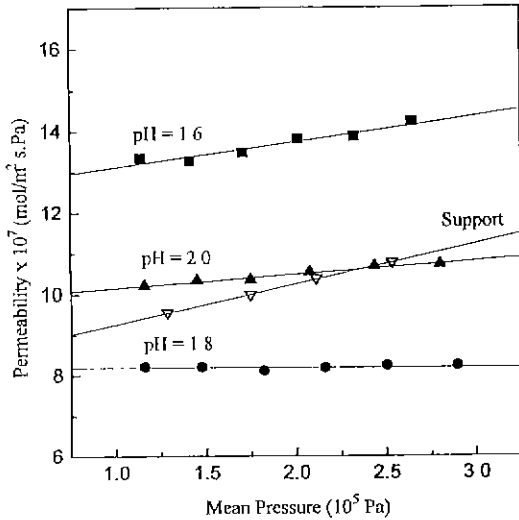
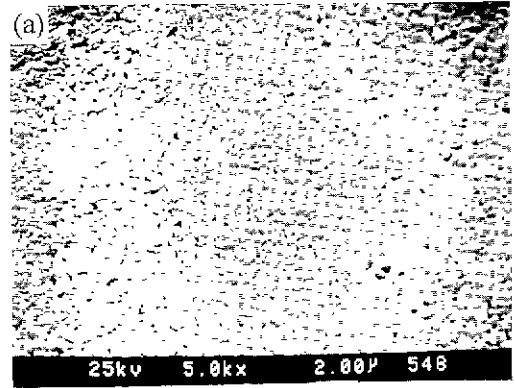


Fig. 7. Nitrogen permeabilities through membrane layers coated by the pressurized coating method using aluminosilicate sols prepared from SiO₂ sols with various pH values.

Table 2. Permselectivities of the Aluminosilicate Composite Membrane at Room Temperature.

Gas	He/N ₂	He/O ₂	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂
Permselectivity	2.49	2.72	0.79	0.92
(Idel Knudsen selectivity)	(2.65)	(2.83)	(0.80)	(0.94)

알루미늄노실리케이트 졸을 5일간 숙성시킨 다음 가압코팅하여 제조한 복합분리막에서 코팅층만에 대한 질소 투과율을 기체투과 모델¹⁷⁾을 이용하여 계산한 결과를 보여 주고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 초기 SiO₂ 졸의 pH가 1.8인 알루미늄노실리케이트 졸을 이용한 경우에만 코팅층을 통한 질소 투과율이 평균 압력에 무관한 Knudsen 유동이며 이는 결합이 없는 분리막층이 형성되었다는 증거이기도 하다. 코팅층을 통한 질소 투과율은 $8.2 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 정도로서, 역시 가압코팅 법으로 제조한 순수 SiO₂ 코팅층에서의 $7 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 와 거의 유사한 값이었다. Table 2는 결합이 없는 막을 통한 N₂, O₂, He 및 CO₂ 각각의 상온에서의 기체 투과율 비로부터 구한 선택투과도를 보여 주고 있다. Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 선택투과도는 Knudsen 이상분리계수와 거의 유사하였으므로 알루미늄노실리케이트 막에서의 기체 흐름은 Knudsen 유동 메커니즘에 의해서만 일어난다고 할 수 있다. 이러한 Knudsen 유



(a)

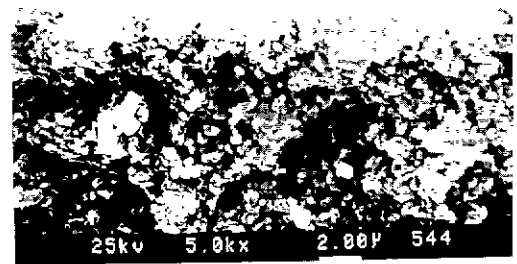


Fig. 8. SEM micrographs of the aluminosilicate composite membrane heat-treated at 500°C for 2 hr: (a) surface and (b) fracture surface.

