

Sol-gel 및 CVD법을 이용한 고온 수소 분리용 silica/alumina 복합막의 합성

서 봉 국 · 이 동 욱 · 이 규 호[†]

한국화학연구원 분리막다기능소재연구센터
(2001년 7월 2일 접수, 2001년 8월 20일 채택)

Synthesis of Silica/Alumina Composite Membrane Using Sol-Gel and CVD Method for Hydrogen Purification at High Temperature

Bongkuk Sea · Dong-Wook Lee · Kew-Ho Lee[†]

Membranes and Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Taejon 305-600, Korea

(Received July 2, 2001, Accepted August 20, 2001)

요 약 : 고온에서 수소 분리 회수를 목적으로 silica/alumina 복합 막을 합성하였다. 막의 선택 투과 성능을 향상시키기 위해, sol-gel법에 의한 silica 및 alumina층을 중간층으로 도입하고, 그 위에 강제유동 CVD법에 의한 silica를 합성하였다. Sol-gel법에 의해 α -alumina tube에 합성한 γ -alumina 및 silica 막은 Knudsen 확산 영역의 많은 mesopore를 포함하고 있어서 수소 선택 분리 막으로는 적합하지 못했다. 하지만, sol-gel법에 의해 합성한 silica/ γ -alumina층에 강제 유동 CVD법으로 silica를 합성한 결과, 질소 투과 영역의 세공이 완전히 제거되어, 높은 수소 선택성을 가지는 복합 막이 형성되었다. 그 막은 온도에 따라 수소 투과 속도가 증가하여 450°C에서 $5.57 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 의 수소 투과 속도와, 9.52 kJ/mol의 활성화 에너지를 나타냈다. 분자체 효과에 의해 질소 투과가 완전히 배제되고, 수소만 선택적으로 투과하는 silica/alumina 복합막이 성공적으로 합성되었다.

Abstract : Silica membranes were prepared on a porous α -alumina tube with pore size of 150 nm by sol-gel and chemical vapor deposition(CVD) method for hydrogen separation at high temperatures. Silica and γ -alumina membranes formed by the sol-gel method possessed a large amount of mesopores of a Knudsen diffusion regime. In order to improve the H_2 selectivity, silica was deposited in the sol-gel derived silica/ γ -alumina layer by thermal decomposition of tetraethyl orthosilicate(TEOS) at 600°C. The CVD with forced cross flow through the porous wall of the support was very effective in plugging mesopores that were left unplugged in the membranes. The CVD modified silica/alumina composite membrane completely rejected nitrogen permeation and thus showed a high H_2 selectivity by molecular sieve effect. The permeation of hydrogen was explained by activated diffusion and the activation energy was 9.52 kJ/mol.

1. 서 론

기체 또는 액체 분리용으로 다양한 종류의 막들이 연구 개발되어 왔으며, 그 중에서도 무기 막은 고온 및 화학 약품에 대한 안정성이 우수하여, 고분자 막을

적용하기 어려운 고온, 고압의 부식성 산화 분위기에 사용할 수 있을 것으로 기대된다. 특히, 무기 막은 화학 공정에서 나오는 고온 혼합 기체의 분리 정제 및 막 반응기에 적용하여 에너지 및 반응 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 기대되고 있다[1]. 이러한 목적으로

연구 개발된 막으로는 alumina, silica, titania, zirconia, palladium 막 등이 있으며, 그 중에서도 고온 수소 분리용 막으로 silica 와 palladium 막이 많이 연구되고 있다.

Zirconia는 고온 안정성이 우수하여 silica-zirconia 또는 yttria-zirconia 복합막 형태로 합성하여 $10^6 \text{ mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 의 높은 수소 투과 속도를 나타내었으나 H_2/N_2 분리계수는 10 정도로 충분하지 못했다 [2-4]. 또한, sol-gel 또는 기상 화학 증착(CVD, chemical vapor deposition)법에 의해 titania 및 alumina 막을 합성하였으나, 낮은 선택 투과도로 인해 기체 분리용 막으로는 적당하지 못했다 [5-8]. 수소의 용해-확산 메카니즘을 이용하는 palladium 막은 우수한 수소 선택 투과 성능을 나타내지만 [9-12], 제막 비용이 비싸고 hydrocarbon 및 수증기 분위기에서 막의 성능이 저하되는 것으로 알려져, 적용 분야가 상당히 제한적이다 [13, 14]. 반면에, silica 막은 고온에서도 비교적 화학적 안정성이 뛰어나 적용 범위가 상대적으로 넓으므로, 세공 제어에 의한 분리 성능 향상이 시도되고 있다. Burggräf 그룹이 sol-gel법을 이용한 microporous silica막을 합성하여 수소 분리에 적용하였으며 [15, 16], Brinker 그룹은 진보된 templated sol-gel법을 이용하여 silica막의 micropore를 정교하게 제어함으로써 투과 선택성이 우수한 silica막을 합성하였다 [17, 18]. 이러한 sol-gel법으로 합성한 silica 막의 수소 투과 속도 및 H_2/CH_4 분리계수는 $150\text{-}200^\circ\text{C}$ 에서 각각 $10^7\text{-}10^6 \text{ mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 50-200 이었다. 한편, Gavallas 그룹이 CVD법에 의해 수소 선택성이 우수한 비정질 silica막의 합성에 성공한 이후 [19], Morooka 그룹은 강제유동 CVD법에 의해 합성한 silica 막을 불의 열화학적 분해에 의한 수소에너지 생산 공정에 적용하여 그 실용화 가능성을 확인하였다 [20]. CVD법으로 합성한 silica 막의 수소 투과 속도는 600°C 에서 각각 $5 \times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 및 H_2/N_2 분리계수는 1000 이상이였다. 이러한 막들은 대부분 alumina 또는 glass 계의 지지체를 사용하여, 분리막 층을 박막화하고 기계적 물성을 보완하였다.

