

## 초음파 분무 열분해법에 의해 합성한 실리카 막의 기체 투과 특성

윤민영·박상진·이동욱·서봉국·이규호<sup>†</sup>

한국화학연구원 분리막다기능소재연구센터  
(2005년 4월 15일 접수, 2005년 6월 17일 채택)

### Gas Permeation Characteristics of Silica Membrane Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis

Min-Young Youn, Sang-Jin Park, Dong-Wook Lee, Bongkuk Sea, and Kew-Ho Lee<sup>†</sup>

Membranes and Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea  
(Received April 15, 2005, Accepted June 17, 2005)

**요약:** 표면 개질한 다공성 금속 지지체에 초음파 분무 열분해법을 이용하여 silica막을 합성하고, 고온 기체 선택 투과 분리 특성을 조사하였다. Tetraethyl orthosilicate (TEOS)를 전구체로 하여 지지체 세공을 통한 감압 진공을 하면서 873 K에서 표면에 defect 없이 균일한 양질의 silica막이 형성되었다. 투과 온도 523 K에서 silica막의 수소/질소 및 수증기/메탄올 분리 계수가 각각 17 및 16 정도의 우수한 선택 투과 성능을 나타냈다. 다공성 금속 지지체의 불균일한 기공에 silica분체 및  $\gamma$ -alumina층을 중간층으로 도입하고, 그 위에 열분해법에 의한 silica를 합성한 결과, Knudsen 확산에 의한 투과 영역의 세공이 완전히 제거되어 높은 수소 및 수증기 선택성을 가지는 복합 막이 형성되었다.

**Abstract:** Silica membranes were prepared on a porous metal sheet by ultrasonic spray pyrolysis method for gas separation at high temperatures. In order to improve the permselectivity, silica was deposited in the sol-gel derived silica/ $\gamma$ -alumina intermediate layer by pyrolysis of tetraethyl orthosilicate (TEOS) at 873 K. The pyrolysis with forced cross flow through the porous wall of the support was very effective in plugging mesopores, Knudsen diffusion regime, that were left unplugged in the membranes. At permeation temperature of 523 K, the silica/alumina composite membrane showed  $H_2/N_2$  and water/methanol selectivity as high as 17 and 16, respectively, by molecular sieve effect.

**Keywords:** silica membrane, pyrolysis, gas permeation, water/methanol separation, alumina coating

### 1. 서론

기체 또는 액체 분리용으로 다양한 종류의 막들이 연구 개발되어 왔으며, 그 중에서도 나노 미세공 구조를 가지는 세라믹 소재의 막은 고온 및 화학 약품에 대한 안정성이 우수하여, 고분자 막을 적용하기 어려운 고온, 고압의 부식성 산화 분위기에 사용할 수 있을 것으로 기대된다. 특히, 세라믹 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 막 등이 있

며, 그 중에서도 고온 기체 분리용 막으로 silica 막이 많이 연구되고 있다.

세라믹 막이 높은 기체 투과 속도와 선택적 분리 계수를 가지기 위해서는, pinhole 또는 defect 없이 깨끗한 표면의 박막이 형성되어야 할뿐만 아니라, 세공의 크기도 정교하게 제어되어야 한다. 이러한 막의 합성 방법으로 sol-gel 공정에 의한 액상법과 기상화학 증착(CVD, chemical vapor deposition) 및 열분해(pyrolysis)에 의한 기상법이 일반적으로 많이 이용되어 왔다.

sol-gel 또는 기상 화학 증착(CVD, chemical vapor deposition)법에 의해 zirconia, titania 및 alumina 막을 합성하였으나, 낮은 선택 투과도로 인해 기체 분리용 막으로는 적당하지 못했다[2-8]. 반면에, silica 막은 고온에서도 비교적 화학적 안정성이 뛰어나 적용 범위가

<sup>†</sup>주저자(e-mail : khlee@kRICT.re.kr)

상대적으로 넓으므로, 세공 제어에 의한 분리 성능 향상이 시도되고 있다. Burggraaf 그룹이 sol-gel법을 이용한 microporous silica막을 합성하여 수소 분리에 적용하였으며[9,10], Brinker 그룹은 진보된 templated sol-gel법을 이용하여 silica막의 micropore를 정교하게 제어함으로써 투과 선택성이 우수한 silica막을 합성하였다[11,12]. 한편, Gavalas 그룹이 CVD법에 의해 수소 선택성이 우수한 비정질 silica막의 합성에 성공한 이후[13], Morooka 그룹은 강제 유동 CVD법에 의해 합성한 silica 막을 물의 열화학적 분해에 의한 수소에너지 생산 공정에 적용하여 그 실용화 가능성을 확인하였다[14]. 이러한 막들은 대부분 alumina 또는 glass 계의 지지체를 사용하여, 분리막 층을 박막화하고 기계적 물성을 보완하였다.

