

침전법으로 합성된 알루미나 분말을 이용한 세라믹 분리막 제조에 관한 연구(I)

박신서, 서규식, 김철홍, 신민철*, 이희수*, 엄우식*, 이재훈**

센볼소결, 인천, 405-310

*한국생산기술연구원 산업기술시험평가연구소, 서울, 152-053

**에너지관리공단 R&D 본부, 서울, 137-060

(1999년 1월 6일 접수)

Characteristics on ceramic membrane of alumina synthesized by precipitation method (I)

S.S. Park, G.S. Seo, C.H. Kim, M.C. Shin*, H.S. Lee*, W.S. Um* and J.H. Lee**

Senbool Sintering Co. Incheon 405-310, Korea

*Material Testing Team, KITECH-KTL, Seoul 152-053, Korea

**R&D center, Korea Energy Management Co., Seoul 137-060, Korea

(Received January 6, 1999)

요 약 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 출발원료로 침전법에 의해 알루미늄 수화물을 합성하였다. 용액의 pH에 따라 amorphous, boehmite, bayerite, nordstrandite 상을 얻었고, 수산화 알루미늄은 열처리 온도가 증가함에 따라서 γ , δ , θ 를 거쳐 α - Al_2O_3 로 전이되었으며, 입자크기도 증가하였다. γ - Al_2O_3 를 담금피막법(dip-coating method)으로 중간층 위에 코팅하였고, 비교를 위해 비지지체 분리막도 준비하였다. 지지체 분리막은 작은 입자(grain)들로 구성된 다공질 구조(porous structure)를 나타내었지만, 비지지체 분리막에서는 상호 연결된 큰 입자(grain)들이 나타났다. 지지체 분리막에서 보다 비지지체 분리막에서 결정립 성장이 명백하게 나타났다.

Abstract Aluminum hydrates were synthesized using $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ as starting material by precipitation method. The phases of obtained powder were amorphous, boehmite, bayerite, nordstrandite depending on the pH of solutions. Aluminum hydrates transformed to α - Al_2O_3 via γ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , and θ - Al_2O_3 , and particle sizes were grown by increment of heating temperature. The γ - Al_2O_3 powder was coated on intermediate layer of ceramic membrane by the dip-coating method, and unsupported membrane was also prepared for comparison. The supported layer showed porous structure with small grains, but the unsupported layer revealed interconnected larger grains. Grain growth is dominant in the unsupported layer than in the supported one.

1. 서 론

분리막이란 2개 이상의 성분 중 특정성분만을 선택적으로 분리할 수 있는 경계층으로 정의된다. 분리막을 이용한 막분리 공정은 기존의 화학공정인 증류(distillation), 흡착(adsorption), 추출(extraction)에 비하여 설비투자가 적고, 에너지 소모가 적으며 높은 분리효율 등의 장점을 지니고 있다. 이 중 세라믹 분리막은 기존에 실용화 되고 있는 polysulfones, cellulose acetate와 같은 고분자 분리막에 비하여 고온에서의 열적 안정성이 우수하며 오염방지 및 세척이 용이하고 고농도 농축,

높은 투과율, 사용수명연장 등의 장점을 지니고 있고 특히, 화학적 안정성이 우수하여 물 이외의 유기용매나 산·알칼리 용액에 노출되어도 막의 침식 및 부식을 방지할 수 있으며 기계적 강도가 커서 막분리 공정의 높은 압력 하에서 막이 수축되거나 손상되지 않고, 또한 미생물 및 세균에 의한 오염 및 분해 등의 문제점을 방지할 수 있다[1]. 이러한 세라믹 분리막의 우수한 특성으로 인하여 공업용 폐수 정제뿐만 아니라 식품, 화학, 제철산업 등 관련분야에서 많은 관심이 집중되고 있다[2].

