

## Fabrication of $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ Membrane and Evaluation on the Mechanical Properties Before and After $\text{CO}_2$ Separation

Sang Hyun Park, Shiwoo Lee,\* Ji Haeng Yu,\* Sang Kuk Woo,\* and Kee Sung Lee<sup>†</sup>

School of Mechanical and Automotive Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea  
\*Energy Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea  
(Received October 23, 2006; Accepted November 7, 2006)

### $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 분리막의 제조와 이산화탄소 선택투과 전후의 기계적 특성 평가

박상현 · 이시우\* · 유지행\* · 우상국\* · 이기성<sup>†</sup>

국민대학교 기계자동차공학부 기계설계전공

\*한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터

(2006년 10월 23일 접수; 2006년 11월 7일 승인)

#### ABSTRACT

In this study, we investigated  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  membrane as a candidate material for high-temperature  $\text{CO}_2$  separation and evaluated mechanical property.  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  powder was synthesized by solid state reaction of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{ZrO}_2$ . Then we fabricated  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  tape using tape casting method. Dense  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  membrane prepared by sintering at  $1600^\circ\text{C}$  for 2 h after pressing  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  tape using lamination machine. Mechanical properties before and after  $\text{CO}_2$  absorption of fabricated  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  membrane such as Hertzian indentation, Vickers hardness and 3-point bending testing were evaluated.

**Key words :**  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , Tape casting,  $\text{CO}_2$  membrane, Hertzian indentation, Lamination

#### 1. 서 론

$\text{CO}_2$ (이산화탄소),  $\text{CH}_4$ (메탄),  $\text{N}_2\text{O}$ (아산화질소), HFCs(수소불화탄소), PFCs(과불화탄소),  $\text{SF}_6$ (육불화황) 등 지구 온난화를 유발하는 온난화가스의 배출량은 인류가 산업 사회를 맞이한 시점부터 지속적으로 증가해 왔으며 앞으로도 증가할 추세이다. 인류의 지속적인 발전을 위해서 온난화가스 배출의 규제가 국제적 측면에서 다뤄져야 할 사안이 되었다. 배출된 온난화가스의 처리에 대한 방안으로 혼합물을 분리하는 기술에 대한 연구가 활발히 진행되어지고 있다.

혼합물 분리를 위하여 사용될 수 있는 기술로서는 증류(distillation), 흡수(absorption), 흡착(adsorption), 추출(extraction), 심냉(cryogenic) 및 막(membrane) 분리공정 등이 있다. 선택투과성 막(permeable membrane)을 이용한 혼합물의 막 분리공정은 상기와 같은 종래의 분리공정 등에 비해 에너지 소모가 적고 분리공정이 단순한 반면에 높은 분리효율을 얻을 수 있다. 또한 막 분리공정은 사용범위가 광범위해서 용수 및 폐수처리와 의료 및 제약분

야, 식품분야, 각종 가스를 회수하는 산업 등에서 응용되어지고 있다.<sup>1-4)</sup> 막을 이용한 분리공정은 크게 무기질 막과 유기질 막으로 나뉘는데 이중 무기질 막은 유기질 막에 비하여 열적 안정성이 우수하여 높은 작동 온도에서 사용되어질 수 있으며 산화 및 부식 등과 같은 화학적 분위기에서도 우수한 특성을 나타내므로 다양한 환경에서 사용 되어질 수 있는 장점을 지니고 있다.<sup>5)</sup> 그러나 현재 일부 실용화되고 있는 분리막은 열적, 기계적, 화학 및 생물학적 안정성이 낮고 세척이나 열처리에 의한 재생성이 용이하지 않은 유기질 막에 한해서 사용되어지고 있다. 최근 이러한 유기질 막의 단점을 극복하기 위해 다방면에서 연구가 진행되어지고 있으며, 이중 모든 산업에서 효율적으로 장시간 사용되어 질 수 있는 분리막으로 주목받고 있는 무기질 분리막의 개발에 대한 연구가 활발히 진행되어지고 있는 실정이다.

본 연구에서는 고온의 환경에서 이산화탄소 가스를 분리하는데 우수하다고 알려진 Lithium계 세라믹스를 이용하여  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  분리막을 제조하였다.<sup>6-10)</sup> 이때, 제조 방법으로 tape casting법을 이용하였다.<sup>11,12)</sup> 제조된 분리막을 평가하기 위해 고온의 이산화탄소 분위기에서 흡·탈착 실험을 행하였으며, 흡·탈착 전후의 시험편에 경도가 높은 텅스텐 카바이드(tungsten carbide, WC)의 구형 압입자를 이용하여 시험편 표면에 손상을 유도함으로써 평가하는

<sup>†</sup>Corresponding author : Kee Sung Lee  
E-mail : keeslee@kookmin.ac.kr  
Tel : +82-2-910-4834 Fax : +82-2-910-4839