열분해법에 의한 무기막 제조 연구도 다수 보고되었는데, Kang 등은 기체 분리막으로 적용하기 위해 침지 코팅법에 의해 지르코늄이 혼성된 polycarbosilane (PZC)을 알루미늄 지지체 위에 코팅한 후 573~764 K에서 열분해하여 무기 복합막을 제조하였으며, CO<sub>2</sub>의 경우에 N<sub>2</sub>에 대한 분리계수는 4.9의 값을 보였다[15]. Okui 등은 tetramethoxysilane과 phenyltrimethoxysilane의 복합 졸을 다공성 알루미늄에 dip-coating한 후 523 K에서 열분해하여 실리카 막을 제조하였으며, 막 중에 잔류하는 페닐기와와의 상호 작용에 의해 이산화탄소의 투과 선택성이 개선되었다[16]. Kusakabe 등은 다공성 알루미늄 튜브에 polycarbosilane막을 코팅한 후, 공기 중 473 K에서 불용화 처리하고, 질소 분위기 1023~1223 K에서 열분해하여 Si-C-O계의 무기막을 제조하였다[17]. 이 막은 773 K에서 수소 투과도  $6 \times 10^{-9}$  mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa), 질소에 대한 수소 분리 계수 18~63 정도의 성능을 나타냈다. Park 등은 poly(imide siloxane)으로부터 탄소-실리카 복합막을 제조하여 수소, 질소, 산소 및 이산화탄소 혼합 기체 분리막으로 적용한 결과, 사용한 전구체에 따라 상온에서 이산화탄소/질소 분리계수가 30~60 정도의 성능을 보였다[18,19].

한편, 분무 열분해법은 합성원료 용액을 스프레이 또는 초음파에 의해 분무화하여 열분해 반응 영역으로 도입함으로써 지지체에 막을 석출하는 방법이다. 이 방법은 성분의 불균등한 증발이 일어나지 않는 한, 미세구조의 균일한 제어가 가능하다. 초음파 분무 열분해법을 이용하여 실리카 미분체 합성[20]이나 나노 콜

로이드 졸로부터 티타니아 박막[21] 및 유기 금속 전구체로부터 YSZ (yttria stabilized zirconia) 박막 합성[22] 연구 사례는 보고되었으나, 고온 기체 분리용의 분리막 합성 및 적용 연구는 거의 없었다. 따라서, 본 연구에서는 sol-gel 공정보다 간단한 방법으로 우수한 선택 투과성을 가지는 분리막을 합성하기 위해 초음파 분무 열분해법을 이용하여 실리카 막을 합성하고자 하였다. Tetraethyl orthosilicate (TEOS)을 전구체로 하여 다공성 stainless steel 지지체(SUS)에 초음파 분무 열분해 실리카 막을 합성하고, 303~523 K에서 수소, 질소, 수증기 및 메탄올의 선택 투과 특성을 조사하였다. 또한, SUS 지지체의 중간층 개질 방법에 따라 열분해 실리카 막의 고온 기체 투과 특성을 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 다공성 SUS 지지체 및 개질

기체 투과 분리막의 지지체로 다공성 금속 sheet를 사용하였다. Fig. 1은 본 연구에서 사용한 다공성 금속 SUS sheet (Mott Co., US)의 표면을 나타냈으며, sheet의 두께는 0.98 mm이고, 평균 기공 크기는 0.2 μm이다. 직경 25 mm의 다공성 금속 disk를 준비하여 분리막 지지체로 사용하였으며, 고온에서는 graphite O-ring으로 sealing하여 사용하였다. 기체 분리막을 코팅하기에는 금속 지지체의 큰 기공이 넓게 분포하고 있어서, 100~500 nm 크기의 silica 분체 및 v-alumina를 중간층으로 도입하여 지지체 기공을 6~8 nm의 mesopore 크기로 균일하게 표면 개질하였다. Silica 분체 및 v-alumina 전구체 bohemite sol은 soaking-rolling법으로 코팅하여 각각 773~973 K에서 열처리하였다. 다공성 금속 지지체의 표면 개질에 관한 자세한 실험 내용은 이전의 논문에 보고되었다[23-25].

### 2.2. 초음파 분무 열분해 silica 막의 합성

초음파 분무 열분해법에 의한 silica 분리막 제조 장치를 Fig. 2에 나타냈다. 초음파 분무 열분해법은 액체 물질을 초음파 진동기를 이용하여 미세 액적 상태로 만들어 뜨겁게 가열된 다공성 지지체 표면에 분무하여 흡착, 소결시키는 방법으로 분리막을 제작하는 방법이다. 기체 분리층으로 열분해 silica막 제조를 위한 전구체는 TEOS (tetraethyl orthosilicate, Aldrich chemical)를

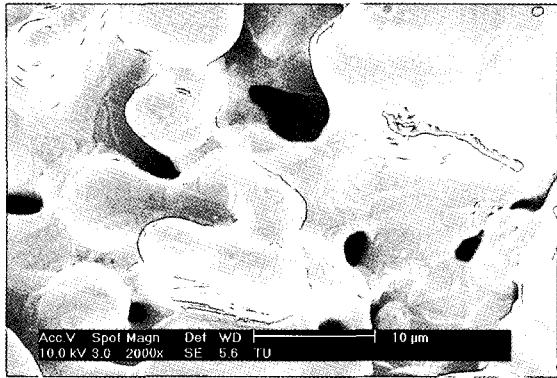


Fig. 1. Top surface of a porous metal support.

