

## 졸-겔법에 의한 나노기공성 세라믹 막의 제조 및 기체투과 특성

최가영·한혁희·이용택<sup>†</sup>

경희대학교 환경·응용화학대학 화학공학과, Green Energy Center  
(2008년 6월 10일 접수, 2008년 6월 23일 수정, 2008년 6월 23일 채택)

### Preparation of Nanoporous Ceramic Membranes by Sol-gel Method and Characterization of Gas Permeation

Ga Young Choi, Hyuk Hee Han, and Yong Taek Lee<sup>†</sup>

Green Energy Center, College of Environment and Applied Chemistry  
Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, Gyeonggi-do 449-701, Korea  
(Received June 10, 2008, Revised June 23, 2008, Accepted June 23, 2008)

**요약:** 본 연구에서 졸-겔 방법에 의하여 나노 기공을 가지는 세라믹막을 제조하여 단일 조성의 헬륨과 질소를 가지고 기체투과 실험을 수행하였다. 기공 크기 0.1  $\mu\text{m}$ , 기공율 32%의 평막형  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  지지체를 제조하였으며, 지지체를 담지하여 코팅하는 방법으로 4 nm의 기공 크기를 가지는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  중간층을 제조하였다. 실리카 졸은 TEOS의 산 촉매 가수분해와 축중합반응을 통하여 합성하였다. 막은 딥코팅과 소결과정을 거쳐 제조되었다. 졸-겔 법에 의해 합성된 세라믹 막을 통한 헬륨, 질소 투과 실험은 기체의 투과 특성을 파악하기 위하여 시행하였다. 질소에 대한 헬륨의 선택도는 100~160 정도였으며 헬륨의 투과도는 303~363 K의 온도 범위에서  $10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  정도였다.

**Abstract:** Nano-porous ceramic membranes was synthesized by the sol-gel method. Gas permeation of hydrogen and nitrogen was determined by single composition gas. Pore size 0.1  $\mu\text{m}$  and porosity 32% of flat type  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  substrate was manufactured. An intermediate  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  layer with pore size of 4 nm was formed by dip-coating. Polymeric silica sol was synthesized by acid catalyzed hydrolysis and condensation of tetra-ethyl-ortho-silicate. Supported membranes on alumina were prepared by dipping and calcining. He, N<sub>2</sub> permeation experiments with nanoporous sol-gel modified supported ceramic membranes were performed to determine the gas transport characteristics. He/N<sub>2</sub> permselectivity around 100~160 and helium permeation in the order of  $10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  were measured in the temperature range of 303~363 K.

**Keywords:** sol-gel, ceramic membrane, silica membrane, gas permeation

### 1. 서론

수소 제조를 위한 막 반응기에는 높은 수소 투과성과 선택투과성을 가지며 열적, 기계적으로 안정한 막이 요구되고 있다. 최근 높은 수소 투과성능과 분리성능을 위하여 팔라듐 막과 같은 금속 복합 막을 사용하고 있으나 가격이 비싸고 황에 의한 피독으로 내구성이 떨어진다는 단점으로 상용화하기 힘들었다. 이를 개선하기 위하여 미세 다공성 실리카 막과 같이 다공성 세라믹으

로 제조한 막들이 주로 연구되고 있다[1]. 세라믹 막은 수소에 대하여 높은 투과성과 선택성을 가지면서 물리적, 열적, 화학적으로 안정하다는 점에서 고분자 막을 대체하기에 충분하다고 판단된다.

다공성 실리카 막을 제조하기 위하여 여러 방법이 보고되었는데, 일반적으로 졸-겔 방법[2,3]과 화학적 기상 증착법(Cheical Vapor Deposition) [4,5] 등이 가장 주목을 받고 있다.

졸-겔 방법은 메조 기공을 가지는 지지체(일반적으로  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )에 알콕사이드를 출발물질로 하여 제조한 실리카 졸에 담지하여 코팅한 후, 673~1073 K 사이의

<sup>†</sup>주저자(e-mail : yongtlee@khu.ac.kr)

고온에서 열처리하여 제조한다[6]. 졸-겔 방법으로 제작한 실리카 막은 일반적으로 0.5~0.8 nm의 기공을 가지며[7,8], 투과도는  $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  정도이나 CVD법으로 제작한 실리카 막의 투과도에 비해 현저하게 낮은 수치이다[9].

CVD 막은 메조 기공을 갖는 지지체의 기공 안 또는 주위에서 기체상의 출발물질을 반응시켜 제조한다. 이 반응은 지지체의 기공 안에서 이루어지며, 가스 투과도와 선택도는 졸-겔 막보다 훨씬 높다고 보고되고 있다[6]. Tsapatsis와 Gavalas [10]는 높은 선택성과 투과성을 가지는 실리카 막을 CVD법으로 제조하여  $\text{H}_2/\text{N}_2$ 의 선택도는  $\text{H}_2$  투과도가  $10^{-8} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 일 때  $600^\circ\text{C}$ 에서 750 이상으로 보고된 바 있다. 거의 비슷한 조건에서 Wu *et al.*[4]은  $\text{He}/\text{N}_2$ 의 선택도 513으로 보고하였다. 그러나 CVD법은 제조 조건이 까다롭고 제조장치 설계에 어려운 점이 있다. 이에 비하여 졸-겔 합성은 비교적 손쉬운 방법으로 막을 제조할 수 있으며  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  지지체의 기공을 나노 크기의 실리카졸로 제어할 수 있다면 CVD법과 비교하여 충분히 선택성과 투과성을 얻을 수 있다고 판단된다.