Hertzian indentation법을 사용하여 접촉강도를 평가하였으며,<sup>13,14)</sup> 시험편의 상부에는 압축응력이 작용하게 하고 하부에는 인장응력이 걸리게 한 상태에서 시험편이 파단 될 때까지 지속적으로 하중을 인가함으로써 파손을 유도하였으며, 이때 파손된 하중을 측정하여 3점 굽힘 강도를 평가하였다.<sup>15)</sup> 또한, 비커스 경도기의 다이아몬드 상사형의 압입자를 시험편의 표면에 압입하여 손상영역의 size와 crack의 길이를 측정함으로써 가장 기본이 되는 재료의 경도 및 파괴인성에 대한 평가를 실시하였고,<sup>16)</sup> 분리막/접착제/폴리카보네이트의 trilayer 시험편을 제조한 후 Hertzian indentation으로 접촉강도를 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. Tape Casting 공정을 이용한 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 분리막 제조

Lithium의 전구물질로써 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(Aldrich)와 금속산화물인 8 mol%-YSZ(Tosoh)를 혼합하여 고온에서 하소시킴으로써 이산화탄소를 분리하는데 사용하기 위한 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 분리막의 소재분말을 제조하였다. 이때, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 8 mol%-YSZ의 몰비가 1:1이 되도록 칭량한 후, ZrO<sub>2</sub> ball을 이용하여 24시간 동안 습식 볼밀을 행하고 건조 및 sieving을 거쳐 분말을 혼합하였으며 혼합된 분말을 알루미늄 도가니에 넣고 800~900°C의 온도에서 열처리하여 소재 분말을 합성하였다. Fig. 1은 소재 분말을 만들기 위한 기본 공정도를 나타낸다.

고상반응에 의해 합성된 분말의 결정상을 평가하기 위하여 X-선 회절 분석기(Rigaku Co., Rint 2000 Ultima<sup>+</sup>, Japan)를 이용하였으며, 2θ=10~80° 범위에서 회절 peak를 관찰하였다.

제조된 소재 분말에 용매를 적절히 혼합하여 24시간 동안 습식 볼밀을 행한 후 PVB(poly vinyl butyral, Aldrich)와 DBP(dibutyl phthalate, Aldrich)를 적절량 첨가한 후

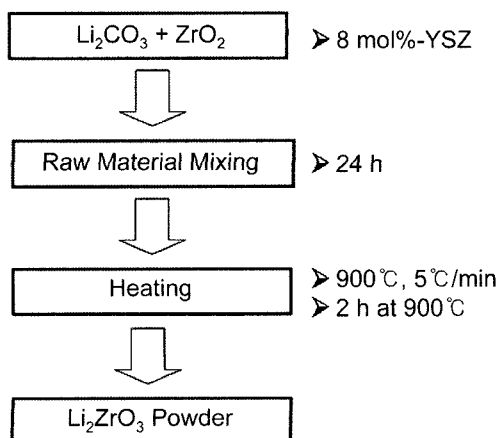


Fig. 1. Fabrication process for production of Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> powder.

다시 24시간 동안 습식 볼밀을 거쳐 최종 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> slurry를 제조하였다. 제조된 slurry를 tape casting machine(한성시스템 Inc. 한국)을 이용하여 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> tape를 제조하였다. 이때, tape의 균일한 두께를 위해 모든 제조 공정에서 doctor blade의 간격을 0.8 mm로 고정하였으며 motor speed를 20 cm/min으로 유지하였다.

제조된 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> tape를 일정한 크기로 자른 후 5 layer 및 10 layer로 적층한 후 상·하판이 80°C의 온도로 예열된 plate가 설치된 lamination machine(한성시스템 Inc. 한국)을 이용하여 200 또는 400 Kg/cm<sup>2</sup>의 하중으로 10분 동안 일축 가압하여 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 분리막의 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체를 소결하여 분리막을 제조하는 가운데 유기물의 burn-out으로 인해 시험편의 뒤틀림 및 휨 현상의 발생을 최소한으로 하기위해 온도를 단계별로 상승시켜 열처리를 하였다. 열처리된 시험편을 최종적으로 1600°C의 온도에서 열처리함으로써 이산화탄소 투과용 시험편을 제조하였다. Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 분리막을 제조하기 위한 기본 공정도를 Fig. 2에 나타내었다. 또한 이렇게 제조된 시험편을 아르키메데스의 원리를 이용하여 상대밀도를 측정하였다.

2.2. CO<sub>2</sub> 흡·탈착 전후의 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 분리막의 기계적 특성 평가

제조된 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 분리막의 흡·탈착 전후의 기계적 특성 평가를 수행하기 위해 동일한 제조공정으로 제조된 시험편의 일부를 TGA 분석장치를 이용하여 흡·탈착 실험을 수행하였다. 이때, 800°C까지 가열하면서 이산화탄소 흡

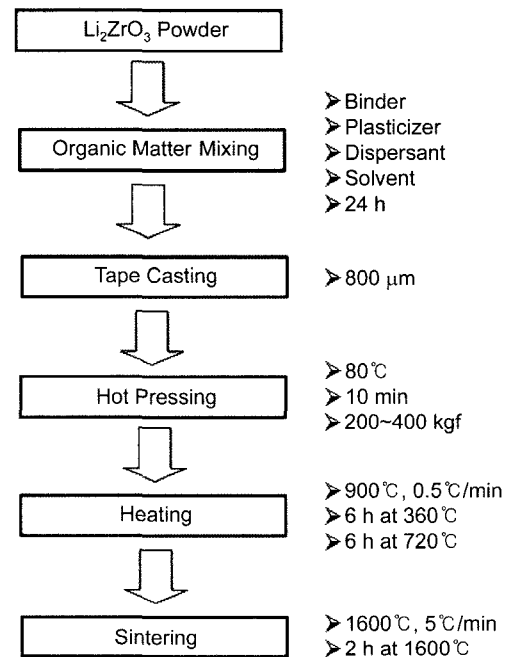


Fig. 2. Fabrication process for production of Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> membrane.