최근, 수소 선택 투과 silica 막이 alkanes의 탈수소 (dehydrogenation) 반응에 적용하여, 생성물 중의 수소를 선택적으로 제거함으로써 평형 전환율을 향상시키는 효과를 나타내었다 [21, 22]. 그러나, 생성된 수소를 충분히 빠르게, 선택적으로 제거하지 않으면, 막이 반응의 전환율 및 생성 수율의 제한 요소가 된다 [22]. 그러므로, 이러한 반응과 분리를 동시에 진행하는 막 반응기에 적용하기 위해서는 높은 수소 투과도 뿐만 아니라 높은 수소 선택성이 요구된다.

무기 막이 높은 기체 투과 속도와 선택적 분리 계

수를 가지기 위해서는, pinhole 또는 defect 없이 깨끗한 표면의 박막이 형성되어야 할뿐만 아니라, 세공의 크기도 정교하게 제어되어야 한다. 또한, 온도에 따라 투과 속도가 증가하는 활성화 확산(activated diffusion)에 의해 고온에서 높은 선택 투과도를 달성하기 위해서는 복합 막에서 중간층(intermediate layer)의 역할이 중요하다. 이러한 막의 합성법으로 sol-gel법과 기상화학 증착법(CVD, chemical vapor deposition)이 일반적으로 많이 이용되어 왔다. Alumina막의 경우 boehmite sol로부터 boehmite막을 합성하여 $600\text{-}800^\circ\text{C}$ 에서 열처리하면 2-10 nm 범위의 세공을 가지는 γ -alumina를 합성할 수 있다. 이 막의 세공은 H_2/N_2 가 Knudsen 확산에 의해 분리되는 영역이므로 수소 분리막으로 충분하지 못하다. 그러므로, 수소 선택성을 가지는 molecular sieve 영역의 micropore를 만들기 위해서는 γ -alumina의 세공에 CVD법에 의해 silica 등을 증착시킬 필요가 있다. Sol-gel법과 CVD법을 이용하면 sub-nanometer 수준에서 제어된 세공을 가지는 고성능 기체 분리용 무기 복합막의 합성이 가능할 것으로 기대된다.

본 연구에서는 고온에서 수소 분리 회수를 목적으로 다공성 α -alumina support tube에 silica/alumina 복합 막을 합성하였다. 막의 선택 투과 성능을 향상시키기 위해, sol-gel법에 의한 silica 및 alumina층을 중간층으로 도입하고, 그 위에 강제유동 CVD법에 의한 silica를 합성하였다. Sol-gel법으로 mesoporous 막을 합성하고, 그 세공을 CVD법을 이용하여 분자체(molecular sieve) 영역의 세공을 정교하게 제어함으로써, 우수한 수소 선택 분리 성능을 지니는 silica/alumina 복합막의 개발을 시도하였다.

2. 실험

2.1. 다공성 alumina tube

기체 투과막의 지지체로 다공성 α -alumina tube를 사용하였다. Figure 1은 본 연구에서 사용한 α -alumina tube (NOK Co., Japan)의 단면과 표면을 나타냈으며, tube의 내경 및 외경은 각각 1.8 mm, 2.1 mm이고, 평균 세공직경은 150 nm, 기공률은 48%이다. 길이 약 250-270 mm 정도의 α -alumina tube를 준비하여, 그 중심부 15 mm 부분만을 투과막으로 사용하였으며, 나머지 부분은 세라믹 sealing하여 사용하였다. Sealing은 Nippon Electric Glass Co.의 분말 glass GA-13 ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)를 사용하였다. Sealing-binder는 ethyl cellulose를 α -terpineol(Junsei chemical)에 첨가하여 (ethyl cellulose 10 wt.% 함유), 80°C 에서 가열하여 용

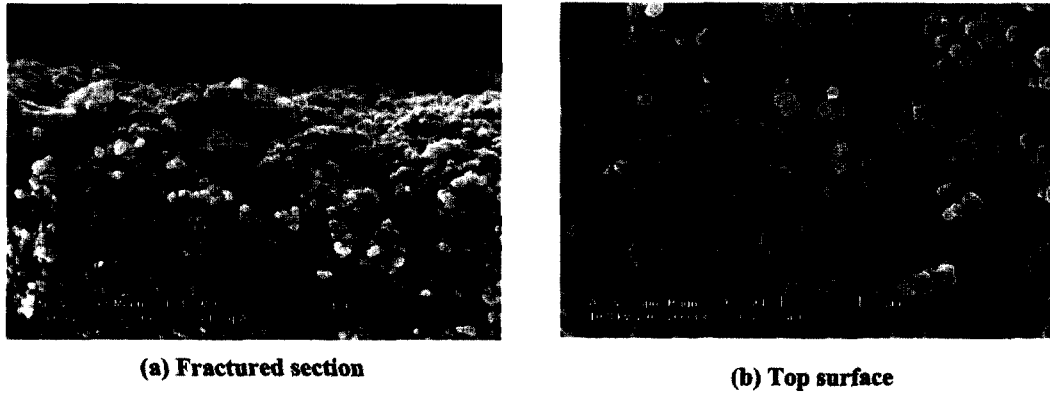


Fig. 1. SEM image of a porous α -alumina support tube.