세라믹 분리막의 개발에 있어서 균열이나 결함이 없는 균일한 미세구조와 일정한 기공분포가 요구되며, 입

자크기가 일정한 분말을 이용함으로써 세라믹 분리막의 기공분포를 조절할 수 있다고 보고되고 있다[3].

분말 제조방법 중 액상법(solution technique)은 고순도, 화학적 균일성, 작고 일정한 입자크기 및 입자의 모양을 조절할 수 있는 장점을 지니고 있어서, 다성분계 산화물 시스템(multicomponent oxide systems)의 제조에 있어서 많이 이용되어 왔고[4], 본 실험에서 이용되는 침전법도 액상법의 한 종류로서 현재 가장 널리 사용되는 방법이다[4-6]. 침전법은 여과에 의해 용매로부터 화합물을 분리한 후에 형성된 화합물을 침전시키는 방법이다.

본 연구에서는 졸-겔법에 비해 비교적 상용화가 가능한 침전법으로 알루미늄 수화물을 합성한 뒤 열처리를 하여 알루미나 분말을 제조하고, 제조된 알루미나 분말을 세라믹 분리막에서의 코팅 재료로 상용화 개발연구하고자 하였다.

2. 실험 방법

출발원료로 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (Showa Chemical Co., Japan)를 이용하였다. 2차 증류수에 용해시켰고, NH_4OH 를 침전제로 사용하였으며, pH 값을 7, 8, 9, 10으로 각각 조절하여 실험하였다.

교반기를 이용하여 교반 한 후, 침전 내에 존재하는 Cl^- 이온을 제거하기 위하여 여과지가 장착된 진공 funnel에 투입하고 2차 증류수를 이용하여 계속 세척하였고, Cl^- 이온의 함유여부는 $AgNO_3$ (1 M 농도) 수용액을 이용하여 확인하였다. 에탄올을 이용하여 용액을 3회 정도 세척하고, 침전물을 $100^\circ C$ 건조로에서 24시간 건조시킨 후에 각각의 pH 조건마다 $600 \sim 1300^\circ C$ 에서 1시간 동안 열처리 했다.

알루미나를 주원료로 하여 $10 \mu m$ 정도의 평균 기공 크기를 갖는 관모양의 세라믹 지지체(Sen Bool Sintering Co., Korea)를 압출법으로 만들고 미립의 분말이 지지체로 스며드는 것을 방지하기 위하여 지지체위에 담금피막법으로 중간층을 코팅하였으며, 중간층 코팅에는 평균 입경이 $1 \sim 2 \mu m$ 인 $\alpha-Al_2O_3$ (Almatera Co., Korea)를 사용하였다.

pH = 8, $600^\circ C$ 에서 1시간 동안 열처리하여 합성된 $\gamma-Al_2O_3$ 분말 20 g을 2차 증류수 80 g과 혼합하여 슬러리를 만들었고 첨가제로 PVA를 첨가하였으며 슬러리를 담금피막법으로 중간층 위에 코팅하여, 건조로에서 24시간 동안 건조하고, $1300^\circ C$ 에서 1시간 동안 소결하였다. 비지지체 분리막도 비교를 위하여 준비하였으며, 소량의 $\gamma-Al_2O_3$ 슬러리를 polyvinyl chloride petri dish에 담아서 건조하였다. 비지지체 분리막의 열처리

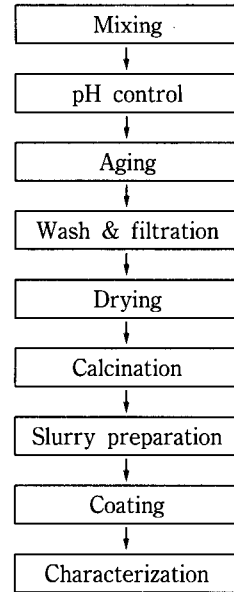


Fig. 1. Experimental flow chart.

조건은 지지체 분리막과 동일하게 하였다.