사용하였다. TEOS를 초음파 진동기를 이용하여 증기화 한 후 823~923 K로 가열된 다공성 금속 지지체 위에 15~60분 동안 분무시켜 silica 막을 제조하였다. 이때 silica 막과 지지체 간의 흡착 효율을 높이기 위하여 지지체 표면의 반대쪽인 아래쪽은 진공 펌프에 의해 60~560 mmHg로 감압하였다.

2.3. 분리막의 평가

합성한 막의 표면 및 단면은 고분해능 SEM (Scanning Electron Microscope, FE-SEM-EDX, JEOL JSM-840A)을 이용하여 관찰하였다.

합성한 막에 대한 투과실험은 수소, 질소(순도 99.9999% 이상) 단독 기체를 이용하여 303~523 K에서 실시하였다. 또한, 523 K에서 수증기 및 메탄올 2 성분계 혼합물에 대해서도 선택 투과 특성을 조사하였

다. 투과 실험은 가압법으로 진행하였고 각 성분의 공급측과 투과측의 분압차는 5 psi로 하였으며, 기체의 투과측은 대기압을 유지하였다. 투과측의 기체 농도는 TCD-detector가 장착된 gas chromatography (GC-14B, Shimadzu)를 이용하여 분석하였으며, column은 molecular sieve (MS-5A, 3 m), oven detector 온도 373 K, detector bridge current는 50 mA로 하였다. 막을 투과하는 기체 *i*성분의 투과 속도(Permeance),  $F_i$  [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ]는 다음과 같이 정의한다.

$$F_i = Q_i/[A(P_{i,i}-P_{p,i})] = J_i/\Delta P_i \quad (1)$$

여기서  $Q_i$ 는 *i*성분의 투과량[ $\text{mol}/\text{s}$ ],  $A$ 는 투과막의 면적[ $\text{m}^2$ ],  $P_{i,i}$ ,  $P_{p,i}$ 는 공급측과 투과측에서의 *i*성분의 분압[Pa]을 나타낸다. 그리고,  $J_i$ 는 *i*성분의 투과 flux [ $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ]를,  $\Delta P_i$ 는 *i*성분의 평균 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

Fig. 3은 silica 분체 및 alumina로 표면 개질한 다공성 금속 지지체에 (a) 823 K, (b) 873 K, (c) 923 K에서 합성한 silica 막의 표면 morphology를 나타낸다. 일반적으로 열분해법으로 형성된 막의 morphology는 막

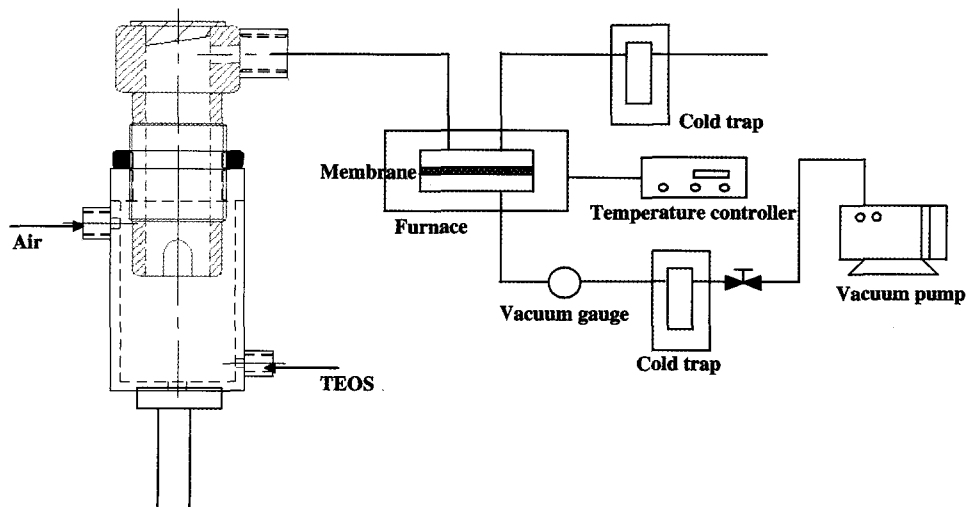
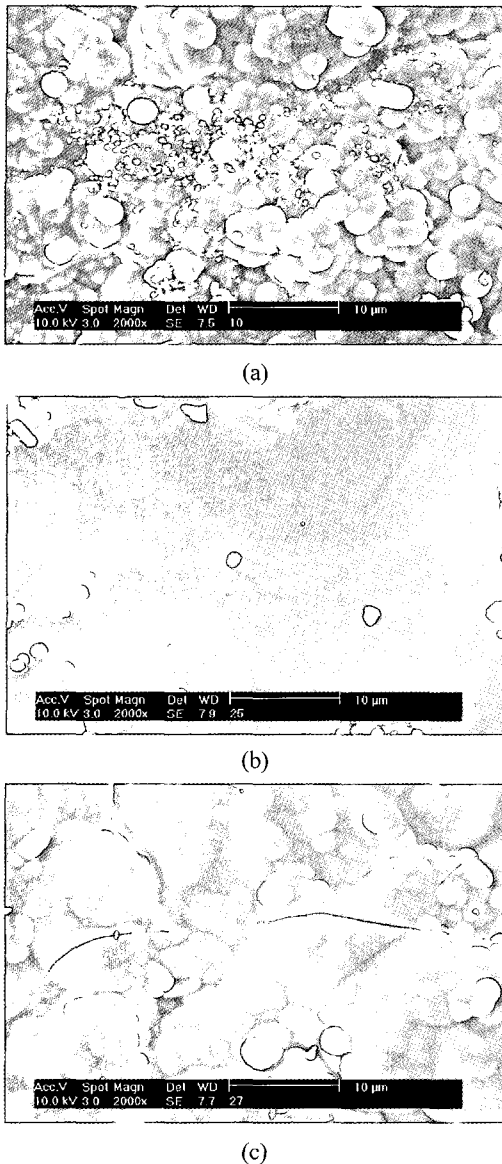