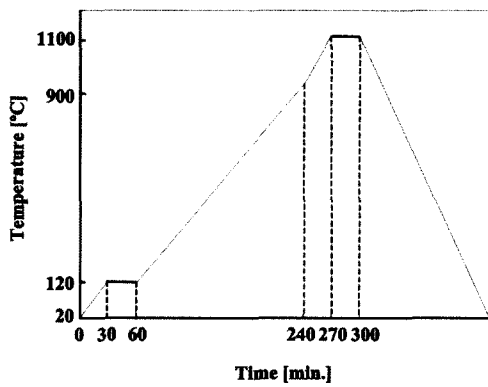


Fig. 2. Calcination program for glass sealing of porous support.

해할 때까지 24시간 교반하여 합성하였다. Glass powder와 binder를 유발(ceramic mortar with pestles)에서 충분히 혼합하여 paste 상으로 한 후, 이 paste를 spatula를 사용하여 alumina tube의 sealing할 부분에 얇고 균일하게 바른다. 이 때, tube 중앙의 투과 막 부분은 teflon tape로 감아서 보호하고, 소성(calcination) 직전에 핀셋으로 제거하였다. Glass 분말 sealing을 위한 열처리 프로그램을 Fig. 2에 나타냈다.

2.2. γ -alumina 막의 합성

γ -alumina막의 합성을 위한 sol 합성 및 코팅 과정을 Fig. 3에 나타내었다. Sol-gel법에 의한 다공성 γ -alumina 막은 Yoldas[23]에 의해 개발된 boehmite sol을 이용하여 합성하였다. Yoldas법은 일반적인 Alkoxide법과 달리 aluminum isopropoxide를 대량의 온수로 가수분해한 후, 산으로 해교(peptization)하는 방법이다.

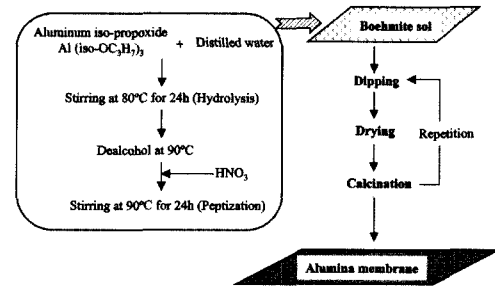


Fig. 3. Procedure for γ -alumina membrane preparation by sol-gel method.

150 ml, 80°C의 증류수에 분쇄한 aluminum isopropoxide (Yakuri pure chemical co., Japan)를 18.38 g(0.09 mol)을 넣고 24시간 교반하여 가수분해(Hydrolysis) 하였다. 그 후, 온도를 90°C로 올려 삼구 플라스크 마개를 모두 열고 탈알코올(dealcohol)을 행하였다. 탈알코올은 플라스크로부터 알코올 냄새가 나지 않을 때까지 하는데, 탈알코올을 충분히 하지 않으면 해교가 잘 되지 않고, 또한 물이 너무 증발하면 안정한 sol이 되지 않으므로 충분히 주의하였다. 탈알코올이 끝나면 90°C 그대로 1시간 교반한다. 그 후, 질산 0.67 ml ([HNO₃]/[Al]=0.1, HNO₃=0.009 mol)를 첨가하여 해교시키면 맑은 청색으로 변하는데, 이것을 24시간 교반 숙성하여 안정된 맑은 청색의 sol(0.6mol-Al/L)을 얻었다.

Alkoxide sol을 이용한 무기막의 합성은 dipping-drying-calcination의 과정을 수차례 반복하여 pinhole이 없는 균일한 막을 얻는다. 다공성 α -alumina support tube의 한 쪽 끝은 silicon rubber로 막고, sol에 dipping하여 지지관 외측에 sol이 코팅 되도록 하였다. 1분간 dipping 후, 5 mm/s의 속도로 천천히 끌어 올렸다. 이 때, tube의 함침 시간과 상승 속도는 합

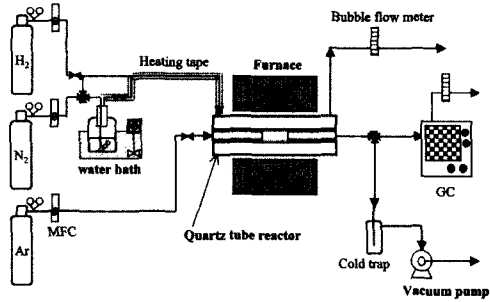


Fig. 4. Experimental apparatus for membrane preparation by chemical vapor deposition.

성된 막의 두께등에 영향을 미치므로, 조건을 항상 일정하게 하였다. Dipping 후, 지지체 tube 막 부분의 위쪽 sealing 부분을 wipers로 닦아내어 건조 과정에서 sol이 흘러 내려 막의 두께가 불균일하게 되는 것을 방지하였다. 실온의 공기 중 (항온 항습 clean bench)에서 24시간 건조(drying)시킨 후, 소성(calcination)처리 하였다. 공기 분위기에서 소성 온도까지 1°C/min의 속도로 상승한 후, 1시간 열처리하였다. 소성 온도는 막의 porosity 및 pore size와 관계가 있으므로 700-800°C의 범위에서 조절하였다. 위의 dipping-drying-calcination 과정을 3차례 반복하여 pinhole이 없는 깨끗한 γ -alumina 막을 얻을 수 있다.