동에 의해서는 He/N₂ 또는 He/O₂의 경우와 같이 분자량 차이가 큰 기체들에 있어서는 높은 분리효율을 얻을 수 있지만 CO₂/N₂나 O₂/N₂ 등의 분자량 차이가 크지 않은 기체간의 분리는 기대하기 어렵다. 따라서 CO₂나 O₂와 같은 기체를 분리하기 위하여서는 특정 기체에 대한 표면확산(surface diffusion)이나 다른 선택적 투과를 일으킬 수 있도록 합과 동시에 Knudsen 유동을 최대한 억제하기 위한 막의 기공 표면개질에 대한 연구가 이루어져야 할 것이다.

반면에 Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 초기 SiO₂ 졸의 pH가 1.6인 졸로 코팅한 경우에는, 코팅 초기에 담체 기공크기의 감소로 인하여 졸 또는 분산매의 이동량이 급격히 저하되었으나 시간이 경과함에 따라 다시 그 양이 증가하는 현상을 볼 수 있었으며 또한 최종 코팅층에서의 투과율도 결합이 존재하는 막에서 흔히 관찰할 수 있는 바와 같이 평균 압력에 대한 높은 의존도를 갖고 있다. 가압코팅 과정에서 일정 시간이 경과한 후에 담체 기공을 통한 졸의 이동량의 증가 현상은

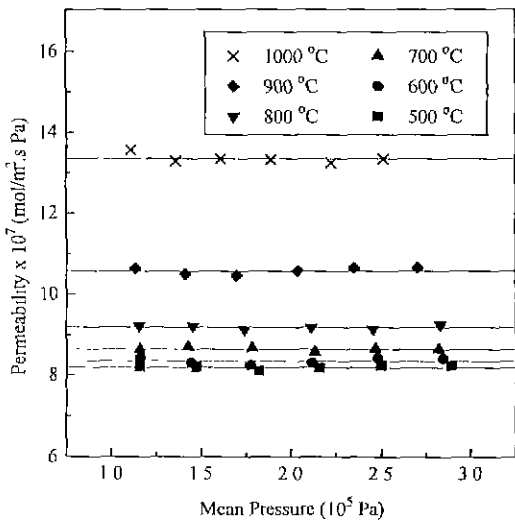


Fig. 9. Nitrogen permeabilities through aluminosilicate layers heat-treated at various temperatures.

코팅 초기에 불완전하게 형성되어 있는 기공내부의 겔층에 상대적으로 분산매량이 증가하여 다시 겔화 농도 이하로 되면서 겔층이 다소 붕괴되기 때문이며 이로 인하여 최종 분리막층에서도 결합이 존재하게 된다. 초기 SiO₂ 졸의 pH가 2.0인 경우에도 코팅층에서의 질소 투과율이 Knudsen 유동을 따르지 않고 있으므로 분리막층에 균열이 존재한다고 할 수 있는데 이는 졸의 안정성이 상대적으로 낮아서 어느 정도 표면 코팅이 이루어져 가압 졸-겔 코팅 공정에서의 요구조건⁶⁷⁾을 만족시켜 주지 못하는 데 기인된다고 할 수 있다.

Fig. 8은 pH 1.8인 SiO₂ 졸을 이용한 알루미늄노실리케이트 졸로 가압코팅한 결합이 없는 복합분리막에 대한 SEM 사진이다. Fig. 8(a)의 표면 사진에서 알 수 있는 바와 같이 표면 코팅층은 거의 존재하지 않는 반면에 Fig. 8(b)의 과단면 사진에서는 졸 입자들이 담체 기공내부로 침투하여 대략 2.5 μm 정도의 코팅층을 형성하고 있음을 알 수 있다. Fig. 8에서처럼 표면 코팅은 이루어지지 않지만 담체 내부기공 내에서만 분리막층이 형성되는 것이 가압코팅 공정의 특징이자 장점이라고 할 수 있으며 본 실험에서 합성한 알루미늄노실리케이트 졸이 가압코팅에 적합한 졸임을 알 수 있다.