본 연구에서는 졸-겔법을 사용하여 실리카 막을 제조하고 기존의 졸-겔 방법으로 제조된 막보다 우수한 투과도와 높은 선택도를 가진 세라믹 막을 제조하였다. 제조방법으로 다공성  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  지지체에 보헤마이트 졸을 코팅하여 메조 기공을 가지는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  중간층을 형성한 후, 그 위에 TEOS를 출발물질로 하여 제조한 실리카 졸을 코팅하여 나노 기공을 가지는 실리카 막을 제조하였다. 제조된 막의 성능을 평가하기 위하여 303~363 K에서 수소와 유사한 분자크기를 가지는 He과  $\text{N}_2$ 의 투과도를 측정하였으며, 그 결과를 분리 메커니즘을 적용하여 해석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 막 제작

#### 2.1.1. 다공성 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 지지체 제조

평막형  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  지지체는 압력을 가하여 성형하고 소결하여 연마하는 방법으로 제조하였다. 평균 입자크기가 0.5  $\mu\text{m}$  정도인  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  분말 20 g을 막자사발에 넣고 곱게 간 다음, 증류수를 넣고 잘 섞어 지지체 성형을 위한 분말을 제조하였다. 직경 25 mm $\phi$ , 두께 2 mm의 지지체를 제조하기 위해  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  분말을 몰드

에 넣고 압력을 가하여  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  지지체를 성형하였다. 소결 시 갑작스러운 온도변화에 따른 파손을 방지하기 위하여 상온에서 이틀간 건조시킨 후,  $1260^\circ\text{C}$ 까지  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온한 다음, 30시간 동안 유지하여 최종  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  지지체를 제조하였다. 코팅을 하기 전 사포로 연마하고 세척한 후, 고온에서 건조시켜 지지체로 사용하였다.

#### 2.1.2. 보헤마이트 졸 및 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 복합 지지체 제조

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  복합 지지체를 제조하기 위하여 우선 보헤마이트 졸을 합성하였다. 코팅용 졸의 출발물질로는 aluminum isopropoxide [AIP, 98+%, Aldrich]를 사용하였다.  $85^\circ\text{C}$ 의 증류수에 AIP를 천천히 가하여 혼합하고, 1시간 동안 교반하였다. 소량의 질산 수용액 ( $\text{H}^+/\text{Al}^{3+}$  molar ratio = 0.1)을 분산촉매로 첨가하고 응축기를 부착하여  $95^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 환류 시킨다. 반응 중 생성된 알코올을 증발시키기 위해 응축기를 부착하지 않은 상태에서 2시간 동안 유지한 후 실온까지 냉각하여 최종 보헤마이트 졸을 합성하였다.

합성한 보헤마이트 졸의 건조 시 균열을 방지하기 위하여 첨가제 PVA [polyvinylalcohol,  $M_w$  72,000, Merck] 용액을 혼합하여 코팅용액을 준비하였다. 준비된 코팅용액에  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  지지체를 담지하고 2초간 유지한 후 일정 인상속도로 들어 올린다. 소결 시 갑작스러운 온도변화에 따른 파손을 방지하기 위하여  $40^\circ\text{C}$ , 습도 60%의 조건에서 하루 이상 건조시켰다. 그리고,  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로  $600^\circ\text{C}$ 까지 가열한 후 3시간 동안 유지하여  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  복합 지지체를 제조하였다. 코팅 시 지지체 표면에 발생할 수 있는 일부 핀홀이나 균열과 같은 결함을 최소화하기 위하여 2회 코팅을 실시하였는데, 코팅 시마다 건조 및 열처리 단계를 모두 거치도록 하였다.

#### 2.1.3. 실리카 졸 및 나노기공성 실리카 복합 막 제조

실리카 졸은 에탄올 용매에서 테트라에톡시실란 (TEOS)의 산 촉매 가수분해 반응과 축중합 반응에 의하여 제조되었다. 일정한 양의 에탄올과 TEOS를 혼합한 후 희석시킨 질산을 천천히 가한다. 혼합액을 교반하면서 30분간 실온에서 방치한 후  $80^\circ\text{C}$ 까지 천천히 온도를 올린다. 건조 시 균열을 방지하기 위하여 첨가제 PEG [polyethylene glycol,  $M_w$  600, Merck]를 첨가하고 응축

**Table 1.** Viscosity and pH of Silica Sol

	HNO <sub>3</sub> (0.1 mol%)	HNO <sub>3</sub> (0.12 mol%)	HNO <sub>3</sub> (0.15 mol%)
Viscosity	12.43Cp	13.25Cp	13.72Cp
pH	1.82	1.68	1.53

기를 부착하여 80°C에서 3시간 동안 환류 시킨다. 실온으로 냉각된 후 에탄올로 적정 비율 희석하여 코팅 용액으로 사용하였다. 질산 첨가량에 따른 실리카 졸의 점도(Ostwald viscometer)와 pH변화를 측정하였으며 그 결과를 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다. 제조된 최종 실리카 졸의 혼합 비율은 TEOS : EtOH : H<sub>2</sub>O : HNO<sub>3</sub> = 1 : 5 : 6.8 : 0.12 mol%였다.