2.3. Silica 막의 합성

Silica 막은 sol-gel 및 CVD법으로 합성하였다. Silica sol은 TEOS(tetraethyl orthosilicate, Aldrich chemical) 0.28 M을 기준으로, TEOS:증류수:ethanol:ammonia의 mol비를 1:35.7:32.1:1.25로 하여 합성하고, 여기에 alumina tube를 dipping한 후, 500°C에서 20분간 열처리(calcination)하여 silica 막을 합성하였다. Dipping 및 건조 방법은 γ -alumina 코팅법과 같으며, dipping-drying-calcination 과정을 4-8회 반복하였다. Silica sol 합성에 관해서는 이전의 연구에서도 자세하게 보고되어 있다[9].

γ -alumina 코팅한 α -alumina tube에 sol-gel법에 의해 silica 막을 합성한 후 남아있는 mesopore를 제거하기 위해, 그 위에 CVD법에 의해 silica 막을 합성하였다. CVD법에 의한 막 합성 장치를 Fig. 4에 나타내었다. Support tube를 내경 8 mm, 길이 150 mm의 석영관 반응기에 설치한 후, 질소 분위기에서 전기로에 의해 5°C/min.의 속도로 반응온도 650°C까지 승온하였다. Silica precursor로서 TEOS를 40°C의 항온조에서 증발시켜, 질소를 carrier gas로 하여 반응기 shell-side에 도입하였다. Silica를 γ -alumina의 세공

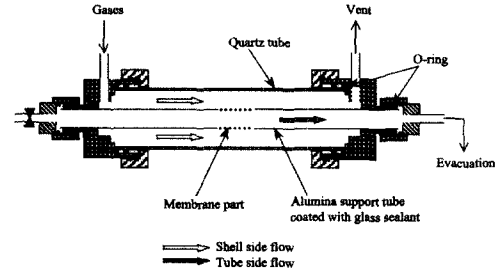


Fig. 5. Details of quartz tube reactor for CVD modification and permeation test.

내측에 증착시켜 세공을 보다 정교하게 제어하기 위해, 반응관에 도입된 기상 화합물을 support의 세공을 통해 tube-side에서 진공 펌프로 흡입하는 강제 유동법을 이용하였다. Figure 5에는 강제 유동 CVD법에 의해 막을 합성할 때의 반응관 내에서의 흐름을 보다 자세하게 도시하였다. 기상의 precursor가 유입되는 반응기의 shell-side는 대기압을 유지하였으며, 반응 초기에는 유입되는 precursor의 약 20%가 support의 세공을 통해 tube-side로 빠져나가고, 나머지는 shell-side 출구로 해서 vent되었다. CVD 합성 중에 반응기 shell-side 출구에서의 유량을 soap-film meter로 측정하였다. 세공내에 막의 합성이 진행됨에 따라 support의 세공을 통해 나가는 precursor의 비율이 점점 감소하게 되고, 유입되는 precursor가 더 이상 tube-side로 흡입되지 않을 때까지 막의 합성을 진행하였다.

2.4. 복합 막의 평가

합성한 막의 표면 및 단면은 고분해능 SEM(Scanning Electron Microscope, FE-SEM-EDX, JEOL JSM-840A)을 이용하여 관찰하였으며, 막의 평균 세공경 및 표면적은 BET unit (Micromeritics, ASAP 2200)를 이용하여 측정하였다. 또한, 합성한 sol의 상태를 TEM (Transmission Electron Microscope, JEOL JEM 1200EX)으로 관찰하였다.

합성한 막에 대한 투과실험은 H_2 , N_2 (순도 99.9999% 이상)를 이용하여 30-450°C에서 실시하였다. 막의 내측은 sweep gas로 Ar을 흘리면서, 투과측의 기체 농도는 TCD-detector가 장착된 Gas chromatography (GC-14B, Shimadzu)를 이용하여 분석하였으며, column은 molecular sieve (MS-5A, 3 m), oven detector 온도 100°C, detector bridge current는 50 mA로 하였다. 기체의 공급측과 투과측은 모두 대기압을 유지하였다. 기체 투과 실험 장치는 CVD 합성장치(Fig. 4)와 같다. 막을 투과하는 기체 [성분의 투과 속도(Permeance), F_i [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$]]는 다음과 같이 정의한다.

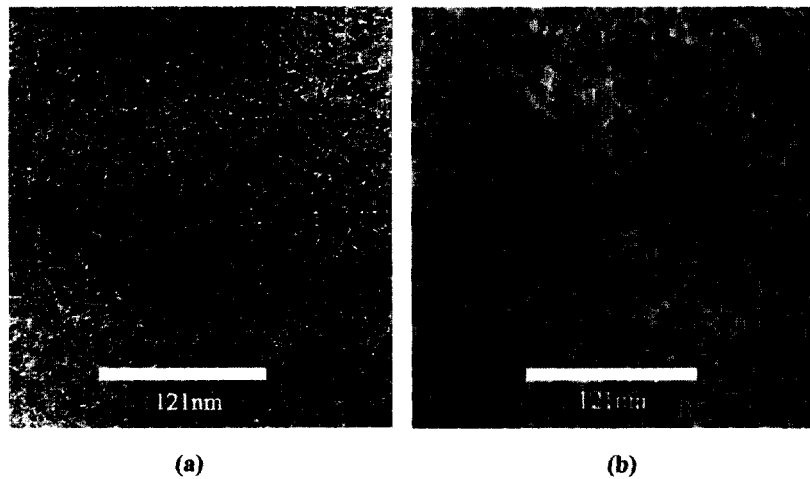


Fig. 6. TEM image of (a) boehmite and (b) silica sol.