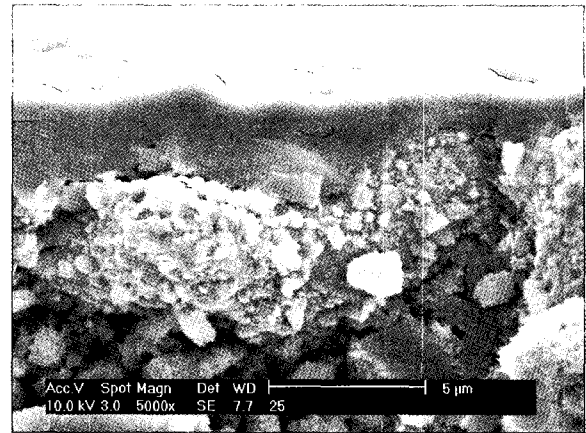
Fig. 2. Experimental apparatus for membrane preparation by ultrasonic spray pyrolysis of TEOS.



**Fig. 3.** Top surface of silica membrane formed on porous metal support by ultrasonic spray pyrolysis at (a) 823 K, (b) 873 K, and (c) 923 K.

의 합성 온도에 크게 영향을 받는다. Fig. 3에 나타난 것과 같이 온도가 너무 낮으면 미분체(fine particle) 형태로 막이 형성되고(a), 온도가 너무 높으면 두꺼운 막(bulky film)이 형성되어 표면에 crack이 생성되므로(c), 본 연구에서 표면에 pinhole 또는 defect 없이 균일하게 양질의 silica 막이 합성 가능한 온도는 873 K(b)로 최적화하였다.

Fig. 4는 100 nm silica 분체 및  $\gamma$ -alumina 코팅으로 표면 개질한 다공성 금속 지지체에 873 K에서 분무



**Fig. 4.** Fractured section of silica membrane formed on porous metal support by ultrasonic spray pyrolysis at 873 K.

열분해법에 의해 silica 코팅 복합막의 단면을 나타내었다. silica 분체 및  $\gamma$ -alumina 중간층 위의 열분해 silica 최상층은 약 1~2  $\mu\text{m}$  정도의 두께로 그 아래층보다 더 치밀하게 코팅되어 있는 것으로 나타났다. 이것은 진공 감압을 동반하는 분무 열분해법에 의해 silica가 지지체 세공내에 석출됨으로서, 최상의 분리층이 두꺼워져 투과도가 저하되는 것을 막고, mesopore를 효과적으로 축소 제거하는데 효과가 있는 것으로 사료된다.

### 3.2. 분리막의 기체 선택 투과 특성

Fig. 5 및 6에는 표면 개질한 지지체에 분무 열분해법에 의해 초기 진공도 700 mmHg에서 합성한 silica 막의 합성 시간에 따른 303~523 K에서의 수소, 질소 투과도 및 수소/질소 분리계수를 각각 비교하였다. 지지체의 1차 개질은 SUS 위에 100 nm silica powder를 얇게 펴고 400 kg/cm<sup>2</sup>의 힘으로 압연한 후 923 K에서 소성시켰고 이를 1회 더 반복한 후, 2차 개질은  $\gamma$ -alumina를 soaking-rolling법으로 코팅한 후 923 K에서 1시간 소결시켰으며 이를 2회 더 반복하였다. Fig. 5 및 6에 나타난 것과 같이 열분해 silica 막의 합성 시간이 증가할수록 silica가 보다 치밀하게 형성되어 질소 및 수소의 투과 속도가 감소하고 있으며, 수소/질소 분리 계수는 증가하는 경향을 나타내고 있다. 합성 시간 15분의 막에서는 수소/질소 분리계수가 3.3~3.6 정도였으나, 30분간 합성한 막은 앞의 막과 수소 투과도는 비슷하게 유지하면서 질소 투과도가 감소하여 4.0 이상의 분리 계수로 Knudsen 확산에 의한 분리계수