본 실험에서의 최적조건 하에서 합성한 복합분리막의 열적 안정성을 규명하기 위하여 Fig. 9에서와 같이 최종 열처리 온도에 따른 질소 투과율 변화를 측정하였다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 투과율은 약간씩 증가하나 여전히 Knudsen 유동을 유지하고 있는 것으로 봐서

막내에 균열은 존재하지 않지만 열처리 온도 상승에 따른 입자성장 등에 의하여 기공크기가 조금씩 증가하는 데에 그 원인이 있다고 할 수 있다. α-Al₂O₃ 막⁶⁸⁾과 SiO₂ 막⁶⁹⁾의 열적안정성이 각각 500°C와 900°C. 그리고 Al₂O₃-SiO₂ 혼합상⁷⁰⁾이 800°C인 점과 비교하면 본 실험에서 제조한 막은 1000°C에서도 여전히 Knudsen 유동만을 보이고 있을 뿐만 아니라 투과율도 크게 증가하지 않고 있으므로 알루미늄노실리케이트 복합분리막의 열적 안정성은 매우 높다고 할 수 있다. 열적 안정성 측정 실험시 담체의 열처리 온도가 1200°C이었으므로 복합막을 고온에서 재열처리할 경우에는 분리막층 뿐만 아니라 담체의 미세구조도 변화되므로 1000°C 이상에서는 재열처리하지 않았다. 열처리 온도에 따른 질소 투과율 변화와 비지지막의 비표면적 변화를 비교해 볼 때, 질소 투과율이 크게 변화하지 않는 700°C까지는 비지지막의 비표면적도 크게 변화하지 않는 점으로 봐서 복합분리막에서의 코팅층만의 물성은 비지지막에서와 거의 유사하다고 할 수 있다. 그러나 비지지막을 1000°C에서 열처리하였을 때 치밀화 현상이 일어나기 때문에 코팅층의 투과율도 상당히 떨어질 것으로 예상하였으나 여전히 Knudsen 유동을 보이면서 투과율이 오히려 증가하고 있다. 이에 대한 정확한 원인이 현재로서는 불확실하나 침지 코팅에 의한 표면 코팅층에서와는 달리 Fig. 8에서와 같이 기공내부 코팅이 이루어지기 때문에 코팅층의 치밀화가 이루어짐과 동시에 코팅층과 기공벽 사이에 미세 기공이 재형성되는데 기인한다고 할 수 있다.

4. 결 론

극미세 입자 SiO₂ 졸과 Al 이온의 공급원인 질산 알루미늄 수용액을 혼합하여 알루미늄노실리케이트 졸을 합성하였다. 초기 SiO₂ 졸의 pH가 3.0인 경우에는 Al 성분 함량에 관계없이 수일 이내에 침전이 발생할 정도로 불안정한 졸이 형성된 반면, SiO₂ 졸의 pH가 1.0이나 2.0으로 낮을 때에는 Al 성분함량이 각각 70 mol%와 20 mol% 이하인 경우에 안정한 졸(0.3 mol/l)을 얻을 수 있었다. 안정한 졸 중에서도 Al 성분함량이 20 mol% 이하인 졸만이 분리막 제조용 졸로 적합하였다. Al/Si 몰비가 20/80인 졸 입자의 등전점은 pH 3.0으로 순수 SiO₂ 입자 표면에서보다 음으로 하전되어 있음을 알 수 있었으며 Si 이온과 결합하는 모든 Al 이온의 배위수가 4인 Si-O-Al^{IV)} 간의 결합 모델을 제시하였다.