수로 인한 단위체적당 중량변화를 분석하였다. 이로써 흡·탈착 전후의 기계적 특성을 평가하기 위한 시험편이 제조되었다.

흡·탈착 전후의  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  분리막의 기계적 특성을 평가하기 위한 방법으로 첫 번째, 만능시험기(Instron 5567, USA)를 이용하여 3점 굽힘 실험을 실시하였다. 본 실험에서 굽힘 실험 평가를 위해 제작한 시험편의 size를  $3 \times 4 \times 30$  mm로 제작하였으며 굽힘 하중을 가하는 속도는 0.2 mm/min이 되도록 하였다. 시험편이 파손된 하중을 측정하여 3점 굽힘 강도를 계산하였다. 식 (1)은 3점 굽힘 강도를 구하기 위한 계산식을 나타낸다.

$$\sigma_{\max} = \frac{3Fl}{2wh^2} \quad (1)$$

여기서,  $\sigma_{\max}$ 는 굽힘 강도를 나타내며, F는 시험편이 파손될 때의 하중, l는 시험편을 지지하고 있는 두 지지점 사이의 거리, w는 시험편의 폭, h는 시험편의 높이이다.

두 번째, Hertzian indentation법을 이용하여 강도를 측정하기 위해 하중 인가 시 균열이 발생한 시점을 in situ 장비(한라정밀, 한국)로 측정하여 접촉강도를 계산하는 방법을 이용하였다.<sup>13,14)</sup> 이때,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  분리막의 두께 d를 1 mm로 균일하게 가공한 후 투명한 폴리카보네이트에 에폭시접착제를 이용하여 부착시켰다. 접착층의 영향을 최소한으로 하기위해 접착층 두께 h는 분리막층 두께 d의 1/100 미만의 두께로 제어하였다. 아래 식 (2)는 접촉강도를 구하기 위한 계산식이며, Fig. 3은  $P_c$ 를 측정하여 접촉 강도를 측정하기 위한 시스템의 모식도를 나타낸다.

$$\sigma_f = \frac{P_c}{Bd^2} \cdot \log\left(\frac{CE_c}{E_s}\right) \quad (2)$$

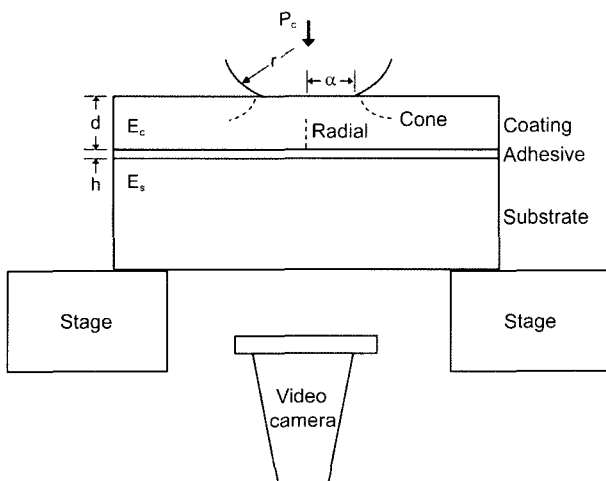


Fig. 3. A schematic diagram of Hertzian indentation for observation of micro crack through in-situ observation system.

여기서,  $P_c$ 는 균열이 발생한 시점의 하중이며,  $\sigma_f$ 는 접촉 강도이다. B와 C는 무차원계수이며, d는 코팅층의 두께,  $E_c/E_s$ 는 시험편간의 Elastic Mismatch이다. 본 실험에서는 폴리카보네이트에 치밀질의 세라믹을 코팅한 것이므로 B는 2.50, C는 2.84를 사용하였으며, 지지층인 폴리카보네이트의 탄성계수  $E_s$ 는 2.35 GPa를 사용하였다.<sup>13,14)</sup> 치밀질 분리막층인 코팅층의 탄성계수  $E_c$ 는 초음파 탐상기를 이용하여 측정된 탄성계수 120 GPa의 값을 사용하였다.

세 번째, 비커스 경도계를 이용하여  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  분리막의 경도 및 파괴인성을 측정하기 위해 2000 grid의 SiC paper로 미세가공을 행한 후 9  $\mu\text{m}$ , 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  등의 diamond suspension을 이용하여 순차적으로 표면을 가공하여 시험편을 제작하였다. 비커스 경도  $H_V$ 는 식 (3)을 이용하여 구하였으며, 파괴인성  $K_{IC}$ 은 식 (4)와 식 (5)를 이용하여 계산하였다.

$$H_V = \frac{P}{2a^2} \quad (\text{kgf/mm}^2) \quad (3)$$

$$K_{IC} = \chi \frac{P}{c^{3/2}} = T_0 \quad (\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}) \quad (4)$$