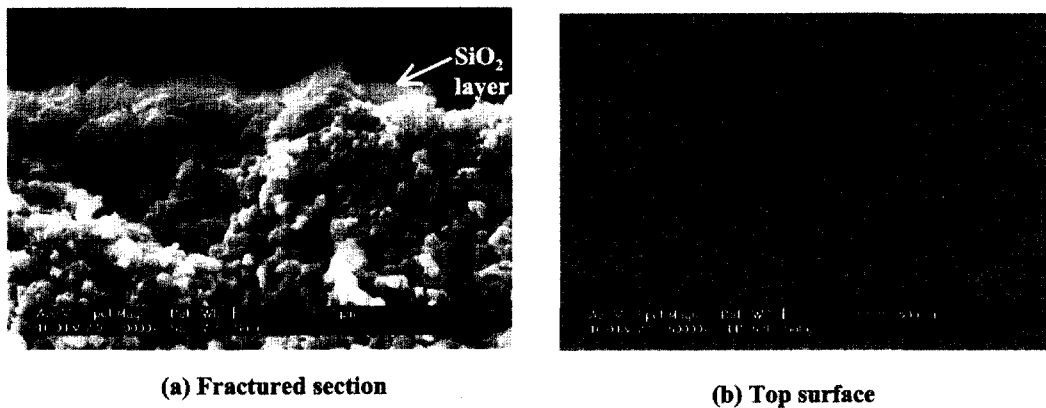


Fig. 7. SEM image of silica membrane formed on α -alumina tube from silica sol.

$$F_i = Q_i / [2\pi r_m l_m (P_{fi} - P_{pi})] = J_i / \Delta P_i \quad (1)$$

여기서 Q_i 는 i 성분의 투과량[mol/s], r_m 은 막의 반경[m], l_m 은 막의 길이[m], P_{fi} , P_{pi} 는 공급측(shell-side)과 투과측(tube-side)에서의 i 성분의 분압[Pa]을 나타낸다. 그리고, J_i 는 i 성분의 투과 flux[mol/m²s]를, ΔP_i 는 막 길이에 따른 i 성분의 로그평균 분압 차이이다. j 성분에 대한 i 성분의 분리계수는 각각의 투과 속도의 비(F_i/F_j)로부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 막의 morphology

Figure 6은 본 연구에서 alumina 및 silica 막의 제조를 위해 합성한 boehmite sol과 silica sol의 TEM

사진을 각각 나타내었다. 잘 분산된 boehmite와 silica sol로부터 각각 약 6-9 nm, 5 nm 정도의 크기를 가진 구형의 입자들이 관찰되었다. Sol의 입자 크기는 그 sol로부터 형성되는 막의 세공 크기와 밀접한 관계가 있으므로, 가능한 작은 입자의 sol을 합성하는 것이 유리하다. Silica sol의 입자 크기 및 구조는, sol을 합성할 때 가수분해(hydrolysis) 및 응축(condensation) 속도와 관계가 있는 것으로 알려져 있으며[24], 본 연구에서는 염기 촉매와 과량의 물을 사용하여 보다 작은 콜로이드성 silica sol 입자의 형성이 용이하게 하였다. Fig. 6의 silica sol로부터 α -alumina tube에 합성한 silica 막의 단면과 표면을 Fig. 7에 나타내었다. alumina tube를 silica sol에 1분간 dipping 한 후, 24 시간 건조시켜 500°C에서 20분간 열처리하였다. 본 연구에서 사용된 sol 및 막의 합성 조건들은 이전의 연

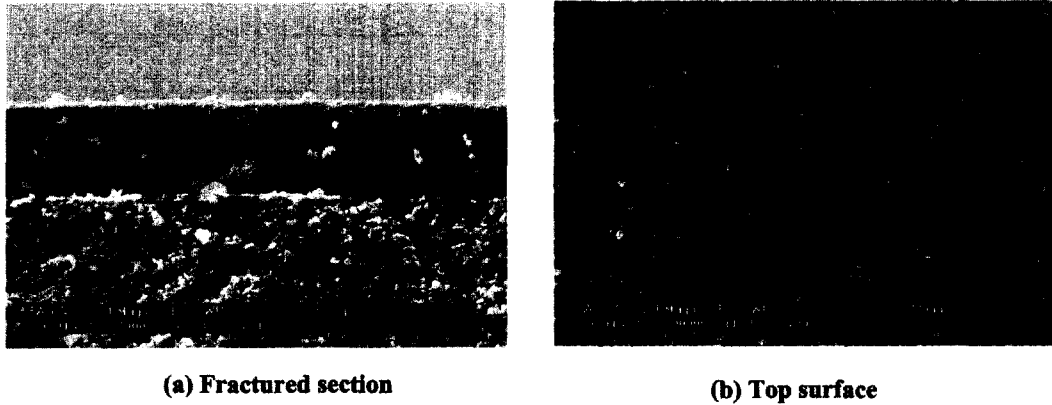


Fig. 8. SEM image of γ -alumina membrane formed on α -alumina tube from boehmite sol.