알루미늄 수화물의 결정상과 결정크기의 변화는 X선 회절분석을 하였고, 이 때, 결정크기는 X선회절 피크의 반가폭(FWHM)을 이용하여 다음의 슈어식(Scherrer's equation)으로 계산하였다[7].

$$\text{Crystallite Size, } D_{hkl} = K\lambda/\beta \cos \theta$$

여기서 λ 는 X-선의 파장(\AA), β 는 회절선의 폭(rad), θ 는 이때의 회절각이고, K는 상수로서 반가폭 $\beta_{1/2}$ 를 사용시 0.9이다.

합성된 분말의 비표면적은 BET method로 측정하였다. 분말의 열적 특성은 시차열중량분석(TG-DTA)을 하였으며($10^\circ C/min$, in air), 분말의 형상은 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다.

본 연구의 총괄적인 실험공정도는 Fig. 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 는 2차 증류수에 완전히 용해되었고, NH_4OH 를 첨가한 후에 투명에서 불투명하게 변하였다. Fig. 2는 pH = 8에서 얻어진 침전 분말의 형상을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 것으로 $100 \sim 300 \text{ nm}$ 의 입자가 생성되었고 X선회절분석 결과로부터 pseudo-boehmite의 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. Fig. 3은 $100^\circ C$ 에서 24시간 동안 건조한 분말의 형상을 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)으로

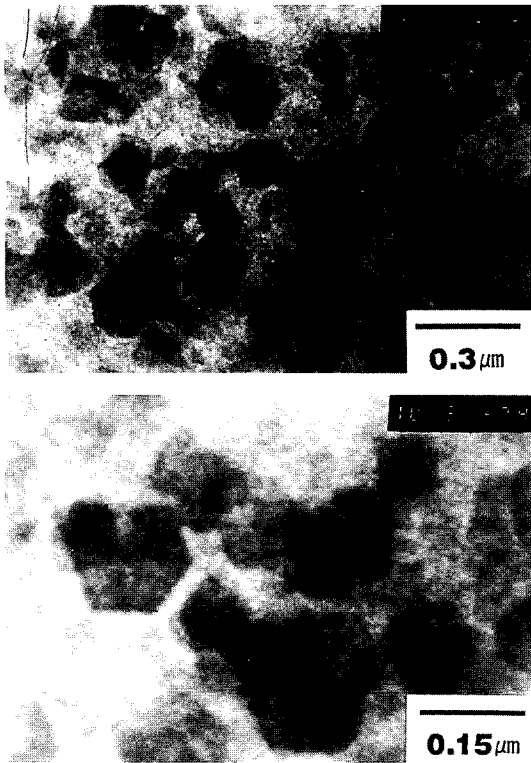


Fig. 2. TEM micrograph of as-precipitated powder under pH of 8.

관찰한 것으로 평균 입자크기가 30 nm 정도인 입자들이 응집되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 서로 다른 pH 조건에서 건조된 분말들의 X선회절 피크이다. pH가 7에서 10으로 증가함에 따라 생성되는 알루미늄 수화물상이 amorphous, boehmite ($Al(OH)_3$), bayerite ($Al(OH)_3$), nordstrandite ($Al(OH)_3$) 순으로 변화하였는데, 이는 NH_4OH 의 첨가로 인한 OH^- 이온의 증가에 기인한 것으로 보여진다.

100°C에서 24시간 동안 건조시킨 분말의 시차열중량 분석(TG-DTA) 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 용액의 pH가 낮을 수록 온도에 따른 중량감소가 크게 나타났으며, $Al(OH)_3$ 결정상이 나타나는 pH=9, 10인 조성은 280°C 부근에서 급격한 중량감소를 확인할 수 있었다. 이는 생성된 입자들의 결정수 탈수에 기인한 것으로 판단된다. 시차열분석(DTA) 피크에서 100°C 부근의 흡열 피크는 흡착수 탈수에 의한 것이며, 열중량분석(TGA) 결과와 같이 280°C에서 pH가 높을수록 큰 흡열피크를 나타내고, 340°C 부근에서의 발열피크는 X선회절분석 결과에서 알 수 있듯이, 알루미늄 수화물이 일시적으로 Al_2O_3 상으로 변하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 6과 Fig. 7은 각각 pH = 8, 10에서 침전된 분말을

