

도포-열분해법을 이용한 비대칭 세라믹 분리막 제조

류현욱[†] · 김병훈

전남대학교 신소재공학부

(2002년 10월 12일 접수; 2002년 12월 13일 승인)

Preparation of Asymmetric Ceramic Membrane by Coating-Pyrolysis Process

Hyun Wook Ryu[†] and Byung Hoon Kim

Department of Ceramic Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received October 12, 2002; Accepted December 13, 2002)

초 록

입도가 다른 두 가지 고순도 α - Al_2O_3 분말을 이용하여 slip casting법과 담금코팅(dip coating)법으로 다공질 알루미나 지지체와 중간층을 각각 제조하였으며, 그 위에 분리막인 산화티탄(TiO_2)층을 Ti-naphthenate 용액으로 screen printing한 후 열분해시켜 형성시킴으로써, 3층 구조의 비대칭성 세라믹 분리막을 제조하였다. 알루미나 지지체의 곡강도, 기공율 및 평균 기공크기는 각각 $231 \text{ kg/cm}^2\text{s}$, 30.26%, $0.19 \mu\text{m}$ 였으며, 중간층은 두께가 약 $30 \mu\text{m}$, 평균 기공크기가 $0.063 \mu\text{m}$ 였다. 또한 최상층 TiO_2 분리막은 그 두께가 약 $0.5 \mu\text{m}$ 였으며 평균 약 20 nm 정도의 미세 기공들이 매우 균일하게 형성되어 있었다.

ABSTRACT

The fabrication of a three-layered asymmetric ceramic membrane was performed by slip casting of the porous alumina support and dip coating of the alumina intermediate layer using high purity α - Al_2O_3 powders that have different particle size, followed by screen printing-pyrolysis of the TiO_2 layer as an ultrafiltration membrane using Ti-naphthenate solution. The bending strength, porosity and mean pore size of the alumina support were $231 \text{ kg/cm}^2\text{s}$, 30.26% and $0.19 \mu\text{m}$, respectively. The thickness of the intermediate layer was $30 \mu\text{m}$ and the mean pore size of that was $0.063 \mu\text{m}$. Also, the top layer was $0.5 \mu\text{m}$ thick and micropores with about 20 nm size were formed uniformly.

Key words : TiO_2 membrane, Porous alumina, Ti-naphthenate, Pyrolysis process

1. 서 론

세라믹 다공체는 그 미세구조 중 기공의 크기 및 분포 등의 기하학적 특성에 의해 기체-고체의 분리, 액체-고체의 분리를 목적으로 화학공정, 세균여과, 용융금속 중의 불순물재물의 여과 등에 폭 넓게 이용되고 있다. 특히 다공질 세라믹스는 유기물이나 금속재료에 비해 내열, 내식성이 우수하여 고온, 내식성이 요구되는 분야에 널리 이용되고 있으며, 또한 일상생활과 밀접한 관계를 지니고 있어서 단열재, 흡음재 및 경량벽재 등의 건축재료나 배기가스 정화용 필터 등에 사용되고 있다. 최근에는 세공의 물리 화학적 성질을 정밀하게 제어하여 고 기능성 분야인 화학물질의 분리, 정제, 이온교환, 촉매작용, 화학반응 분야로의 이용이 점차 확대되고 있으며,^{1,2)} 특히 미세여과(microfiltration), 한외여과(ultrafiltration) 및 기체 분

리공정 등에 세라믹 분리막을 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{3,4)} 이러한 연구들 중에서 세라믹 다공체 표면에 극미세 기공을 가진 분리막을 형성시켜 다층형태의 비대칭 분리막을 제조하고, 나아가 분리막의 기계적 특성을 향상시키고 기공특성의 조절을 용이하게 하기 위한 다양한 제조 방법들이 연구되어 왔다.⁵⁻⁷⁾

현재 주로 이용되고 있는 세라믹 막의 제조방법으로는 chemical leaching, solid-state sintering, sol-gel process, CVD 등의 다양한 방법들이 이용되고 있으나, 아주 작은 기공크기와 높은 flux를 얻을 수 있는 작은 두께의 막 제작에는 sol-gel법 등의 용액법에 의한 막의 제조방법이 주로 이용되고 있다.⁸⁻¹¹⁾ 그러나 sol-gel법에 의한 막의 제조 방법은 막의 두께조절이 용이하고 또한 미세구조의 제어가 쉬워 높은 막 분리 효율을 기대할 수 있는 장점이 있으나, 건조 및 열처리 단계에서 미세균열이 발생하기가 쉽고 다공질 지지체의 미세구조에 따라 막 형성의 어려움이 있어 재현성에 대한 문제가 제기되기도 한다.