앞에서 합성한 실리카 졸에  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 지지체를 담지하고 2초간 유지한 후 일정 인상속도로 들어 올린다.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층과 마찬가지로 건조시킨 후, 0.5°C/min의 속도로 450°C까지 가열한 후 3시간 동안 유지하여 나노기공성 실리카 복합 막을 제조하였다[9].

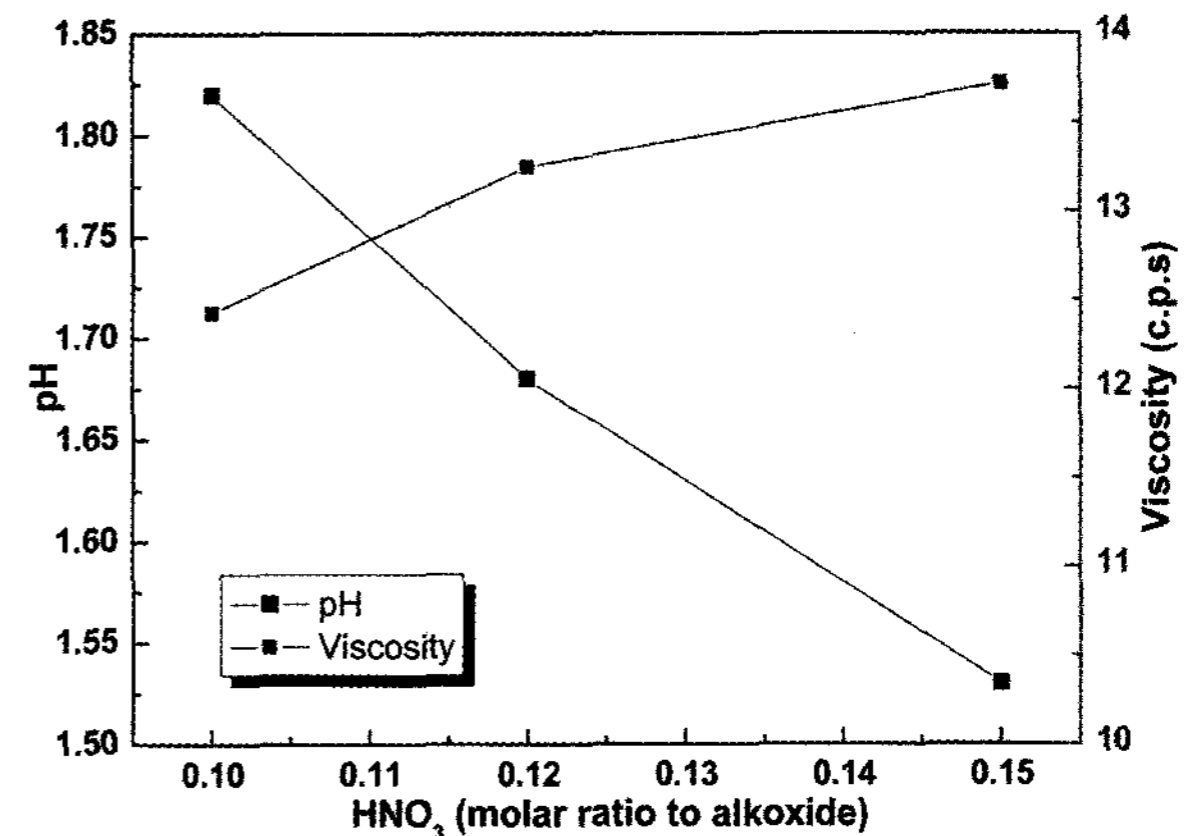
## 2.2. 기기분석

### 2.2.1. 비표면적 및 기공 특성 측정

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체의 기공 특성을 알아보기 위하여 AutoPore IV 9500 V1.05 (Micromeritics Instrument Corp.)를 이용하여 기공분포 및 기공률을 측정하였다. 중간층으로 쓰인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 특성을 파악하기 위하여 액체질소 온도 77 K, 상대압 (P/P<sub>0</sub>) 0.06에서 1.00까지의 범위에서 질소의 흡착-탈착 곡선을 이용하여 Brunaver-Emmett-Teller (BET)법에 의하여 비표면적을 계산하였다(ASAP 2020 V1.04, Micromeritics). 기공 부피는 흡착된 질소의 양을 통해 계산하였으며 평균 기공 크기는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)법으로 구하였다. 표면의 불순물을 제거하기 위하여 모든 샘플은 150°C 진공에서 2시간 동안 처리하였다.