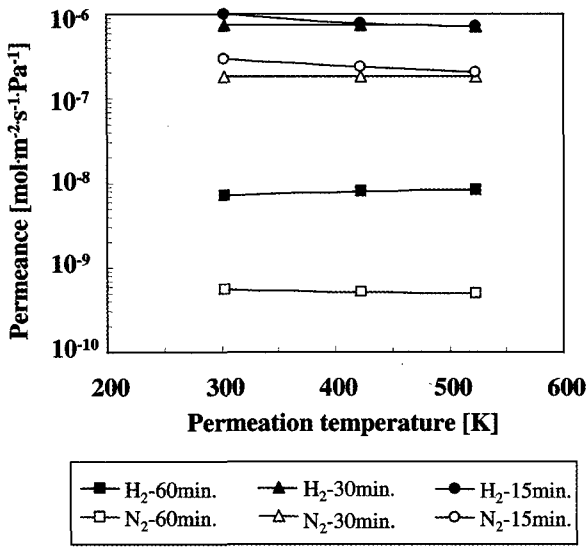


Fig. 5. H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> permeance of silica membranes prepared by ultrasonic spray pyrolysis.

([N<sub>2</sub>분자량/H<sub>2</sub>분자량]<sup>0.5</sup>=3.74)를 약간 상회하였다. 기체 투과도는 투과 온도에 따라 감소하는 전형적인 Knudsen 확산 영역의 기체 분리 기구를 나타내어, 분리 층으로서의 역할이 가능한 기공이 형성되었음을 알 수 있다. 다공성 지지체에 제조된 복합막의 경우, 박막으로 형성된 분리층의 미세공 구조를 직접적으로 분석하기는 어렵지만  $\gamma$ -alumina 중간층의 공경과 분리층의 기체 선택 투과 특성으로 볼 때 약 2~6 nm 범위의 공경을 가지는 실리카 박막이 형성된 것으로 판단된다. 한편, 열분해 막 합성 시간을 60분으로 증가시키면, 수소 투과도가 10<sup>-9</sup> mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa) 수준으로 크게 감소하였고 기체 선택 투과 특성도 수소 투과도가 온도에 따라 증가하는 활성화 확산(activated diffusion) 경향을 보이기 시작하여, 523 K에서 질소에 대한 수소의 분리 계수가 17 정도까지 도달하였다. 열분해 막 합성 시간이 증가함에 따라 생성되는 실리카가 지지체 및 중간층의 mesopore 공경을 micropore 수준의 크기로 차츰 줄이면서 기체 선택 투과 기구(mechanism)도 Knudsen 확산에서 활성화 확산이 주로 지배하는 영역으로 바뀌었다. 열분해 합성 시간을 계속해서 더 증가시키면 분리 계수는 높아지겠지만 막의 세공 구조가 더욱 치밀해지고 두꺼워지면서 투과도가 급격히 감소하여 이는 실제 분리막의 적용성 면에서 바람직하지 못할 것으로 판단된다.

고온 탈수 막 반응기로서의 적용 가능성을 조사하기 위해, 초음파 분무 열분해법에 의해 합성한 silica 막을

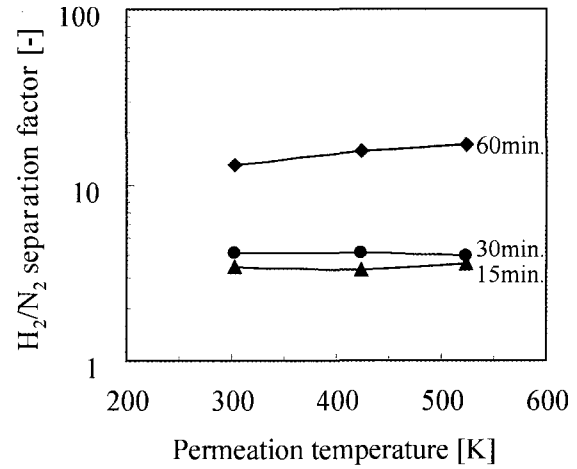


Fig. 6. H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation factor of silica membranes prepared by ultrasonic spray pyrolysis.

이용하여 523 K에서 수증기와 메탄올에 대한 선택 투과 특성을 조사하였다. 열분해 분무 시간 15분, 30분 및 60분의 조건에서 합성한 막에 대해서 순수한 물, 메탄올의 투과도 및 분리계수를 Table 1에 나타내었다. 15분 및 30분 동안 silica층을 형성시킨 막은 수증기가 메탄올에 비해 1.5~1.9배 더 빨리 투과하였으며, 60분 동안 열분해 합성한 막은 메탄올에 대한 수증기의 분리계수가 16 이상까지 증가하여 우수한 수증기 선택 투과 성능을 보였다. 수소 및 질소를 포함한 각 성분에 대한 투과 속도는 수소, 수증기, 질소, 메탄올의 순으로 투과하는 경향을 보였다. 이러한 선택 투과 특성 결과로부터 60분 동안 초음파 분무 열분해 합성한 silica막은 분자 크기에 따라 선택적으로 기체를 투과하는 나노 미세공 분자체(molecular sieve) 특성을 가지면서, 수증기와 메탄올의 투과 분리에는 표면 확산 및 모세관 응축(capillary condensation) 현상도 기여하는 것으로 사료된다[26].