따라서 본 연구에서는 먼저 다공질 세라믹 지지체 및 중간층을 기계적 특성 및 내열·내식성이 우수한 알루미

[†]Corresponding author : Hyun Wook Ryu

E-mail : ugyber@passmail.to

Tel : +82-62-230-7775 Fax : +82-62-222-5116

나 분말을 이용하여 제조하고, 그 위에 최상층 분리막인 산화티탄(TiO_2) 층을 형성시켜 최근 각광 받고 있는 TiO_2 의 광촉매(photocatalysis) 기능 및 친수성(hydrophilic) 특성의 이용 가능성을 제시하고자 하였다. 특히 TiO_2 층의 제조는, sol-gel법 등의 용액법에서 주로 사용되는 metal-alkoxide에 비해 공기 중의 습도나 온도에 영향을 받지 않아 취급이 용이하고 건조 및 열분해 단계에서 미세균열이 쉽게 발생되지 않는 것으로 알려진 metal-naphthenate계 원료인^{12,13)} titanium-naphthenate 용액을 출발물질로 이용하여 알루미늄 중간층 위에 screen printing한 후 열분해시켜 형성시켰으며, 제조된 다층 복합막의 기공특성 및 미세구조를 조사하였다.

2. 실험방법

제조된 비대칭성 세라믹 분리막은 3층 구조의 복합막 형태로 제조하였으며, 그 제조공정을 Fig. 1에 나타내었다. 그 세부적인 실험공정은 다음과 같다.

2.1. 다공질 알루미늄 지지체의 제조

중간층과 분리막 코팅을 위한 지지체를 제조하기 위하여 평균 입경이 $3.5 \mu\text{m}$ 이고, 순도가 99.4%인 일본 Sumitomo사제 알루미늄 분말을 사용하여 slip casting법으로 지지체를 제조하였다. Slip은 알루미늄 분말과 물을 혼합하

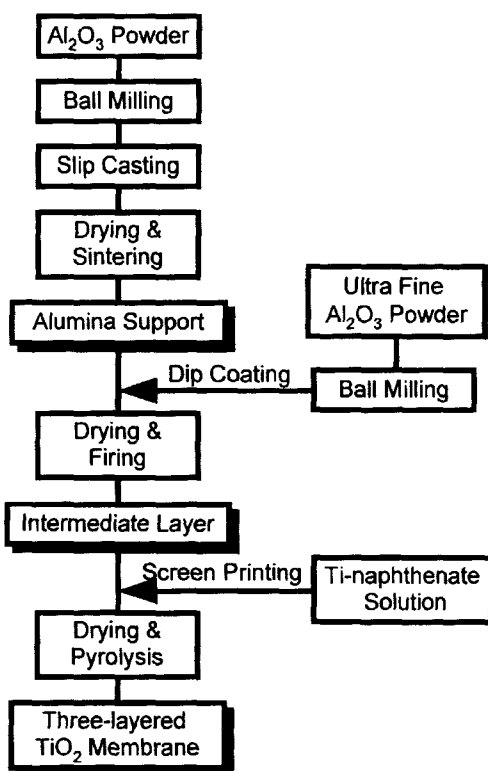


Fig. 1. Fabrication procedures of three-layered TiO_2 membrane.

여 분산제(surfactant)로서 sodium pyrophosphate 수용성 고분자 전해질을 0.3 wt% 첨가하고, 바인더로서 PVA(Poly Vinyl Alcohol; Polymerization Degree: 1500) 5 wt% 수용액을 1 wt% 첨가하여 지르코니아 ball로 24시간 동안 ball milling하여 제조하였으며, 제조된 slip을 석고몰드에 주입하여 두께 2~3 mm 정도의 판(plate) 형태의 성형체를 성형하고 110°C 에서 24시간 건조 후, 분당 5°C 상승속도로 $1200\sim 1500^\circ\text{C}$ 에서 각각 100°C 간격으로 3시간 동안 소결하여 다공질 알루미늄 지지체를 제조하였다.