알루미늄노실리케이트 막의 비표면적은 700°C까지는 열처리 온도에 따른 변화가 크지 않았으나 Al 성분함량이

5에서 20 mol%로 증가함에 따라 400°C에서 열처리한 막의 비표면적은 528에서 300 m²/g 정도로 조성에 매우 민감하게 변화하였다. pH 1.8인 SiO₂ 졸을 사용하여 Al/Si 몰비가 10/90이 되도록 제조한 후 5일간 숙성시킨 졸 (0.3 mol/l)을 이용하여 200 kPa의 압력하에서 40분간 가압코팅하였을 때 결함이 없는 복합분리막을 제조할 수 있었다. 500°C로 열처리한 코팅층을 통한 질소 투과율은 8.2×10⁻⁷ mol/m²·s·Pa 정도이었으며 막을 통한 기체 이동 메커니즘은 Knudsen 유동이였다. 알루미노실리케이트 막은 1000°C까지 열적으로 안정하였고 γ-Al₂O₃, SiO₂ 및 Al₂O₃-SiO₂ 혼합상 막에 비하여 열적 안정성이 상당히 향상되었다.

후 기

본 연구는 1994년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의하여 이루어졌음.

REFERENCES

- R.W. Spillman, "Economics of Gas Separation Membranes," *Chemical Engineering Progress*, **85**, 41-65 (1989).
- S.H. Hyun, "Present Status and Preparation Technology of Ceramic Membranes," *Membr. J.*, **3**(1), 1-11 (1993).
- K.K. Chan and A.M. Brownstein, "Ceramic Membranes-Growth Prospects and Opportunities," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**(4), 703-707 (1991).
- R.L. Goldsmith, "Special Issue on Ceramic Membranes," *J. Membr. Sci.*, **39**, 195-201 (1988).
- L.C. Klein and N. Giszpenc, "Sol-Gel Processing for Gas Separation Membranes," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69**(11), 1821-1826 (1990).
- S.H. Hyun and B.S. Kang, "Synthesis of Nanoparticulate Silica Composite Membranes by the Pressurized Sol-Gel Technique," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(12), 3093-3098 (1994).
- 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 Technique," *J. Korean Ceram. Soc.*, **30**(3), 189-198 (1993).
- S.H. Hyun and B.S. Kang, "Synthesis of Titania Composite Membranes by the Pressurized Sol-Gel Technique," *J. Am. Ceram. Soc.*, (1995).
- 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).
- S.H. Hyun, S.G. Kim, and S.C. Yi, "Synthesis and Application of Nanoparticulate Aluminosilicate Sols (II) Mixed Al₂O₃-SiO₂ Sols," *J. Korean Ceram. Soc.*, **32**(1), 63-70 (1995).
- D.W. Hoffinan, 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).
- 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).
- G. Sheng, L. Chu, W.A. Zeltner, and M.A. Anderson, "Nanoparticulate Alumina, Silica and Aluminosilicate Membranes," unpublished.
- K. Okada, Y. Hoshi, and N. Ōtsuka, "Formation Reaction of Mullite from SiO₂-Al₂O₃ Xerogels," *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 1316-1318 (1986).
- S.L. Hietala, D.M. Smith, C.J. Brinker, A.J. Hurd, A.H. Carim, and N. Dando, "Structural Studies of Anomalous Behavior in the Silica-Alumina Gel System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(10), 2815-2821 (1990).
- 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).
- 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).
- A.D. Irwin, J.S. Holmgren, and J. Jonas, "²⁷Al and ²⁹Si NMR Study of Sol-Gel Derived Aluminosilicates and Sodium Aluminosilicates," *J. Mater. Sci.*, **23**, 2908-2912 (1988).
- K. Okada and N. Ōtsuka, "Characterization of the Spinel Phase from SiO₂-Al₂O₃ Xerogels and the Formation Process of Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(9), 652-656 (1986).
- A. Léonard, S. Suzuki, J.J. Fripiat, and C. De Kimppe, "Structure and Properties of Amorphous Silicoaluminas. I. Structure from X-Ray Fluorescence Spectroscopy and Infrared Spectroscopy," *J. Phys. Chem.*, **68**(9), 2608-2617 (1964).