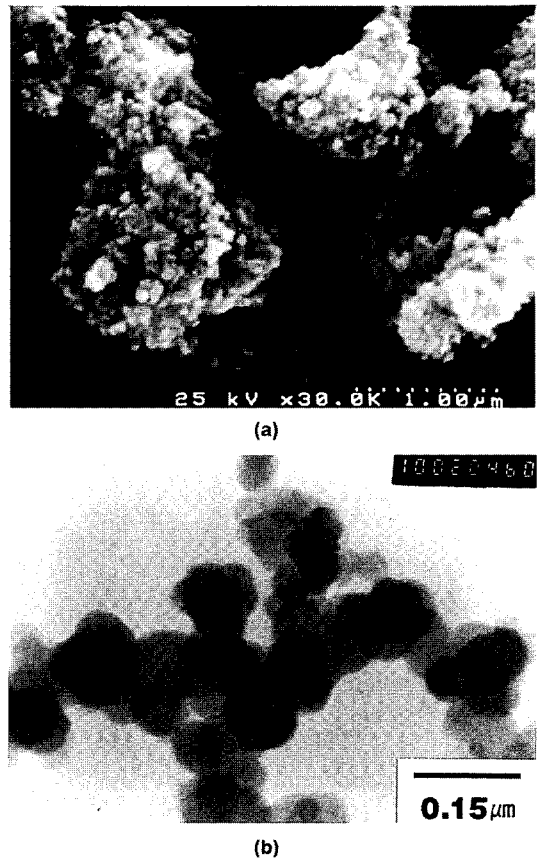


Fig. 3. SEM (a) and TEM (b) micrographs of powder dried at 100°C for 24 hours (pH = 8).

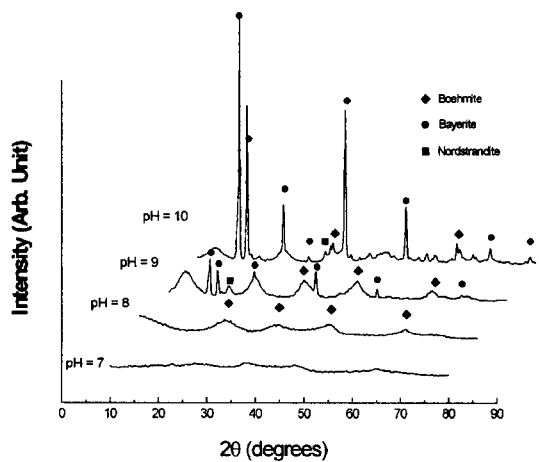


Fig. 4. XRD peaks of dried powders synthesized under different pH.

건조, 하소시킨 후의 X선회절 피크이다. boehmite에서 $\gamma-Al_2O_3$ 를 거쳐 δ 상, θ 상의 중간상으로 상전이 한 후 최