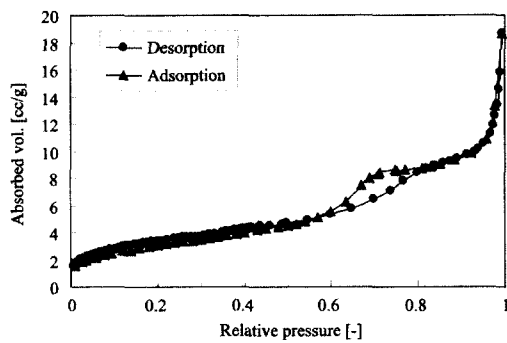


Fig. 9. Nitrogen adsorption-desorption isotherm of a γ -alumina film prepared from boehmite sol.

구에서 최적화된 조건들이다[25]. Dipping-drying-calcination 과정을 4회 반복한 막으로, 약 $1.0 \mu\text{m}$ 내외의 두께로 silica가 코팅되어 있는 것이 관찰되었다. 막의 표면은 비교적 매끄럽게 보이지만 pinhole과 같은 부분들이 관찰되는데, 이것은 Knudsen 확산 영역의 세공으로 기체 분리 계수를 떨어뜨리는 원인이 된

다. 그러므로, sol-gel법으로 합성한 silica층이 기체 분리막으로서의 기능을 기대하기는 어려울 것으로 판단된다.

Fig. 8은 boehmite sol로부터 α -alumina tube 위에 합성한 γ -alumina막의 단면과 표면을 나타내었다. Boehmite sol에 1분간 dipping 한 후, 24시간 건조시켜 750°C 에서 1시간 열처리하였으며, dipping-drying-calcination 과정을 3회 반복하였다. 약 $5.0 \mu\text{m}$ 내외의 두께로 γ -alumina 층이 균일하게 코팅되어 있으며, 표면은 silica(Fig. 7)에 비해 입자들이 크게 형성되어 있지만 pinhole 없이 비교적 깨끗하였다. Fig. 9는 γ -alumina 코팅 층의 BET흡착 실험에 의한 질소 흡-탈착 등은 곡선을 나타낸다. Hysteresis loop를 가지는 흡-탈착 등은 곡선의 거동이 전형적인 mesoporous material($2\text{--}50 \text{ nm}$ pore diameter)로부터 기인하는 type IV의 형태를 나타내고 있다[24]. BET 흡착 실험 결과로부터, 평균 세공크기는 9.1 nm 로 비교적 좁은 범위에 분포되어 있으며, 표면적은 $12.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

Fig. 10은 γ -alumina 코팅한 α -alumina에 sol-gel

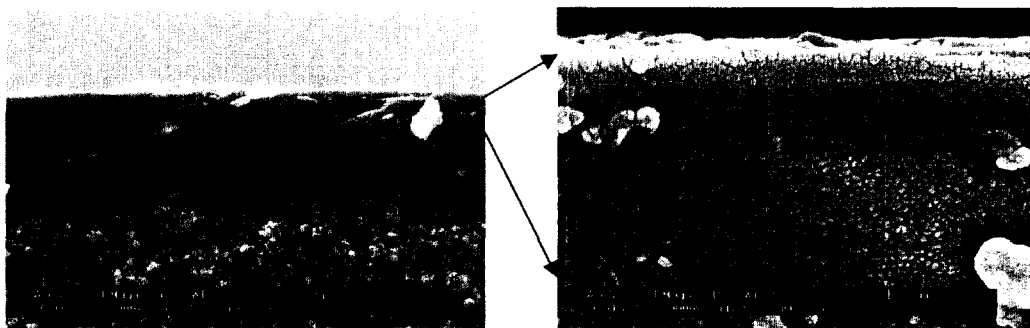


Fig. 10. Fractured section of CVD-modified composite membrane in silica/ γ -alumina coated on α -alumina tube.

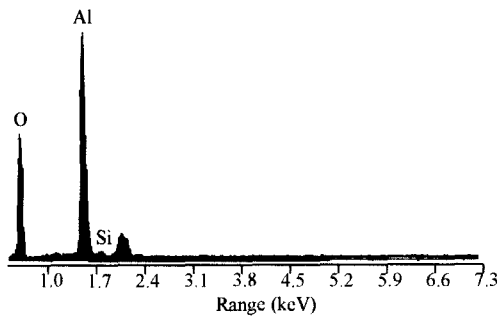


Fig. 11. Energy dispersive X-ray spectrum of silica/ γ -alumina composite layer.

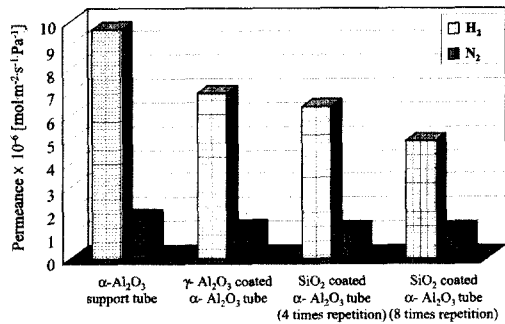


Fig. 12. H_2 and N_2 permeance of silica and alumina composite membranes prepared by sol-gel method.