2.2. 초미분 알루미늄을 이용한 중간층의 제조

중간층 제조를 위한 slip을 제조하기 위해서 알루미늄 지지체 원료분말보다 입자 크기가 훨씬 작은, 평균 입경이 $0.5 \mu\text{m}$ 이고 순도가 99.4%인 일본 Sumitomo사제 초미분 알루미늄 분말을 사용하여, 지지체 제조용 slip 제조방법과 동일한 방법으로 중간층 코팅용 slip을 제조하였다.

제조된 slip은 초음파로 기포를 제거한 후 상온에서 4시간 동안 aging하여 안정화시켜 지지체 위에 담금코팅(dip coating)법으로 코팅하였다. 이 때 다공질 지지체 위에 담금법으로 막을 코팅할 경우, 코팅의 초기단계에서는 모세관력 차이에 의하여 코팅 층의 두께가 급격히 증가하기 때문에 일반적인 담금법으로 코팅 층의 두께를 적절히 제어하기는 쉽지 않다. 따라서 본 연구에서는 지지체의 기공에 의한 모세관력을 상쇄시키기 위하여 지지체를 미리 증류수속에 30분 동안 침적시켜 지지체의 기공속에 물이 채워져 있는 상태에서 slip을 코팅함으로써, 코팅초기에 발생하는 급격한 모세관력 차이를 줄여 코팅 층의 두께를 쉽게 제어할 수 있었으며, 코팅 시 인상속도는 10 cm/min 로 하였다. 코팅된 지지체를 110°C 에서 24시간 동안 건조시켜, 분당 5°C 상승속도로 $1100\sim 1300^\circ\text{C}$ 에서 100°C 간격으로 각각 3시간 동안 열처리하여 중간층을 형성시켰다.

2.3. TiO_2 분리막의 제조

코팅용액은 최근에 상업적으로 널리 쓰이고 있는 Ti-naphthenate (Soekawa Rika Co., Ltd.)를 toluene과 혼합하여 용액의 농도(concentration: 258.4 mg titanium/ml coating solution)를 조절하여 사용하였으며, 코팅 시 막의 부착성과 점성을 향상시키기 위하여 PVA(Poly Vinyl Alcohol; Polymerization Degree: 1500) 5 wt% 수용액을 0.5 wt% 첨가하였다.

일반적으로 매우 미세한 기공크기를 갖는 중간층은 그 미세기공으로 인하여 지지체보다 더 큰 모세관력을 나타내게 되어, 그 위에 코팅 시 코팅용액이 중간층의 미세기공 속으로 쉽게 흡수되기 때문에 코팅용액의 점도는 미세기공 속으로 흡수되지 않을 정도로 높아야 한다. 그러나 점도가 너무 높으면 dip coating법으로 코팅하기가 매

우 어렵고, 또한 코팅 층의 두께도 균일하지 않게 된다. 따라서 본 연구에서는 제조 공정상 경제적이며 재현성이 높고 막의 두께조절과 넓은 면에 코팅하기가 용이하여 주로 후막(thick film) 제조에 많이 이용되는 screen printing 법을 이용하여 코팅하였다. 코팅 된 시편은 150°C에서 10 시간 동안 건조시킨 후, 분당 5°C 상승속도로 750°C에서 30분간 열분해 열처리하여 두께 약 0.5 μm 정도의 균일한 TiO₂층을 형성시켰으며, 이때 열처리 조건은 Hwang^{14,15)} 등의 metal-naphthenate를 이용한 BIT 박막 제조에 관한 연구에서 제시된 최적의 열분해 조건으로 하였다.