여기서,  $\chi$ 는 Hardness와 Elastic Modulus의 함수로 구해지며 2a는 압흔자국의 직경, 2c는 형성된 방사성 균열의 전체길이를 나타낸다. 식 (5)에  $\chi$ 를 구하기 위한 계산식을 나타내었다.

$$\chi = \xi \left( \frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \quad (5)$$

여기서,  $\xi$ 는 각 재료마다 실험적으로 얻은 data를 이용하였다. 본 실험에서 사용된  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 은 0.016이라는 값을 사용하였다.<sup>16)</sup>

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 분리막의 제조 특성 평가

우선, 1:1의 몰비로  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 8 mol%-YSZ를 칭량한 후 공기 중 800~900°C의 온도에서 반응시켜 제조된 소재 분말을 X-선 회절 분석기를 통해 분석한 결정구조를 그림을 Fig. 4에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이, 800°C의 온도에서 반응시켰을 때,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  분말과 8 mol%-YSZ 분말이 서로 반응하지 않고, 각각 단사정(monoclinic)의 결정구조를 갖는  $\text{ZrO}_2$ 와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 출발물질 그대로 존재하며 일부는 반응하여 정방정(tetragonal) 결정구조의  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 가 생성됨을 알 수 있었다. 그리고 900°C에서 반응시켰을 경우, 정방정(tetragonal) 결정구조의  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 가 800°C에서 반응시켰을 때에 비해 많은 양이 생성되었으므로 결정화가 충분히 이루어졌음을 알 수 있었다. 이로 인해 고상반응을 통해  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  분

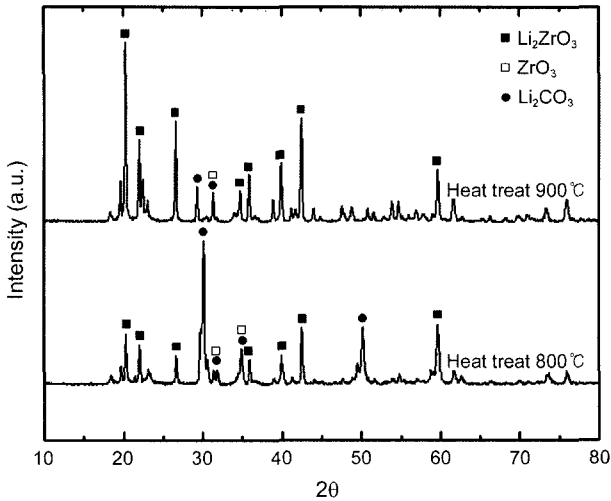


Fig. 4. Analytical result of crystal phase change through XRD diffractometer at reaction temperature of mixing powder of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and 8YSZ powder.

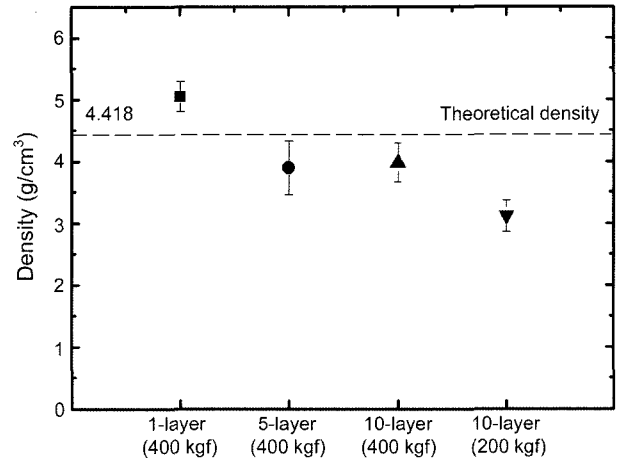


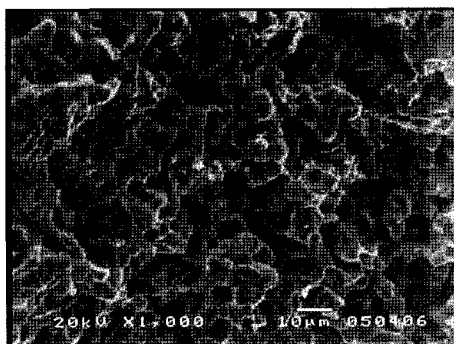
Fig. 5. Results of sintering density due to forming pressure and the number of laminated layer of Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> membrane.

말의 제조 시 최적의 열처리 온도가 900°C 이상에서 행해야함을 알았다.

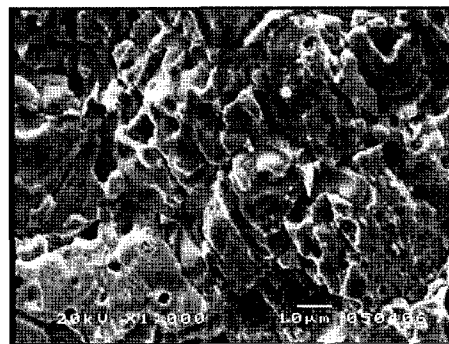
제조된 분말을 tape casting법을 이용하여 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> tape를 제조하였으며 제조된 tape를 lamination machine을 이용하여 가압 성형을 행한 후 1600°C의 온도에서 소결하여 소결체를 얻었다. 각각의 소결체의 소결밀도는 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5의 결과를 보면 400 Kgf/cm<sup>2</sup>의 성형압에서 제작된 시험편이 200 Kgf/cm<sup>2</sup>의 성형압에서 제작된 시험편에 비해 상대밀도가 높음을 알 수가 있다. 이는 성형압에 따른 영향이 크게 작용하여 성형체 제작 시 성형압이 중요한 변수로 작용함을 알았다. 반면 400 Kgf/cm<sup>2</sup>의 성형압 하에 제조된 분리막의 경우 전반적으로 높은 소결밀도를 보이나 최초 1 layer의 단층 분리막을 소결했을 경우와 5 layer로 다층 분리막을 소결했을 경우, 적층수가 증가할수록 소결밀도가 다소 감소하는 것을 볼 수가 있다. 그러나 5 layer