법에 의해 silica를 코팅한 후, 그 위에 CVD법에 의해 silica 코팅한 silica/alumina 복합막의 단면을 나타내었다. γ -alumina 코팅한 α -alumina막과 두께가 거의 비슷하게 나타나고 있어서 silica 코팅층의 구분이 어렵다. 고해상도, 고배율로 관찰한 결과(b), 최상층의 두께 약 500 nm 정도의 부분이 그 아래층 보다 더 치밀하게 코팅되어 있는 것으로 나타났다. 보다 정확하게 silica 코팅을 확인하기 위해, Fig. 10(a)의 silica/ γ -alumina 복합층에 대해서 EDX(Energy dispersive X-ray) 원소 분석을 실시하여 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 약 2% 정도의 Si 원소가 함유되어 있는 것으로 확인되어, silica/alumina 복합막이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 강제 유동 CVD법에 의해 silica가 세공내에 식출됨으로서, 최상의 분리층이 두꺼워져 투과도가 저하되는 것을 막고, mesopore를 효과적으로 축소 제거하는데, 효과가 있는 것으로 생각된다.

3.2. 복합막의 수소 선택투과성

Fig. 12에는 본 연구에서 support로 사용한 α -alumina

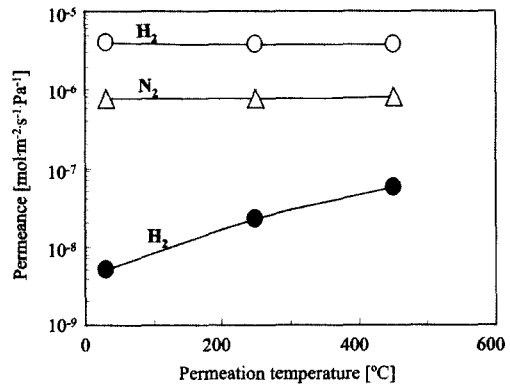


Fig. 13. Permeance of silica membranes modified in γ -alumina layer by sol-gel and CVD method. Open keys, sol-gel-derived $SiO_2/\gamma-Al_2O_3/\alpha-Al_2O_3$ membrane. Closed keys, CVD-modified SiO_2 membrane on sol-gel-derived $SiO_2/\gamma-Al_2O_3/\alpha-Al_2O_3$ membrane.

tube와 sol-gel법에 의해 합성한 γ -alumina 및 silica 막에 대해 실온에서의 수소, 질소 투과 속도를 각각 나타내었다. 막을 코팅할수록 질소에 비해 수소의 투과도가 상대적으로 많이 감소하고 있다. 코팅 막 층이 주로 mesopore로 구성되어져 있어서, 수소/질소 분리계수는 4-5 정도로 Knudsen에 의한 분리계수($[N_2\text{분자량}/H_2\text{분자량}]^{0.5}=3.74$)를 약간 넘어서는 수준이다. 높은 선택투과성을 가지는 분리막 층(top layer)을 합성하기 위해서는 support layer의 세공 크기 및 분포가 많은 영향을 미친다. 비교적 수소 투과도의 감소가 적으면 서로 균일하게 형성된 γ -alumina막은 중간층(intermediate layer)으로서 유용할 것으로 판단된다. 한편, silica sol의 경우, 4회에서 8회로 코팅 횟수를 증가시켜 보았지만, 분리계수는 향상되지 않고 수소 투과도만 감소하였다. 이것은 silica sol의 입자 크기가 5 nm로 너무 작아서, 질소가 투과는 mesopore의 축소에는 기여하지 못하고 기공률(porosity)만 감소시키기 때문으로 생각된다. 따라서, silica sol로부터 합성한 silica 막 만으로는 수소 분리 막으로서 이용하기가 어렵다. Micropore의 범위에서 보다 정교하게 세공을 제어하기 위해서는 산 촉매를 이용한 polymeric silica sol을 합성하여 최상층의 silica 구조를 제어함으로써, 우수한 기체 선택 투과 분리 특성을 기대할 수 있을 것으로 생각된다[18].

보다 정밀하게 세공 크기를 제어하기 위하여, 평균 150 nm의 세공크기를 가진 α -alumina tube에 6-9 nm 크기의 입자를 가진 boehmite sol로 γ -alumina를 코팅한 후, 그 위에 4 nm 크기의 입자를 가진 silica sol

을 코팅하여 silica/ γ -alumina/ α -alumina 다층 복합막을 합성하였다. Boehmite sol은 3회, silica sol은 4회 코팅하여 기체 투과도를 30, 250, 450°C에서 측정해 보았다. Fig. 13에 나타난 것과 같이 수소, 질소 모두 투과도가 감소하였으나, 분리계수는 변화가 없었다. 기체 투과속도에 대한 온도의 영향은 없었으며, 거의 일정했다. 아직도 Knudsen 확산 영역의 mesopore가 존재하는 것으로 판단된다. 이러한 mesopore를 제거하기 위해 그 위에 강제 유동 CVD법에 의해 mesopore 내에 silica를 석출시키는 방법을 시도하였다. 그 결과 Fig. 13에 나타난 것과 같이 질소는 전혀 투과하지 않고 수소만 투과하는 수소 선택 투과성 막이 성공적으로 합성되었다. 수소 투과 속도가 온도에 따라 급격히 증가하는 활성화 확산(activated diffusion)을 나타내고 있으며, 450°C에서 수소 투과속도가 $5.57 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 에 달하였다. 이것은 다른 연구자들 [26, 27]의 고온 수소선택 분리막과 비슷한 수준이다. 또한, 수소 투과속도의 Arrhenius plot으로부터 계산한 수소의 활성화 에너지(activation energy)는 9.52 kJ/mol로 나타났다. 분자체(molecular sieve) 효과에 의해 수소가 선택적으로 투과 분리되는 이상적인 복합막이라고 할 수 있을 것이다. 본 연구에서 중간층으로 사용된 sol-gel silica-alumina 층의 세공 제어가 분리 선택성을 지니는 최상층의 막을 형성하는데 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다. 하지만, 막의 실용화를 위해서는 수소 투과 속도의 향상이 필요하며, 이에 대한 연구가 더 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