### 2.2.2. 표면분석(FE-SEM)

전자방출형 주사전자현미경(FE-SEM)은 LEO SUPRA 55 (Carl Zeiss, Germany)를 이용하여 제조한 막의 표면 및 단면의 미세구조를 분석하였다. 깨끗한 상을 얻기 위하여 진공 증착기를 이용하여 홀더에 부착된 시편에 Pt 혹은 Au를 증착한 후, 가속전압 5.00 kV, 배율 2,000배~100,000배의 조건 하에서 샘플의 특성을 관찰하였다.

**Fig. 1.** Relation between pH and viscosity as a function of HNO<sub>3</sub> mole ratio.

### 2.2.3. 열분석(DSC-TGA)

제조된 실리카 겔의 시차 열분석(DSC) 및 열중량 분석(TGA)을 시행하였다. 본 연구에서는 TGA Q5000 IR/SDT Q 600 (TA Instruments, U.S.A)를 이용하여 승온 속도 10°C/min, 질소 분위기 하 25~1000°C의 범위에서 실행하였다.

## 2.3. 기체투과특성

### 2.3.1. 기체 분리 장치

제조된 막의 성능을 평가하기 위하여 단일 조성의 헬륨과 질소를 가지고 투과 실험을 수행하였다. 본 연구에서는 연속흐름방식을 채택하여 비정상상태에서의 투과 곡선을 온라인으로 구하였다. 이로부터 투과 기체들의 다양한 투과 특성치를 구할 수 있는 Gas Permeation Analyzer 2001 (GPA KOREA)을 이용하여 기체 투과 특성을 분석하였다. 이 장치는 제어된 샘플 기체가 셀 안에 공급되어 투과가 발생되며 동시에 컴퓨터의 소프트웨어가 작동하여 시간에 따른 하부압력 및 투과속도 변화를 감지한다. 또한 계산 프로그램에 의해 투과속도, 투과계수, 두 가지의 확산계수(D<sub>1/2</sub>, D<sub>slope</sub>) 등이 자동으로 계산되어진다. 이 장치의 모식도는 Fig. 2에 나타내었다.

### 2.3.2. 기체 투과 실험

303~363 K의 온도에서 저압부의 압력을 대기압으로 하고 고압부의 압력을 0.2 atm, 0.5 atm, 0.75 atm, 1.0 atm으로 하여 기체투과실험을 수행하였는데 그 절차는 다음과 같다.