와 10 layer와 비교할 때, 뚜렷한 소결밀도의 차이를 보이지 않음을 확인할 수 있었다. 위 결과로부터 1 layer에서 5 layer까지의 밀도 차이는 적층수의 영향으로 인해 발생한 결과라 판단되며 적층수가 적은 시스템의 경우 적층수 및 성형압에 따른 변수가 모두 중요하게 작용함으로 두 변수가 모두 고려된 설계가 이루어져야 함을 알았다. 반면 5 layer와 10 layer까지는 소결밀도 차이가 미미함으로 적층수에 의한 영향은 크게 작용하지 않으므로 적층수에 의한 영향은 무시해도 전체 시스템을 설계하는데 큰 문제를 야기하지 않는다는 것을 알았다. 실제 분리막 제작 시 1 layer의 경우 두께가 매우 얇아서 열처리 시 유기물의 burn out에 의한 뒤틀림에 의해 균일한 형상의 분리막을 제조하는데 어려움이 있어서 burn out의 영향에 의한 뒤틀림의 영향을 최소화하기 위해 본 실험에서는 적층수를 증가시키면서 소결체를 제조하였다. 그 결과, 5 layer로 적층시킨 경우에는 열처리 시 유기물의 영향으로 인한 뒤틀림 현상은 많이 없어졌으나 소결 시 수축으로 인해 휨 현상은 여전히 존재함을 알 수 있었다. 반면 10



(a)



(b)

Fig. 6. SEM image of fabricated Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> membrane at the forcing pressure of (a) 200 Kgf/cm<sup>2</sup> and (b) 400 Kgf/cm<sup>2</sup>.

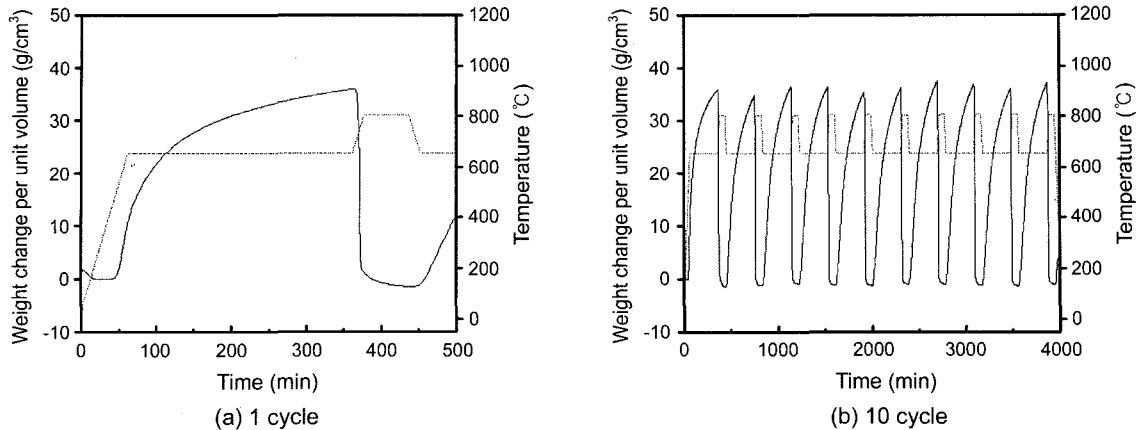


Fig. 7. TGA analysis of  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  membrane at 650~800°C.

layer로 적층시킨 경우에는 5 layer에 비해 휨 현상이 많이 줄어들었으며 균일한 평탄도 또한 유지한 분리막을 제조할 수 있었다.

이렇게 제조된 시험편을 파단 시킨 후 파단면을 SEM으로 촬영한 이미지를 Fig. 6에 나타내었다. 상대적으로 높은 성형압에서 제조된 분리막이 치밀해 보이는 것을 확인할 수 있었다. 그림 (a)에 해당하는 시험편의 밀도는 이론밀도의 70% 정도에 해당하며, 그림 (b)에 해당하는 시험편의 밀도는 이론밀도의 90%에 해당한다.

### 3.2. $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 분리막의 기계적 특성 평가

본 실험에서는 10 layer로 적층된 분리막을  $400 \text{ Kg/cm}^2$ 의 하중으로 성형한 후  $1600^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열처리한 시험편을 이용하여 특성평가를 수행하였다.