열분해 합성 조건에 따른 수증기 선택 투과 특성을 조사하기 위하여 진공도 및 합성 시간을 60~560 mmHg 및 20~60분으로 각각 변화시키면서 silica막을 합성한 후, 수증기 및 메탄올 투과 특성을 조사하여 Table 2에 정리하였다. Table 2에서 나타낸 바와 같이 열분해법으로 제작한 시간이 늘어날수록 투과도가 작아지고 분리계수는 증가하는 것으로 나타났다. 하지만 진공도가 60 mmHg에서 40분 동안 제작한 막은 이러한 경향에서 벗어나는 것으로 보인다. 이 경우, 메탄올의 투과도가 크게 증가하면서 분리 계수가 감소한 것

**Table 1.** Water and Methanol Permeance of Pyrolysis Membranes

membranes	water permeance (mol/m <sup>2</sup> · s · Pa)	MeOH permeance (mol/m <sup>2</sup> · s · Pa)	Selectivity (H <sub>2</sub> O/MeOH)
pyrolysis (15 min)/ $\gamma$ -alumin/silica/SUS	2.79×10 <sup>-7</sup>	1.77×10 <sup>-7</sup>	1.58
pyrolysis (30 min)/ $\gamma$ -alumin/silica/SUS	2.21×10 <sup>-7</sup>	1.18×10 <sup>-7</sup>	1.87
pyrolysis (60 min)/ $\gamma$ -alumin/silica/SUS	2.54×10 <sup>-9</sup>	1.56×10 <sup>-10</sup>	16.3

**Table 2.** Permeance and Selectivity According to Conditions of Pyrolysis

진공 mmHg \ pyrolysis time		20 min		40 min		60 min	
		permeance (mol/m <sup>2</sup> · s · Pa)	selectivity	permeance (mol/m <sup>2</sup> · s · Pa)	selectivity	permeance (mol/m <sup>2</sup> · s · Pa)	selectivity
60	H <sub>2</sub> O	1.25×10 <sup>-8</sup>	5.2	5.37×10 <sup>-9</sup>	24.2	5.81×10 <sup>-9</sup>	6.0
	MeOH	2.41×10 <sup>-9</sup>		1.36×10 <sup>-10</sup>		9.64×10 <sup>-10</sup>	
310	H <sub>2</sub> O	6.78×10 <sup>-9</sup>	4.2	7.67×10 <sup>-9</sup>	4.7	3.88×10 <sup>-9</sup>	6.4
	MeOH	1.62×10 <sup>-9</sup>		1.63×10 <sup>-9</sup>		6.04×10 <sup>-10</sup>	
560	H <sub>2</sub> O	7.97×10 <sup>-9</sup>	4.1	9.36×10 <sup>-9</sup>	8.4	9.03×10 <sup>-9</sup>	10.8
	MeOH	1.92×10 <sup>-9</sup>		1.12×10 <sup>-9</sup>		8.35×10 <sup>-10</sup>	

으로 볼때, 높은 진공도에서 장시간 막을 합성하면서 분리막 층에 pinhole 또는 defect가 생성된 것으로 생각된다. 따라서, 적절한 진공도 및 합성 시간으로 조건을 최적화할 필요가 있다. 진공도 60 mmHg에서 40분 동안 제막한 silica 막의 경우 메탄올에 대한 수증기 분리 계수가 24를 상회하는 우수한 수증기 선택 투과 특성을 나타냈다. 수증기와 메탄올 혼합물은 그 열역학적 특성 때문에 분리하기가 매우 어렵고[27] 더욱이 523 K의 고온에서 수증기/메탄올 혼합물 분리막에 관한 연구가 상당히 드물지만, Piera[28] 등은 친수성 zeolite 막을 이용하여 523 K에서 수증기 투과도 2.8~10<sup>-7</sup> mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa), 수증기/메탄올 분리계수 2.8 정도의 성능을 보고하였다. 본 연구에서 560 mmHg에서 60분 동안 초음파 분무 열분해법으로 합성한 silica 막이 수증기 투과도 및 선택성 면에서 각각 9.03×10<sup>-9</sup> mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa) 및 10.8의 성능을 나타내어 적절할 것으로 생각된다.

다공성 금속 지지체의 표면 개질 및 중간 층 코팅에 따른 수증기, 메탄올 선택 투과 분리 특성을 조사하였다. 지지체 표면 개질 실험은 크게 100 nm silica powder를 이용하여 1차 개질한 것(A)과  $\gamma$ -alumina를 이용하여 1차 개질한 것(B)으로 나누었으며, 각각의 경우 2차 중간층 도입은  $\gamma$ -alumina를 soaking-rolling을