막을 스테인리스로 만든 투과 측정용 셀에 장착한 후, 투과 실험을 하기 전 셀의 상부, 하부에 진공을 걸

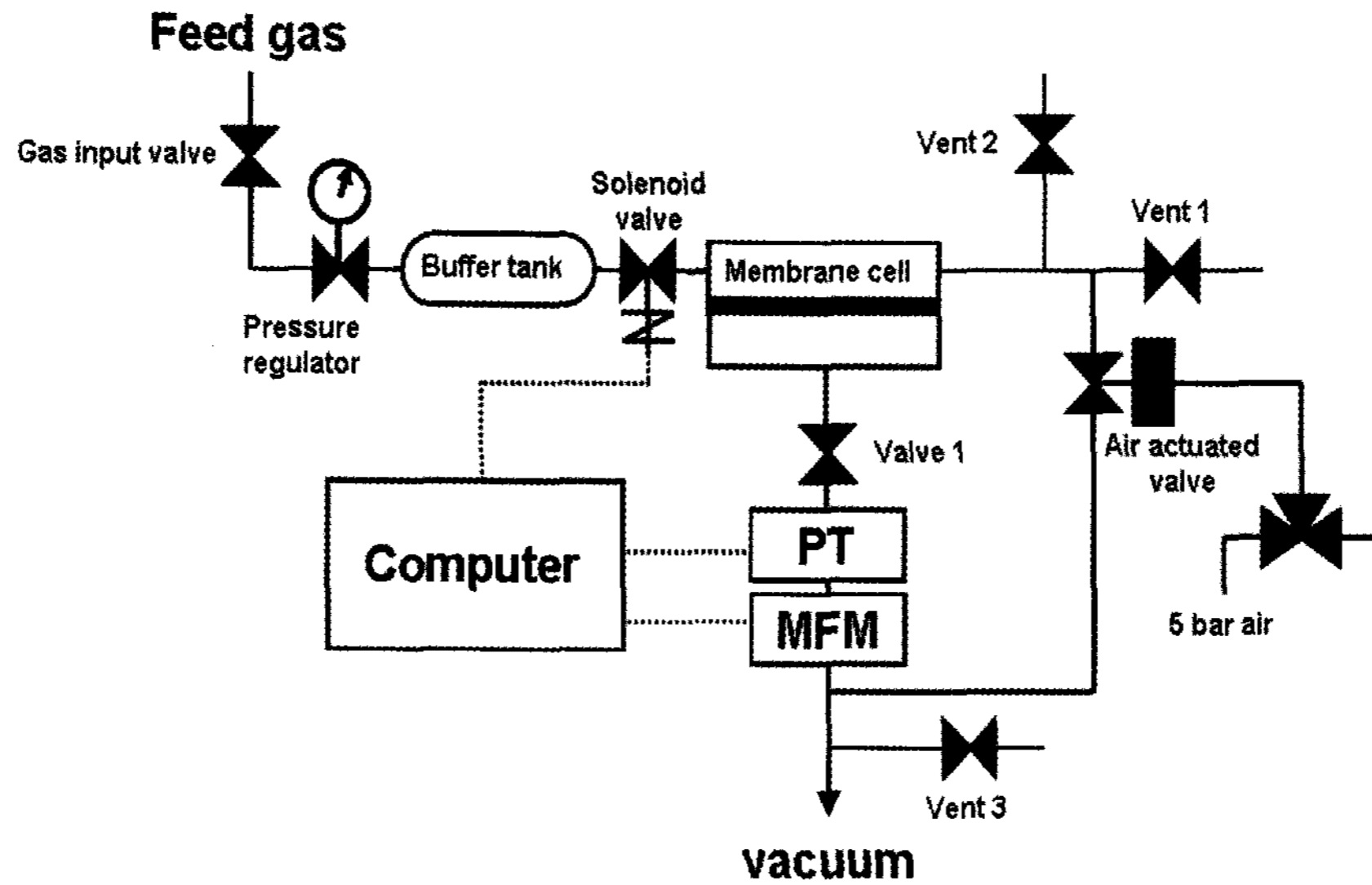


Fig. 2. Experimental apparatus for gas permeation.

어 막 내부에 존재하는 휘발성분 및 수분을 제거하였다. 상부압력이 안정될 때까지 진공을 가한 후 압력 게이지에 의해 공급 기체를 원하는 압력으로 조절하여 1,200 mL 용량의 버퍼탱크에 저장하였다. 충전된 기체 탱크의 스위치를 켜고 동시에 제어된 샘플 기체가 셀 안으로 공급되어 투과가 발생하면서 시간에 따른 하부 압력 및 투과속도변화를 컴퓨터를 통하여 감지하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 분석

##### 3.1.1. $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 성형하여 1260°C에서 소결하는 과정을 거쳐 직경 25 mm  $\phi$ , 두께 2 mm의 평막형  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체를 제조하였다. 제조한 지지체의 기공분포를 Fig. 3에 나타내었는데 기공분포가 약 0.1  $\mu$ m에 집중되어 있으며 기공률은 32% 정도였다.

##### 3.1.2. $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 지지체

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체는 기체투과막으로 사용하기에 너무 큰 기공을 가지고 있다. 따라서 제조된 보헤마이트 졸을 이용하여 일차적인 코팅을 한 후 열처리를 통하여 메조 기공을 가지는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층을 만들었다. 그러나 메조 기공은 기공의 크기가 수소분리에 사용하기는 부적합하지만 이  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층은 실리카를 코팅하기 위한 중