특성 평가의 수행에 앞서 흡·탈착 실험을 수행하였으며 이에 대한 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 그림은 단위 체적당 중량 변화를  $0^\circ\text{C}$ 에서  $650^\circ\text{C}$ 까지 질소 분위기에서 승온 시킨 후  $650^\circ\text{C}$ 부터 이산화탄소를 흘려주면서  $800^\circ\text{C}$ 까지 승온시켜 중량 분석을 한 실험 결과이다. 그림 (a)는 1사이클에 대한 흡착 및 탈착 결과이다. 그림에서 보면  $650^\circ\text{C}$ 에서 대략  $690^\circ\text{C}$ 까지 온도가 증가할 때 이산화탄소의 흡수로 인한 중량 증가의 결과를 보이나  $690^\circ\text{C}$  이상에서 중량이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 기존 연구 결과에서 언급된  $744^\circ\text{C}$ 에서 gibbs의 자유에너지에 의한 역반응이 발생하여 이산화탄소가 탈착되는 결과와 유사함을 알 수 있다. 단지, 기존 연구와는 다른 온도에서 gibbs의 자유에너지에 의한 역반응이 발생한 것이 다른 결과라 할 수 있겠다.<sup>10)</sup> 그리고 그림 (b)는 총 10회에 걸쳐 이산화탄소의 흡착 및 탈착을 행한 결과를 나타낸 것이다. 흡착 및 탈착 실험을 반복하여도 거의 동일한 거동을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 규칙적인 메커니즘을 가지고 반응하고 있음을 나타낸다.

Fig. 8은 흡·탈착 실험을 하기 전의 시험편에 대한 3점

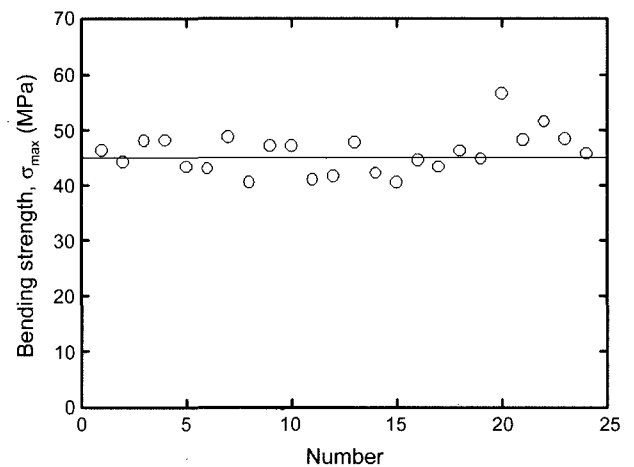


Fig. 8. Results of bending strength of fabricated  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  membrane at 10 layer, pressures of  $400 \text{ Kg/cm}^2$  and sintering at  $1600^\circ\text{C}$ .

굽힘 강도를 평가한 그래프이다. 이때, 총 28개의 시험편을 제조하였으며 측정된 데이터에서 상대적으로 높게 나온 데이터 2개와 낮게 나온 데이터 2개씩 제외하고 24개의 값을 이용하여 도표화 하였다.

흡·탈착 시험기의 시험편의 치수제한으로 인해 흡·탈착 후 시험편의 3점 굽힘 강도 실험을 행하기 어려워서 Fig. 3의 모식도와 식 (2)에 의해 강도값을 평가하였다. 접촉 강도 측정법으로 평가된 이러한 강도는 모서리 결함 등의 영향을 받지 않기 때문에 실제 강도보다 높게 측정되는 경향이 있다.<sup>17)</sup> 그래서 흡·탈착 전 시험편에 대해 3점 굽힘 강도법으로 구해진 분리막의 강도와 흡·탈착 전후의 시험편에 대해 접촉 강도법으로 구해진 분리막의 강도의 비를 비교함으로써 흡·탈착 후의 상대적인 3점 굽힘 강도값을 예상하고자 하였다. 흡·탈착 전 시험편의 경우 3점 굽힘 강도의 평균값은  $45.7 \text{ MPa}$ 이었으며, 접촉 강도의 평균값은  $108.9 \text{ MPa}$ 이었다. 대략 2.38배 가량 높게

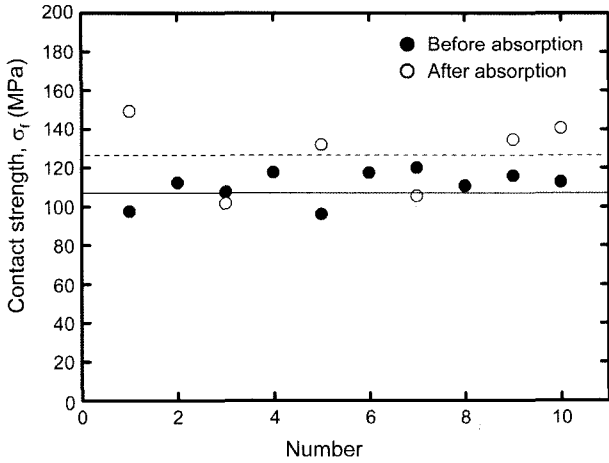


Fig. 9. Results of contact strength of Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> membrane before and after CO<sub>2</sub> absorption.