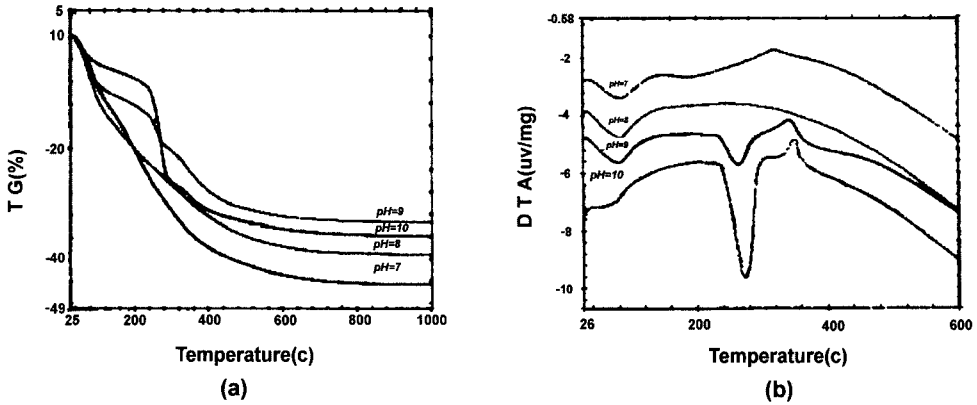


Fig. 5. TG (a) and DTA (b) curves of dried powders synthesized under different pH.

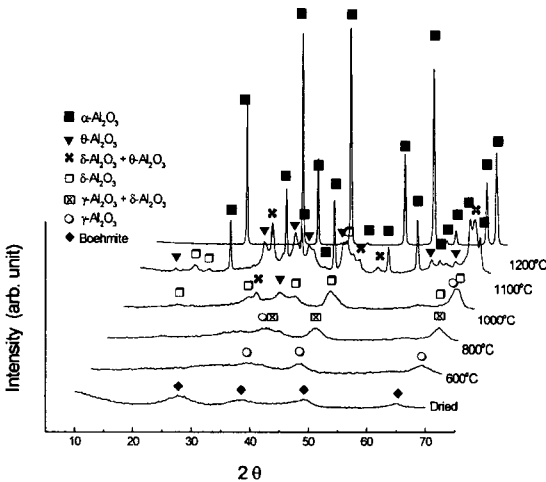


Fig. 6. XRD peaks of dried and calcined powders (pH = 8).

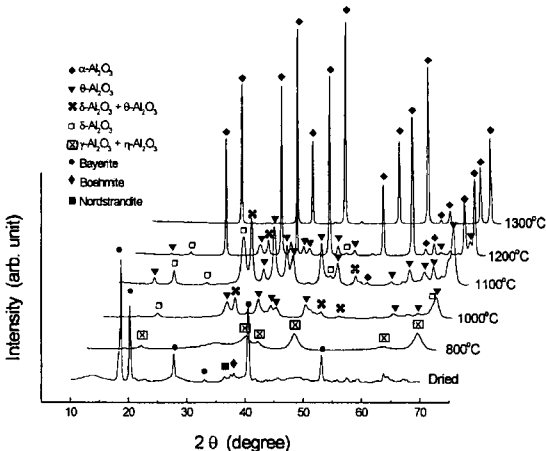


Fig. 7. XRD peaks of dried and calcined powders (pH = 10).

Table 1
Crystalline size (Å) of dried and calcined powders with heating temperature (unit: Å)

	Dried	600°C	700°C	800°C	1000°C	1100°C	1200°C
PH = 7	-	-	-	-	-	115	363
PH = 8	-	-	-	-	58	367	425
PH = 9	207	53	54	58	70	174	428
PH = 10	286	59	60	68	82	179	422

Table 2
Specific surface area (m²/g) of dried and calcined powders with heating temperature (unit: m²/g)

	Dried	600°C	700°C	800°C	1000°C	1100°C	1200°C
PH = 8	418	287	260	235	162	82	9
PH = 9	367	183	267	217	129	82	10
PH = 10	321	236	274	206	97	64	17

중적으로는 가장안정한 상인 α - Al_2O_3 가 생성되었다[8]. 상전이는 pH가 낮을 수록 낮은 온도에서 진행되었는데 이는 열중량분석(TGA) 결과에서와 같이 결정수의 탈수가 낮은 온도에서 크게 일어나 중간상 및 α - Al_2O_3 상으로의 상전이 역시 빠른 것임을 알 수 있다.