2.4. 특성평가

제조된 다공질 지지체 및 분리막의 미세구조는 주사전자현미경(FE-SEM, S4700, Hitachi)을 이용하여 관찰하였으며, 그 기공특성은 질소 흡착법을 이용한 기공측정기(ASAP 2000, Micrometrics)을 이용하여 측정하였다. 이 때 중간층의 기공 특성은 생성된 중간층을 지지체에서 분리시켜 그 특성을 관찰해야만 정확한 data를 얻을 수 있으나, 실제로 중간층과 지지체를 분리시키어 측정 및 분석하기는 어렵기 때문에, 중간층 slip을 slide glass위에 코팅-건조시켜 이를 다시 slide glass에서 분리시켜 얻은 시편을 중간층의 열처리 조건과 동일한 조건으로 열처리 하여 그 기공특성을 간접 측정하였다. 또 제조된 TiO₂ 분리막은 X-선 회절 분석기(XRD, D/Max-2400, Rigaku)를 이용하여 결정성을 확인하였으며, 그 기공특성 역시 형성된 TiO₂층을 중간층에서 분리하여 분석해야 하지만 실험실적으로 분리막만을 분리하기는 불가능하고, 또 중간층과는 달리 Ti-naphthenate 용액을 slide glass에 코팅하여 형성된 TiO₂층도 slide glass로부터 분리할 수 없을 뿐만 아니라 기판의 종류가 달라 다공질 특성이 다르기 때문에, 제조된 TiO₂층의 기공특성은 주사전자현미경으로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 제조된 알루미나 지지체의 특성을 나타내었다. 지지체의 평균 기공크기는 1200°C에서 소결한 경우 0.15 μm에서 소결온도가 증가함에 따라 증가하여 1400°C

Table 1. Pore Properties and Strength of Alumina Support According to the Sintering Temperature

Temp. (°C)	Porosity (%)	Average Pore Diameter (μm)	Bending Strength (kg/cm ²)
1200	39.55	0.15	66
1300	36.82	0.16	193
1400	30.26	0.19	231
1500	20.67	0.14	511

에서 0.19 μm로 최대값을 보이고 1500°C의 경우에는 오히려 0.14 μm로 감소하였다. 이는 소결온도가 증가함에 따라 1500°C에서 치밀화가 진행되었기 때문으로, 곡강도(bending strength)가 소결온도에 따라 증가하여 1500°C에서 511 kg/cm²로 최대값을 보이는 것으로도 확인 할 수 있다. 기공율(porosity) 역시 소결온도가 증가함에 따라 입자간 치밀화가 진행되어 1200°C의 39.55%에서 1500°C의 20.67%로 감소하고 있다. 일반적으로 상업적으로 많이 이용되고 있는 다공질 알루미나 담체의 특성은 기공율이 약 30%, 평균 기공크기는 약 0.1~0.2 μm 그리고 밀도는 약 2.8~3.0 g/cm³ 범위의 것이 주로 사용되고 있다.¹¹⁾ 따라서 본 연구에서는 중간층과 분리막 코팅을 위한 지지체로서, 상업적으로 주로 이용되고 있는 알루미나 담체의 특성과 비슷한 특성을 보이는 1400°C에서 소성한 알루미나 다공체를 사용하였으며, 그 미세구조 및 기공분포 특성을 Fig. 2(a) 및 3(a)에 각각 나타내었다. 그림 상에서 알 수 있듯이 지지체의 미세 조직이 균일하며 기공의 분포도 일정하여 세라믹 분리막을 형성시킬 수 있는 지지체로서 적