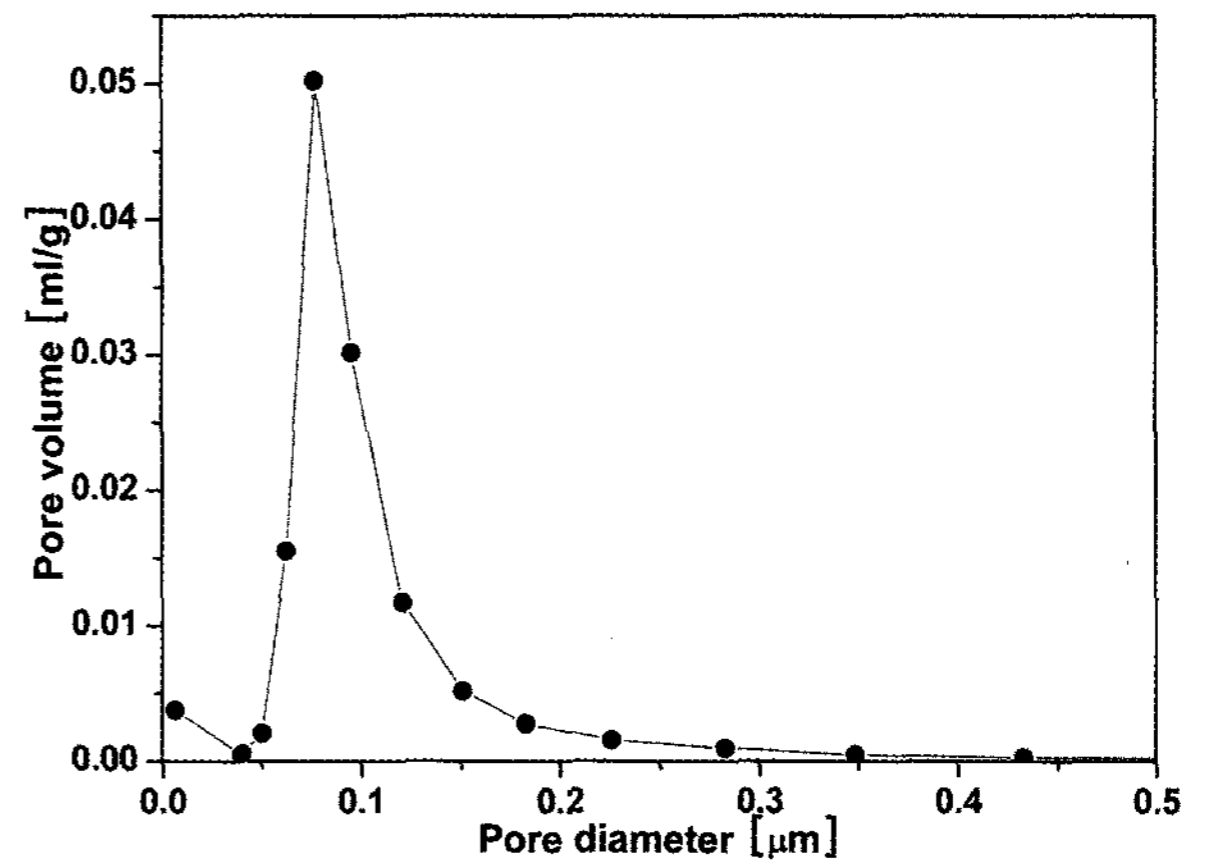


Fig. 3. Pore size distribution of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support.

간층 역할을 할 것으로 판단된다. Fig. 4에 알루미나 지지체를 보헤마이트 졸로 코팅하여 제조한  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 지지체를 10,000배 확대하여 관찰한 FE-SEM 사진을 나타내었다. (a)는 코팅하기 전  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체의 단면, (b)는 보헤마이트 졸 1회 코팅 후의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 지지체의 단면, (c)는 보헤마이트 졸 2회 코팅 후의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 지지체의 단면을 나타낸 것이다. 코팅횟수에 따라  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층의 두께가 증가하는 결과를 보이고 있으며 1회 코팅 후 2.2  $\mu$ m, 2회 코팅 후 4.3  $\mu$ m을 나타내었다.

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층의 기공 크기 분포를 측정하기 위해서 시료를 작게 파쇄 할 필요가 있고 시료 안에  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 존재하면 기공분포가 넓게 측정되기 때문에  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만



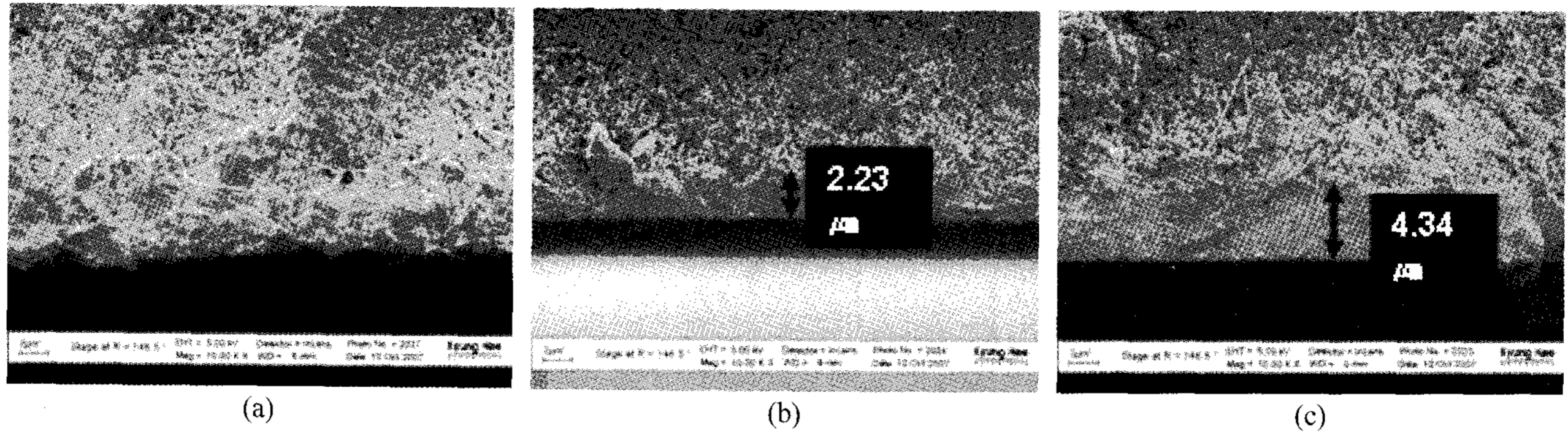


Fig. 4. FE-SEM pictures of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membrane: cross section of (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support (magnification 10,000×); (b)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1<sup>st</sup> coated layer; (c)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2<sup>nd</sup> coated layer.