결정립의 크기는 X선회절 피크를 이용하여 셰어식(Scherrer's equation)으로 계산하였다[7]. Table 1과 Table 2는 pH와 열처리 온도에 따른 분말의 결정크기와 비표면적의 변화를 나타내고 있다. 열처리에 따라 결정수 탈수에 의해 결정크기가 감소하였으며, 승온에 따라 결정립 성장에 의해 다시 증가하는 경향을 나타내었다[9]. 비표면적 결과는 결정크기의 경향과 같이 온도증가에 따라 결정립 성장과 함께 비표면적도 감소함을 알 수 있었다.

γ - Al_2O_3 는 450°C에서 boehmite \rightarrow γ - Al_2O_3 로 전이시 일어나는 탈수현상에 의해 결정학적인 공공이 생성되어 γ - Al_2O_3 가 안정된 기공 구조와 높은 기공율을 가지는 장점이 있다. 본 연구에서는 pH = 8에서 얻어진

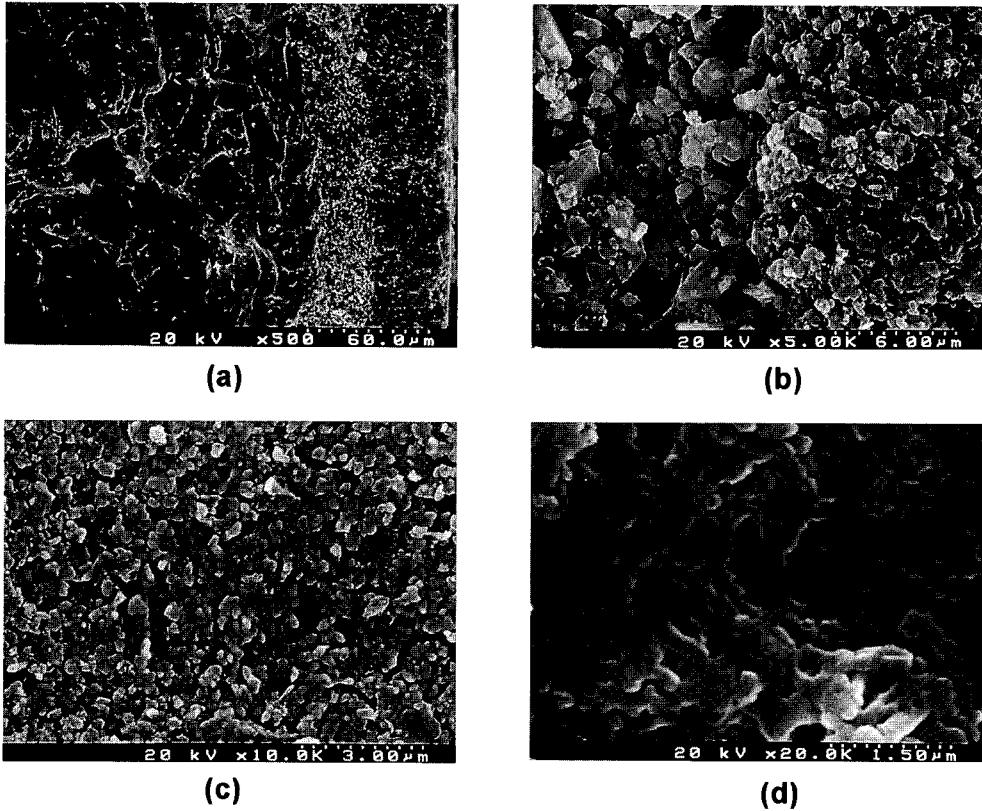


Fig. 8. SEM micrographs for supported and unsupported membrane. (a) cross section of multilayer, (b) interface between intermediate and top layer, (c) surface of top layer and (d) surface of unsupported layer.