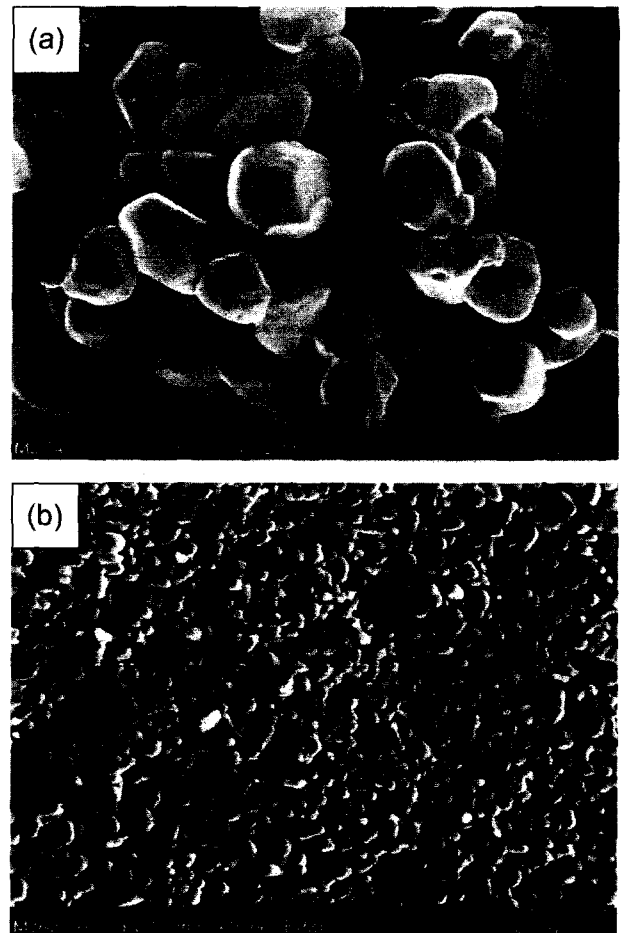


Fig. 2. Microstructures of alumina (a) support and (b) intermediate layer sintered at 1400°C and 1200°C, respectively.

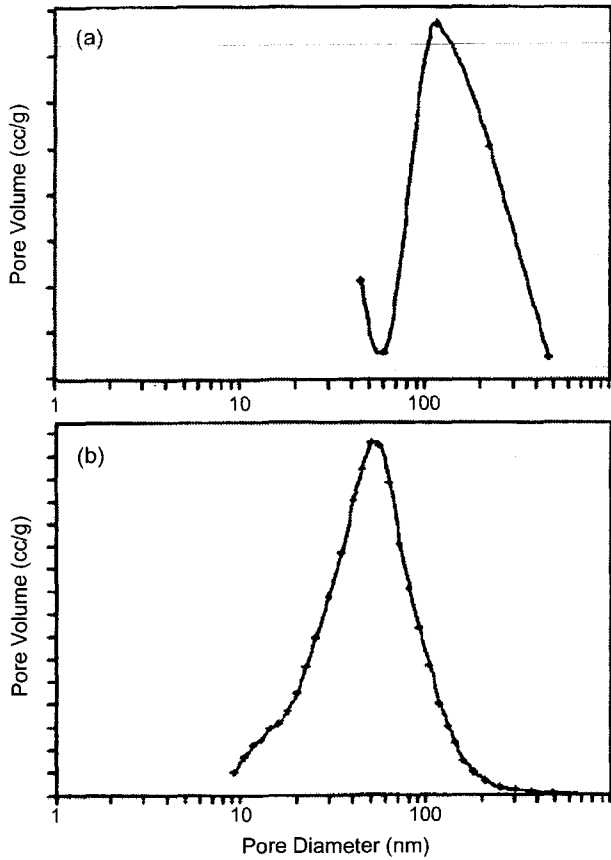


Fig. 3. Pore size distributions for alumina (a) support and (b) intermediate layer.

합하다고 할 수 있다.

알루미나 중간층은 slip이 코팅된 지지체를, 지지체 소성온도인 1400°C 보다 낮은 1100~1300°C에서 100°C 간격으로 3시간 동안 열처리하여 각각 그 기공특성을 측정하였다. 그 결과 열처리 온도가 1100°C, 1200°C, 1300°C로 증가할수록 평균 기공크기가 각각 0.059 μm, 0.063 μm, 0.065 μm으로 조금씩 증가하였으나, 기공분포나 기공크기의 차이에는 큰 변화가 없었다. 그러나 1100°C에서 열처리한 경우는 소결이 충분하지 않아 매우 낮은 강도를 나타내었으며, 1300°C에서 열처리한 경우에는 1200°C에서 열처리한 시편과 그 미세구조나 기공특성이 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 지지체의 미세구조에 미치는 영향을 작게 하기 위하여 중간층의 열처리 온도를 지지체의 열처리 온도보다 가능한 낮은 1200°C로 하였으며, Fig. 2(b) 및 3(b)에 나타낸 미세구조 및 기공분포 특성에서 알 수 있듯이 지지체에 비해 훨씬 미세한 기공들이 매우 균일하게 분포되어 있다.