통해 1회에서 3회 까지 코팅 횟수를 변화시켰다. 100 nm silica powder를 이용한 1차 개질은 막(A)의 뒤쪽에 vacuum을 걸어주고 그 위에 silica powder를 펴 바른 후 923 K에서 2시간 소성시키는 방법으로 수행하였다.  $\gamma$ -alumina를 이용하여 1차 개질한 막(B)은 boehmite sol에 초음파 세척한 SUS를 24시간 넣어 두었다가 실온에서 24시간 건조시키고 마찬가지로 923 K에서 소성시켰다. 이렇게 1차 개질이 끝난 막들은 다시  $\gamma$ -alumina를 이용하여 2차 중간층 도입은 soaking-rolling법으로 수행하였으며 1회에서 3회까지 수행한 막들을 만들었다. 마지막으로 top layer의 형성은 560 mmHg에서 60분간 열분해법으로 silica막을 형성시켰다. Table 3은 지지체의 개질의 방법에 따라 permeance와 selectivity의 변화를 나타내었다. A와 B의 경우 모두  $\gamma$ -alumina의 코팅 횟수를 늘려감에 따라 점차 투과도가 감소하고 분리계수는 높아지는 경향을 보이고 있다. 기존의 방법으로 개질하고 코팅한 막의 경우 수증기와 메탄올의 투과도는 각각 9.03×10<sup>-9</sup>, 8.35×10<sup>-10</sup> mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa)이었고 분리계수는 10.8이었다. 이 수치를 B의 3번  $\gamma$ -alumina를 코팅한 막과 비교하여 보면 거의 비슷함을 알 수 있다. 그리고 수증기/메탄올 분리계수가 5가 넘는 경우 수증기의 투과도는 그다지 큰 차이가 나지 않는 것을 알 수 있었다. 따라서 지지

**Table 3.** Permeance and Selectivity According to Support Modification

membranes	No. of coated $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1		2		3	
		permeance (mol/m <sup>2</sup> · s · Pa)	selectivity	permeance (mol/m <sup>2</sup> · s · Pa)	selectivity	permeance (mol/m <sup>2</sup> · s · Pa)	selectivity
A	H <sub>2</sub> O	9.94×10 <sup>-9</sup>	4.7	1.24×10 <sup>-8</sup>	5.5	7.85×10 <sup>-9</sup>	6.0
	MeOH	2.12×10 <sup>-9</sup>		2.24×10 <sup>-9</sup>		1.32×10 <sup>-9</sup>	
B	H <sub>2</sub> O	1.69×10 <sup>-8</sup>	4.4	1.23×10 <sup>-8</sup>	6.1	6.80×10 <sup>-9</sup>	10.8
	MeOH	3.84×10 <sup>-9</sup>		2.00×10 <sup>-9</sup>		6.31×10 <sup>-10</sup>	

A: SiO<sub>2</sub> pyrolysis (560 mmHg, 1 h)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1, 2, 3)/100 nm SiO<sub>2</sub>  
 B: SiO<sub>2</sub> pyrolysis (560 mmHg, 1 h)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1, 2, 3)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (24 h)

체 개질을 어느 정도 수준까지 해주고 난 후에는 분무 열분해 조건을 맞추어서 개질에서 잘못된 부분을 극복할 수 있다고 생각된다.

본 연구에서 중간층으로 사용된 silica-alumina 층의 세공 제어가 분리 선택성을 지니는 최상층의 막을 형성하는데 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다. 하지만, 막의 실용화를 위해서는 수증기 투과 속도의 향상이 필요하며, 이에 대한 연구가 더 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

100 nm 크기의 silica 분체 및  $\gamma$ -alumina로 표면 개질한 다공성 금속 지지체에 감압 진공을 하면서 873 K에서 60분간 tetraethyl orthosilicate (TEOS)의 초음파 분무 열분해에 의해 표면에 defect 없이 균일한 양질의 silica막을 성공적으로 합성하였다. 이 열분해 silica막은 투과 온도 523 K에서 수소/질소 및 수증기/메탄올 분리 계수가 각각 17 및 16 정도에 달하는 우수한 선택 투과 성능을 나타냈다. 다공성 금속 지지체의 불균일한 기공에 silica 분체 및  $\gamma$ -alumina층을 soaking-rolling법에 의해 중간층으로 도입하고, 그 위에 열분해법에 의한 silica를 합성한 결과, Knudsen 확산에 의한 투과 영역의 세공이 완전히 제거되어 높은 수소 및 수증기 선택성을 가지는 복합 막이 형성되었다.

감 사

본 연구는 과학기술부 이산화탄소 저감·처리기술 프론티어 사업 및 산업자원부 청정생산기술개발사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. G. Marcano and T. Tsotsis, "Catalytic Membranes and Membrane Reactors", pp. 15-80, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2002).
2. H. Ohya, T. Onodera, M. Aihara, and Y. Negishi, "Characteristics of a zirconia composite membrane fabricated by a laser firing method", *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, "High flux zirconia composite membrane for hydrogen separation at elevated temperature", *J. Membrane Sci.*, **170**, 113 (2000).
4. Q. Xu and M. A. Anderson, "Sol-gel route to synthesis of microporous ceramic membranes: preparation and characterization of microporous TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> xerogels", *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1939 (1994).
5. Y. S. Lin and A. J. Burggraaf, "Preparation and characterization of high-temperature thermally stable alumina composite membrane", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 219 (1991).
6. C. C. Yu and L. C. Klein, "Characterization of supported alumina membranes formed by an *in situ* sol-gel method", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 3149 (1995).
7. H. Y. Ha, J. S. Lee, S. W. Nam, I. W. Kim, and S.-A. Hong, "Alumina composite membranes prepared by MOCVD", *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 1023 (1997).