boehmite를 600°C에서 열처리하여 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 얻을 수 있었고 이를 코팅재료로 사용하였다. Fig. 8은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 이용하여 제조한 지지체 분리막과 비지지체 분리막의 표면과 파단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. Fig. 8(a)는 지지체, 중간층 및 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 코팅한 표면층으로 구성된 다층 세라믹 분리막을 보여주고 있는데, 중간층과 표면층의 두께는 약 25, 35 μm 로 나타났다. Fig. 8(b)는 중간층과 표면층 사이를 확대한 것으로 표면층이 중간층과 비교하여 더 작은 입자들로 (0.3~0.6 μm) 구성된 치밀한 구조를 보이고 있음을 확인하였다. Fig. 8(c), (d)는 지지체 분리막과 비지지체 분리막의 미세구조를 관찰한 것으로 지지체 분리막은 크기가 작은 입자들로 구성된 다공질 구조를 보이는 반면 비지지체 분리막은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분리막의 전형적인 미세구조로서, 결정립 성장이 일어나 지지체 분리막 보다 훨씬 큰 입자들이 나타나고 있다[10]. 지지체 분리막 보다 비지지체 분리막에서 결정립 성장이 더 크게 일어났는데, 이러한 미세구조의 차이는 지지체 분리막의 경우 이미 소결된 지지체 위에 코팅한 것으로 $\alpha\text{-alumina}$ 의 안정상위에 코팅된 상태이므로 지지체가 승온시 막의 상

전이나 결정립 성장을 억제하기 때문이라고 판단된다.

4. 결 론

출발원료로 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였고, 침전제로 NH_4OH 를 첨가하여 침전법으로 알루미늄 수화물을 합성하였다. 합성된 분말의 상은 pH가 증가함에 따라 amorphous, boehmite, bayerite, nordstrandite로 바뀌었다. 알루미늄 수화물은 열처리 하는 동안 γ, δ, θ 를 거쳐 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 전이되었다. pH=8, 600°C에서 열처리하여 얻어진 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분말을 담금피막법으로 중간층 위에 코팅하였고 비지지체 분리막도 제조하였다. 중간층과 표면층의 두께는 각각 25, 35 μm 이었고, supported layer는 0.3~0.6 μm 정도의 작은 입자들로 균일하게 구성된 다공질 구조를 보였으나 비지지체 분리막은 입자들이 서로 연결되어 1~3 μm 의 큰 입자들이 나타났다. 이로써 결정립 성장은 지지체 분리막에서 보다 비지지체 분리막에서 명백하게 확인되었으며, 이러한 지지체 분리막과 비지지체 분리막의 미세구조 차이는 지지체 분리막의 경

우 이미 소결된 지지체 위에 코팅한 것으로 α -alumina의 안정상위에 코팅된 상태이므로 지지체가 승온시 막의 상전이나 결정립 성장을 억제하는 것으로 판명된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부와 에너지관리공단 R&D 본부의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] A. Larbot, J.-P. Fabre, C. Guizard, L. Cot and J. Gillot, J. Am. Ceram. Soc. 72(2) (1989) 257.
- [2] Y.-S. Lin and A.J. Burggraaf, J. Am. Ceram. Soc. 74(1) (1991) 219.
- [3] K.K. Chan and A.M. Brownstein, Ceramic Bulletin 7(4) (1991) 703.
- [4] D.W. Johnson, Innovations in Ceramic Powder Preparation, Ceramic Powder Science, Advances in Ceramics Vol. 21, The Am. Ceram. Soc. Inc. Ohio (1987) 3.
- [5] B.D. Sacks, T.Y. Tseng and S.Y. Lee, Am. Ceram. Soc. Bull. 63(2) (1984) 301.
- [6] J.E. Blendell, H.K. Bowen and R.L. Coble, Am. Ceram. Soc. Bull. 63(4) (1984) 597.
- [7] J. Tamaki, N. Yamazoe, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2207.
- [8] W.H. Gitzen, Preparation of Alumina Phases, Alumina as a Ceramic Material, The Am. Ceram. Soc. Inc. Ohio (1970) 7.
- [9] S.J. Wilson, J. Solid State Chem. (1979) 30, 247.
- [10] M. Kumagai and G.L. J. Am. Ceram. Soc. 68(9) (1985) 500.