중간층 위에 형성된 TiO₂ 분리막의 미세구조와 XRD 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)에 나타낸 TiO₂ 분리막의 미세구조를 보면 평균 약 20 nm 이하의 미세 기

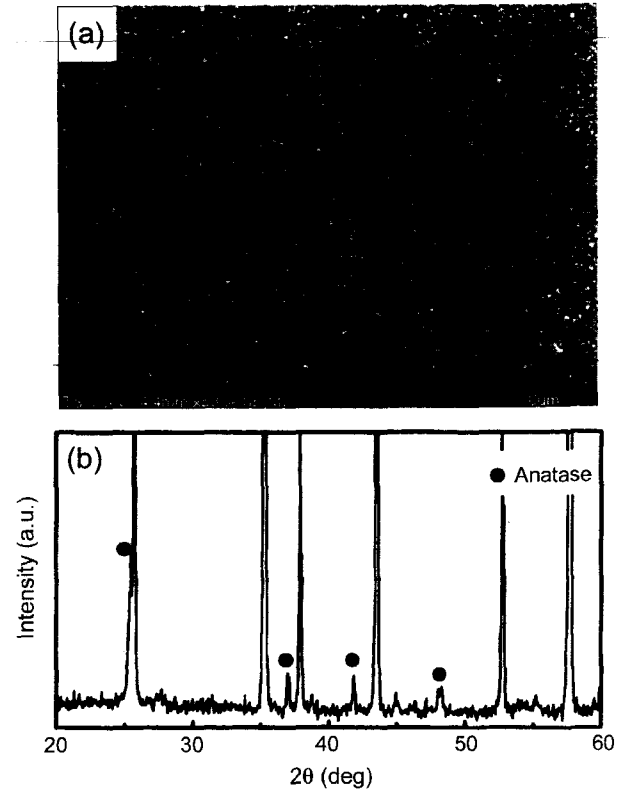


Fig. 4. (a) Microstructure of a top view and (b) XRD pattern of TiO₂ membrane.

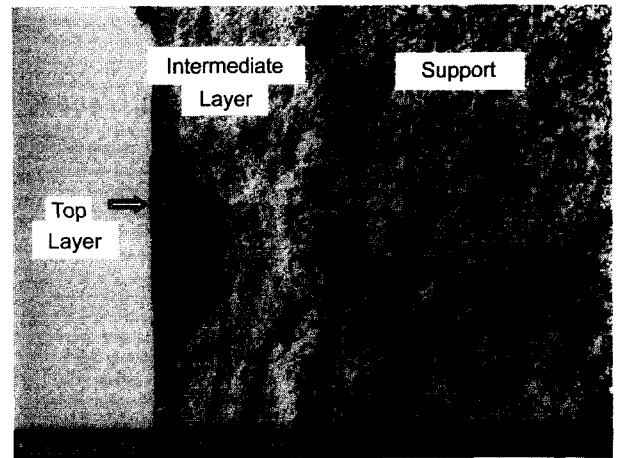


Fig. 5. Cross sectional view of three-layered TiO₂ membrane.

공들이 비교적 균일하게 분포되어 있으며, Fig. 4(b)의 XRD 분석 결과 알루미나 기판의 α-Al₂O₃ 피크 외에 anatase상 피크가 확인되어, anatase상의 TiO₂ 결정이 형성되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 5에 3층 구조로 제조된 TiO₂ 분리막의 단면 사진을 나타내었다. 지지체 위에 형성된 중간층과 중간층 위에 최종 분리막 층이 균일하게 잘 형성되어 있음을 알 수

있으며, 중간층과 분리막의 두께는 각각 약 $30\ \mu\text{m}$, 약 $0.5\ \mu\text{m}$ 정도로 이루어져 있다. 일반적으로 다층 구조의 한외 분리막(ultrafiltration membrane)의 구조는, 지지체가 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 의 기공크기를, 중간층은 $10\sim 100\ \mu\text{m}$ 두께와 $0.05\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 의 기공크기를, 최상층 분리막은 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 의 두께와 $2\sim 50\ \text{nm}$ 의 기공크기를 가지는 것이 적합한 것으로,¹⁾ 본 연구에서 제조된 TiO_2 분리막은 한외 분리공정 등에 응용 가능한 구조를 가지고 있다고 할 수 있다.