고온에서 수소 분리 회수를 목적으로 silica/alumina 복합막을 합성하였다. 막의 선택 투과 성능을 향상시키기 위해, sol-gel법에 의한 silica 및 alumina층을 중간층으로 도입하고, 그 위에 강제유동 CVD법에 의한 silica를 합성하였다. Sol-gel법에 의해 α -alumina tube에 합성한 γ -alumina 및 silica 막은 Knudsen 확산 영역의 많은 mesopore를 포함하고 있어서 수소 선택 분리 막으로는 적합하지 못했다. 하지만, sol-gel법에 의해 합성한 silica/ γ -alumina층에 강제 유동 CVD법으로 silica를 합성한 결과, 질소 투과 영역의 세공이 완전히 제거되어, 높은 수소 선택성을 가지는 복합막이 형성되었다. 그 막은 온도에 따라 수소 투과 속도가 증가하여 450°C에서 $5.57 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 의 수소 투과 속도와, 9.52 kJ/mol의 활성화 에너지를 나타냈다. 분자체 효과에 의해 질소 투과가 완전히 배

제되고, 수소만 선택적으로 투과하는 silica/alumina 복합막이 성공적으로 합성되었다.

감 사

본 연구는 과학기술처의 국가 지정 연구실(NRL) 사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. H. P. Hsieh, "Inorganic Membranes for Separation and Reaction", Elsevier, Amsterdam, NL (1996).
2. H. Ohya, T. Onodera, M. Aihara, and Y. Negishi, *J. Membrane Sci.*, **110**, 249 (1996).
3. J. Fan, H. Ohya, T. Suga, H. Ohashi, K. Yamashita, S. Tsuchiya, M. Aihara, T. Takeuchi, and Y. Negishi, *J. Membrane Sci.*, **170**, 113 (2000).
4. Q. Xu and M. A. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1939 (1994).
5. Y. S. Lin and A. J. Burggraaf, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 219 (1991).
6. C. C. Yu and L. C. Klein, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 3149 (1995).
7. H. Y. Ha, J. S. Lee, S. W. Nam, I. W. Kim, and S.-A. Hong, *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 1023 (1997).
8. L.-Q. Wu, P. Huang, N. Xu, and J. Shi, *J. Membrane Sci.*, **173**, 263 (2000).
9. D.-W. Lee and K.-H. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 45 (2001).
10. S.-E. Nam, S.-H. Lee, and K.-H. Lee, *J. Membrane Sci.*, **153**, 163 (1999).
11. S.-E. Nam and K.-H. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 113 (2000).
12. S.-E. Nam and K.-H. Lee, *J. Membrane Sci.*, **170**, 91 (2000).
13. A. Li, W. Liang, and R. Hughes, *J. Membrane Sci.*, **165**, 135 (2000).
14. S. Jung, K. Kusakabe, S. Morooka, and S. Kim, *J. Membrane Sci.*, **170**, 53 (2000).
15. R. S. A. de Lange, J. H. A. Hekkink, K. Keizer, and A. J. Burggraaf, *J. Membrane Sci.*, **99**, 57 (1995).

16. R.S.A. de Lange, K. Keizer, and A. J. Burggraaf, *J. Membrane Sci.*, **104**, 81 (1995).
17. N. K. Raman and C. J. Brinker, *J. Membrane Sci.*, **105**, 273 (1995).
18. C.-Y. Tsai, S.-Y. Tam, Y. Lu, and C. J. Brinker, *J. Membrane Sci.*, **169**, 255 (2000).
19. G. R. Gavalas, C. E. Megiris, and S. W. Nam, *Chemical Eng. Sci.*, **44**, 1829 (1989).
20. B. Sea, K. Kusakabe, and S. Morooka, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **37**, 2509 (1998).
21. H. Weyten, K. Keizer, A. Kinoo, J. Luyten, and R. Leysen, *AIChE J.*, **43**, 1819 (1997).
22. H. Weyten, J. Luyten, K. Keizer, L. Willems, and R. Leysen, *Catalysis Today*, **56**, 3 (2000).
23. B. E. Yoldas, *Ceramic Bull.*, **54**, 289 (1975).
24. C.J. Brinker and G.W. Scherer, "*Sol-Gel Science*", Academic Press, New York (1990).
25. D.-W. Lee, B. Sea, K.-H. Lee, and K.-Y. Lee, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, submitted.
26. S. Kim and G. Gavalas, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **34**, 168 (1995).
27. B. Sea, K. Kusakabe, S. Morooka, M. Watanabe, and S.-S. Kim, *Gas Sep. & Purif.*, **10**, 187 (1996).