8. L.-Q. Wu, P. Huang, N. Xu, and J. Shi, "Effects of sol properties and calcination on the performance of titania tubular membranes", *J. Membrane Sci.*, **173**, 263 (2000).
9. R. S. A. de Lange, J. H. A. Hekking, K. Keizer, and A. J. Burggraaf, "Formation and characterization of supported microporous ceramic membranes prepared by sol-gel modification techniques", *J. Membrane Sci.*, **99**, 57 (1995).
10. R. S. A. de Lange, K. Keizer, and A. J. Burggraaf, "Analysis and theory of gas transport in microporous sol-gel derived ceramic membranes", *J. Membrane Sci.*, **104**, 81 (1995).
11. N. K. Raman and C. J. Brinker, "Organic Template Approach to Molecular Sieving Silica Membranes", *J. Membrane Sci.*, **105**, 273 (1995).
12. C.-Y. Tsai, S.-Y. Tam, Y. Lu, and C. J. Brinker, "Dual-layer Asymmetric Microporous Silica Membranes", *J. Membrane Sci.*, **169**, 255 (2000).
13. G. R. Gavalas, C. E. Megiris, and S. W. Nam, "Deposition of H<sub>2</sub>-Permselective SiO<sub>2</sub> Films", *Chemical Eng. Sci.*, **44**, 1829 (1989).
14. B. Sea, K. Kusakabe, and S. Morooka, "Hydrogen recovery from a H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-HBr mixture utilizing silica-based membranes at elevated temperatures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2509 (1998).
15. P.-H. Kang, K.-H. Lee, and H.-S. Yang, "Study on the Preparation of Inorganic Composite Membrane and Characteristics of Gas Separation of Zirconium Modified Polycarbosilane via Pyrolysis", *J. Korean Industrial and Engineering Chemistry*, **10**(8), 1099 (1999).
16. T. Okui, Y. Saito, T. Okubo, and M. Sadakata, "Gas permeation of porous organic/inorganic hybrid membranes", *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **5**, 127 (1996).
17. K. Kusakabe, Z. Li, H. Maeda, and S. Morooka, "Preparation of supported composite membrane by pyrolysis of polycarbosilane for gas separation at high temperature", *J. Membrane Sci.*, **103**, 175 (1995).
18. H. B. Park and Y. M. Lee, "Pyrolytic carbon-silica membrane: a promising membrane materials for improved gas separation", *J. Membrane Sci.*, **213**, 263 (2003).
19. H. B. Park, C. H. Jung, Y. K. Kim, S. Y. Nam, S. Y. Lee, and Y. M. Lee, "Pyrolytic carbon membranes containing silica derived from poly (imide siloxane): the effect of siloxane chain length on gas transport behavior and a study on the separation of mixed gases", *J. Membrane Sci.*, **235**, 87 (2004).
20. K. D. Kim, K. Y. Choi, and J. W. Yang, "Formation of spherical hollow silica particles from sodium silicate solution by ultrasonic spray pyrolysis method", *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **254**, 193 (2005).
21. M. D. Blesic, Z. V. Saponjic, J. M. Nedeljkovic, and D. P. Uskokovic, "TiO<sub>2</sub> films prepared by ultrasonic spray pyrolysis of nanosize precursor", *Materials Letters*, **54**, 298 (2002).
22. Y. Matsuzaki, M. Hishinuma, and I. Yasuda, "Growth of yttria stabilized zirconia thin films by metallo-organic, ultrasonic spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, **340**, 72 (1999).
23. B. Sea, D.-W. Lee, and K.-H. Lee, "Preparation of silica/alumina composite membrane by chemical vapor deposition and sol-gel method", *Membrane J.*, **11**, 124 (2001).
24. K.-H. Lee, B. Sea, M.-Y. Youn, Y.-G. Lee, and D.-W. Lee, "Preparation of a water selective ceramic membrane on a porous stainless steel support and its application to dehydration membrane reactor", *Korean Membrane J.*, **6**, 10 (2004).
25. D.-W. Lee, S.-E. Nam, B. Sea, S.-K. Ihm, and K.-H. Lee, "Synthesis of silica membranes on a porous stainless steel by sol-gel method and effects of preparation conditions on their permselectivity", *Bull. Korean Chemical Soc.*, **25**, 1371 (2004).
26. K.-H. Lee and S.-T. Hwang, "The transport of condensable vapors through a microporous vycor glass membrane", *J. Colloid and Interface Sci.*, **110**, 544 (1986).



27. R. W. Gemert and F. P. Cuperus, "Newly developed ceramic membranes for dehydration and separation of organic mixture by pervaporation", *J. Membrane Sci.*, **105**, 287 (1995).
28. E. Piera, M. A. Salomon, J. Coronas, M. Menendez, and J. Santamaria, "Synthesis, characterization and separation properties of a composite mordenite/ZSM-5/chabazite hydrophilic membrane", *J. Membrane Sci.*, **149**, 99 (1998).