4. 결 론

평균 입경이 각각 $3.5\ \mu\text{m}$, $0.5\ \mu\text{m}$ 이고 순도가 99.4%인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분말을 이용하여, slip casting법과 담금코팅(dip coating)법으로 성형 후 1400°C , 1200°C 에서 각각 소결 열처리하여 다공질 알루미늄 지지체와 중간층을 제조하였으며, 그 위에 titanium-naphthenate 용액을 screen printing 후 750°C 에서 열분해 열처리하여 TiO_2 층을 형성시켜, 3층 구조의 복합막 형태인 비대칭성 TiO_2 분리막을 형성시켰다. 제조된 알루미늄 지지체의 곡강도, 기공율 및 평균 기공크기는 각각 $231\ \text{kg}/\text{cm}^2$, 30.26%, $0.19\ \mu\text{m}$ 으로 상업적으로 많이 이용되고 있는 다공질 알루미늄 담체의 특성과 매우 유사하였으며, 중간층은 두께가 약 $30\ \mu\text{m}$, 평균 기공크기가 $0.063\ \mu\text{m}$ 였다. 또한 최상층인 TiO_2 분리막은 그 두께가 약 $0.5\ \mu\text{m}$ 였으며, 평균 약 $20\ \text{nm}$ 정도의 미세 기공 및 anatase상의 미세 결정들이 매우 균일하게 형성되어 있어 한외여과에 적용 가능하며, 특히 TiO_2 의 광촉매 및 친수성 특성이 요구되는 분리공정에 응용이 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. K. K. Chan and A. M. Brownstein, "Ceramic Membranes-Growth Prospects and Opportunities," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70** [4] 703-07 (1991).
2. 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** 527-37 (1992).
3. M. A. Alvin, T. E. Lippert and J. E. Lane, "Assessment of Porous Ceramic Materials for Hot Gas Filtration Application," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70** [9] 1491-98 (1991).
4. J. S. Kim, C. K. Cho and H. K. Ha, "Environmental Pollution Protection Technologies by Ceramic Membrane," *Bull. Kor. Ceram. Soc.*, **10** [3] 231-37 (1995).
5. A. J. Burggraaf and K. Keizer, *Inorganic Membranes*; Chap. II, Edited by R. R. Bhave, Van Nistrand, New York, 1991.
6. J. Luyten, J. Coymans, C. Smolders, S. Vercauteren, E. F. Vansant and R. Leysen, "Shaping of Multilayer Ceramic Membranes by Dip Coating," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** 273-79 (1997).
7. Y. Gu and G. Meng, "A Model for Ceramic Membrane Formation by Dip Coating," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** 1961-66 (1999).
8. S. H. Hyun, M. A. Anderson and S. P. Yoon, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation: I. Coating Characteristics of Nanoparticulate SiO_2 Sols," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29** [6] 496-504 (1992).
9. K. Kato, "Photocatalytic Property of TiO_2 Anchored on Porous Alumina Ceramic Support by the Alkoxide Method," *J. Ceram. Soc. of Jpn.*, **101** [3] 245-49 (1993).
10. J. K. You and E. S. Lee, "A Study on Preparation of Alumina Membranes(I)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30** [7] 589-97 (1993).
11. J. H. Lee, S. C. Choi and K. S. Han, "Microstructural Change of Doped-alumina Membrane," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [10] 1040-47 (1999).
12. A. Kakimi, S. Okamura, Y. Yagi, K. Mori and T. Tsukamoto, "Fabrication of Ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films by Dipping Pyrolysis of Metal Naphthenates and Micropatterns by an Electron Beam," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** [9B] Pt.1 5301-04 (1994).
13. H. W. Ryu and K. S. Hwang, "Atomic Force Microscopy Study of Epitaxial $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films Formed using a Dipping-pyrolysis Process," *J. Kor. Phys. Soc.*, **40** [3] 493-96 (2002).
14. K. S. Hwang, H. M. Lee and B. H. Kim, "Preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Films by Dipping-pyrolysis Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [9] 1002-05 (1998).
15. K. S. Hwang and B. H. Kim, "Preparation of Epitaxial $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films on $\text{MgO}(100)$ Substrates," *Kor. J. Ceram.*, **4** [1] 33-6 (1998).