Table 2. Textural Characteristics of Different Samples of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sample	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Average pore size (nm)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	403.8199	4.52074	0.444145
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + PVA	325.7560	3.81116	0.289410

의 막을 제조하여 측정에 사용하였다.

합성한 보헤마이트 졸의 건조 시 균열을 방지하기 위하여 PVA 첨가 전과 후의 수치를 비교하여 Table 2와 Fig. 5에 나타내었다. 비표면적 또한 흡착-탈착 곡선을 이용하여 BET법에 의하여 계산하여 비표면적 326 m<sup>2</sup>/g, 기공 부피 0.29 cm<sup>3</sup>/g을 얻었다. 그 결과 보헤마이트 졸만을 건조시켜 열처리한 샘플에 비해 보헤마이트 졸에 PVA 용액을 첨가한 경우 평균 기공 크기가 4.5 nm에서 3.8 nm로 작아졌다는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 고분자 첨가가 세라믹 입자의 응집을 촉진시켜 소결 시 기공 크기가 커지게 한다는 연구결과가 있으나[11] 본 실험 결과는 첨가된 PVA의 분자량이 매우 크며(분자량 약 72,000), 그 크기는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 일차입자의 크기와 거의 비슷하다(약 5~10 nm). 따라서 600°C에서 3시간 동안 열처리하는 중에 첨가제 고분자가 차지했던 자리에 다른 미세 구조가 형성되어 기공을 막아서 작아 졌다고 판단된다[12].

### 3.1.3. 나노기공성 실리카 복합 막

에탄올 용매에서 TEOS의 산 촉매 가수분해 반응과 축중합 반응에 의하여 제조된 실리카 졸을  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 지지체에 코팅하여 나노기공성 실리카 복합 막을 제조하였다. 실리카 졸 제조 시 분산촉매인 질산의 첨가 비율을 0.1 mol, 0.12 mol, 0.15 mol로 변화

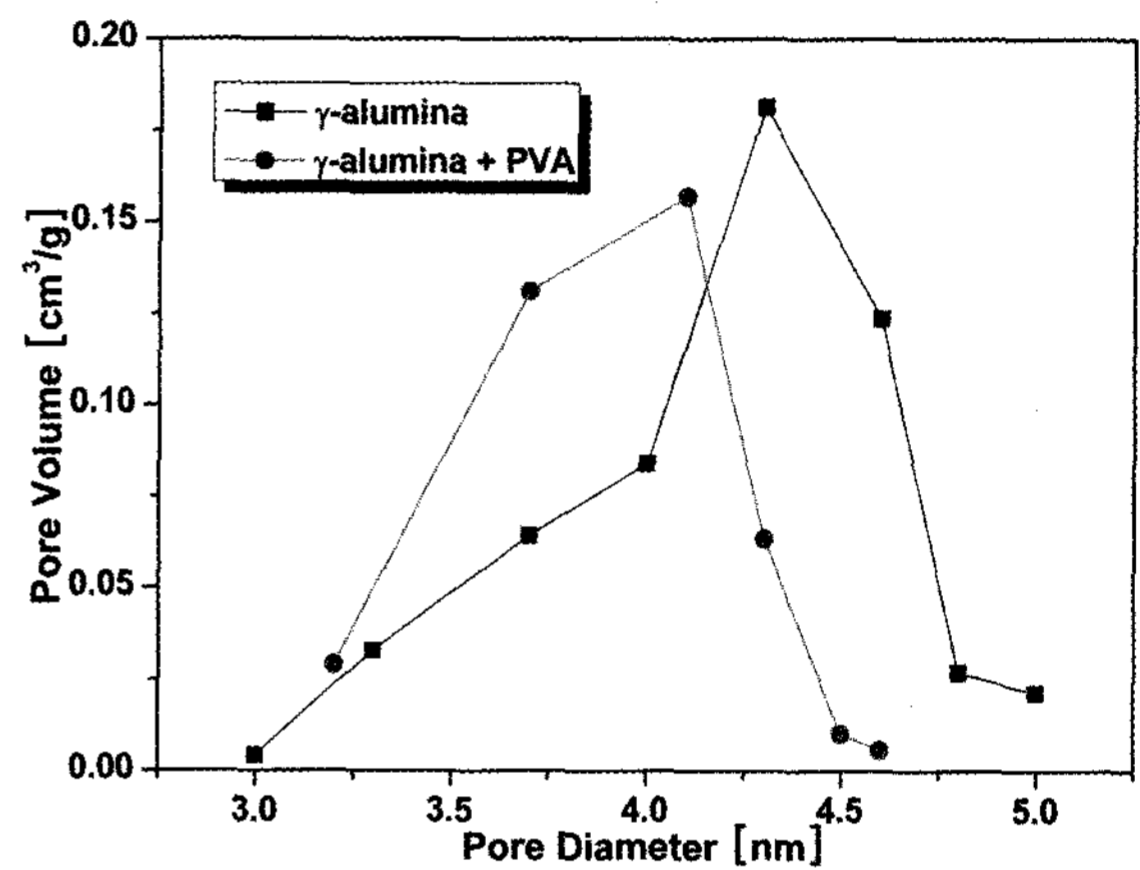


Fig. 5. Pore size distribution of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+PVA film.