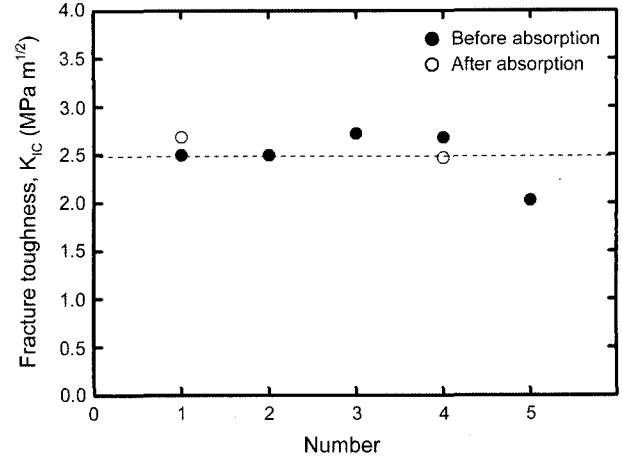


Fig. 11. Results of fracture toughness of Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> membrane before and after CO<sub>2</sub> absorption.

나온 것을 확인할 수 있었다. 그리고 흡·탈착 후의 접촉 강도는 127.2 MPa를 얻을 수 있었다. 따라서 비례식으로 흡·탈착 후 시험편에 대한 굽힘 강도를 구하게 되면 대략 53.4 MPa의 강도를 얻게 될 것이라 예상할 수 있다.

기존에 보고되어진 세라믹 분리막의 결과와 같이 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 분리막도 이산화탄소의 투과 실험 후 기계적 강도가 저하할 것이라 예상되었지만,<sup>18)</sup> 실제 실험을 통해 확인해 본 결과 기계적 강도가 저하되는 현상은 발견할 수 없었으며 고유한 기계적 강도를 유지하고 있는 것으로 확인되었다. 이는 이산화탄소 분위기에서 치밀한 조직을 통해 이산화탄소가 투과될 때 기계적 강도에는 영향을 미치지 않은 것이라 사료된다.

그리고 Figs. 10과 11은 식 (3)에서 식 (5)까지를 이용하여 얻은 비커스 경도 및 파괴인성의 결과값을 나타낸다. 우선 비커스 경도계를 이용한 경도 평가는 Fig. 10에서

보듯이 흡·탈착 전의 시험편의 경우에는 평균값으로 3.17 GPa를 얻었다. 그러나 경도값의 범위가 2~4 GPa로 경도가 형성되는 폭(표준편차)이 상당히 크다는 것을 확인하였다. 이는 tape casting으로 제조된 tape를 적층하여 제조하다 보니 계면과의 영향과 이론상 균일해야 하나 건조 시 유기물과 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 분말을 함유하고 있는 tape에서 용매가 증발을 함으로써 내부의 공간이 비워지게 되며 성형 시 가압으로 인해 비워진 공간이 충전되면서 상대적으로 불균일한 구조체가 형성되어서 나타나는 원인으로 추정된다. 반면 CO<sub>2</sub> 흡·탈착 후 경도는 3.88 GPa를 얻었다. 이 또한 흡·탈착 전 시험편과 같이 경도가 형성되는 폭(표준편차)이 상당히 크다는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 강도시험과 같이 흡·탈착 후 시험편의 경도가 저하하지 않음을 확인할 수 있었다. 또한 파괴인성 역시 흡·탈착 전이나 후나 큰 차이는 나타나지 않았는데 이는 Fig. 11에 나타내었다.

#### 4. 결 론

이산화탄소의 선택투과를 위해 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(Aldrich)와 8 mol%-YSZ(Tosoh)를 이용하여 CO<sub>2</sub> 분리막 소재인 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 분말을 제조하였다. 제조된 분말을 tape casting법을 이용하여 치밀한 분리막을 제작하였다. 이때, 주사전자현미경을 통해 치밀한 조직이 형성됨을 확인할 수 있었으며, 아르키메데스의 원리를 이용한 밀도측정법을 통해 소결밀도가 90% 이상에서 형성됨을 확인함으로써 치밀한 분리막이 제작됨을 확인할 수 있었다. 이산화탄소 투과 전후의 기계적 특성을 평가하기 위해 3점 굽힘 실험 및 접촉강도 평가법을 이용하여 강도를 평가한 결과 투과 전 47.5 MPa의 강도를 얻었으며 투과 후 53.4 MPa 강도를 예상할 수 있었다. 위와 같은 결과는 고온에서 이산화탄소의 흡·탈

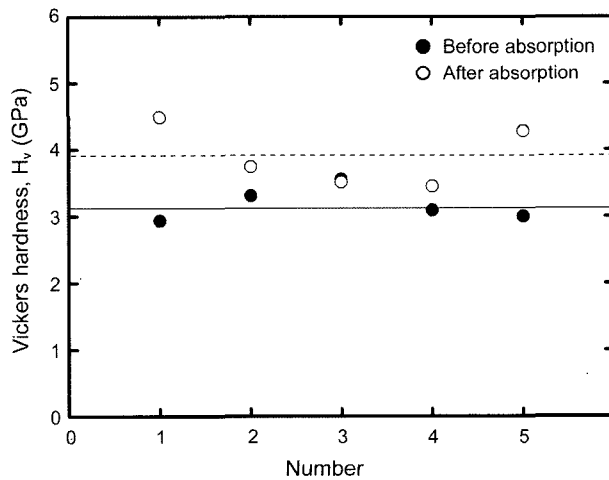


Fig. 10. Results of Vickers hardness of Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> membrane before and after CO<sub>2</sub> absorption.

착 중 재소결이 발생하여 조직이 치밀해져 일어난 현상이라 판단되며, 고온에서 이산화탄소의 투과 시 기계적 강도에는 영향을 미치지 않은 결과라 사료된다. 또한 비커스 경도 시험기를 통해 경도 및 파괴인성을 측정해 본 결과 투과 전·후의 경도값은 각각 3.17 GPa, 3.88 GPa을 얻었으며 투과 전·후의 파괴인성은 투과 전·후 모두 약  $2.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 투과 후의 기계적 특성이 투과 전에 비해 저하되지 않음을 나타낸다. 지금까지의 실험에서는 10회에 걸친 흡·탈착 실험임으로 CO<sub>2</sub> 가스의 투과 시 마이크로균열이 형성되지 않은 시점의 결과일수도 있으므로 보다 많은 흡·탈착 실험을 통한 평가가 행해져야 하며, 보다 많은 시험편을 통한 강도 평가 또한 이루어져야 할 것이라 사료된다.

### Acknowledgment

본 논문은 한국에너지기술연구원의 2005년도 전력산업 연구개발사업의 연구개발비의 지원금과 2005년 국민대학교 교내연구비의 지원금으로 수행된 연구결과이며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. M. M. Dal-Cin, F. McLellan, C. N. Striez, C. M. Tam, T. A. Tweddle, and A. Kumar, "Membrane Performance with a Pulp Mill Effluent: Relative Contributions of Fouling Mechanisms," *J. Membr. Sci.*, **120** [2] 273-85 (1996).
2. J. N. Kuruzovich and P. R. Piergiovanni, "Yeast Cell Microfiltration: Optimization of Backwashing for Delicate Membranes," *J. Membr. Sci.*, **112** [2] 241-47 (1996).
3. N. Nabi, P. Aimar, and M. Meireles, "Ultrafiltration of an Olive Oil Emulsion Stabilized by an Anionic Surfactant," *J. Membr. Sci.*, **166** [2] 177-88 (2000).
4. P. Stefanovich, H. W. T. Matthew, M. Toner, R. G. Tompkins, and M. L. Yarmush, "Extracorporeal Plasma Perfusion of Cultured Hepatocytes: Effect of Intermittent Perfusion on Hepatocyte Function and Morphology," *J. Surg. Res.*, **66** 57-63 (1996).
5. K. K. Chan and A. M. Brownstein, "Ceramic Membranes-Growth Prospects and Opportunities," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70** [4] 703-07 (1991).
6. K. Nakagawa and T. Ohashi, "A Novel Method of CO<sub>2</sub> Capture from High-Temperature Gases," *J. Electrochem. Soc.*, **45** [4] 1344-46 (1998).
7. B. N. Nair, T. Yamaguchi, H. Kawamura, S. I. Nakao, and K. Nakagawa, "Processing of Lithium Zirconate for Applications in Carbon Dioxide Separation: Structure and Properties of the Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** [1] 68-74 (2004).
8. J. Ida, R. Xiong, and Y. S. Lin, "Synthesis and CO<sub>2</sub> Sorption Properties of Pure and Modified Lithium Zirconate," *Sep. Purif. Technol.*, **36** 41-51 (2004).
9. J. Ida and Y. S. Lin, "Mechanism of High-Temperature CO<sub>2</sub> Sorption on Lithium Zirconate," *Environ. Sci. Technol.*, **37** 1999-2004 (2003).
10. S. K. Woo, S. Lee, and J. H. Yu, "Carbon Dioxide Sorption Properties and Sintering Behavior of Lithium Zirconate Prepared by Solid-State Reaction (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [5] 309-14 (2006).
11. R. Greenwood, E. Roncari, and C. Galassi, "Preparation of Concentrated Aqueous Alumina Suspensions for Tape Casting," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** 1393-401 (1997).
12. B. J. Briscoe, G. L. Biundo, and N. Özkan, "Drying Kinetics of Water-Based Ceramic Suspensions for Tape Casting," *Ceram. Int.*, **24** [5] 347-57 (1998).
13. K. S. Lee, Y. W. Rhee, D. H. Blackburn, and B. R. Lawn, "Cracking of Brittle Coatings Adhesively Bonded to Substrates of Unlike Modulus," *J. Mater. Res.*, **15** [8] 1653-56 (2000).
14. J. H. Kim, P. Miranda, D. K. Kim, and B. R. Lawn, "Effect of an Adhesive Interlayer on the Fracture of a Brittle Coating on a Supporting Substrate," *J. Mater. Res.*, **18** [1] 222-27 (2003).
15. N. E. Dowling, "Mechanical Behavior of Materials," pp. 152-53, Prentice Hall, 1999.
16. G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, and D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [9] 533-39 (1981).
17. J. H. Ha, J. H. Kim, and D. K. Kim, "Strength and Reliability of Porous Ceramics Measured by Sphere Indentation on Bilayer Structure (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [7] 503-07 (2004).
18. J. Hedlund, J. Sterte, M. Anthonis, A. J. Bons, B. Carstensen, N. Corcoran, D. Cox, H. Deckman, W. D. Gijnst, P. P. de Moor, F. Lai, J. McHenry, W. Mortier, J. Reinoso, and J. Peters, "High-Flux MFI Membranes," *Microporous and Mesoporous Materials*, **52** 179-89 (2002).