를 주어 최적 비율을 결정하였다. 환류 중 겔화되지 않으며 코팅에 적합한 점도를 가지는 졸은 Table 1의 결과로 0.12 mol%의 질산이 첨가된 실리카 졸이었으며, 코팅 시 에탄올로 희석을 volume ratio 1 : 3의 비율로 사용하였다.

제조한 실리카 졸의 열적 안정성을 알아보기 위하여 시차 열분석 및 열중량 분석(DSC-TGA)을 시행한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 50~125°C 범위에서 수분의 증발로 인해 급격히 감량이 일어나고 같은 온도 부근에서 흡열곡선이 나타나는 것을 볼 수 있다. 겔을 가열하면 잔존 수분 감소 외에도 겔 내에 갇혀 있던 미량의 유기물(알코올 등)의 연소가 비교적 높은 온도에서 일어난다는 것을 알 수 있다[13]. 실리카의 경우 200~300°C에서 발열 피크가 나타나야 하지만 습윤 겔이 아닌 450°C에서의 열처리를 거친 샘플을 분석한 것이기 때문에, 열처리 시 이미 에탄올이 증발하여 Fig. 6에서는 그 피크를 찾아볼 수 없었던 것이라 생각된다.

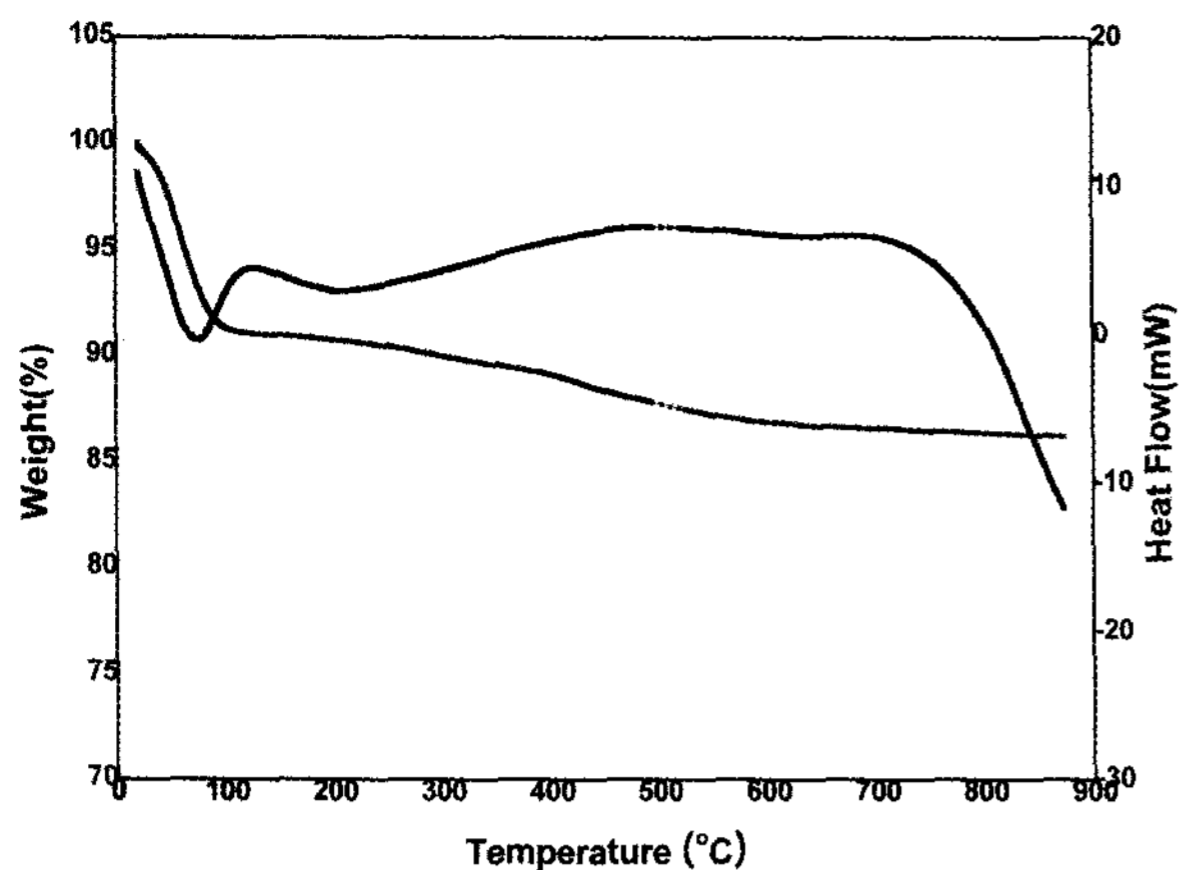


Fig. 6. DSC-TGA of silica gel.

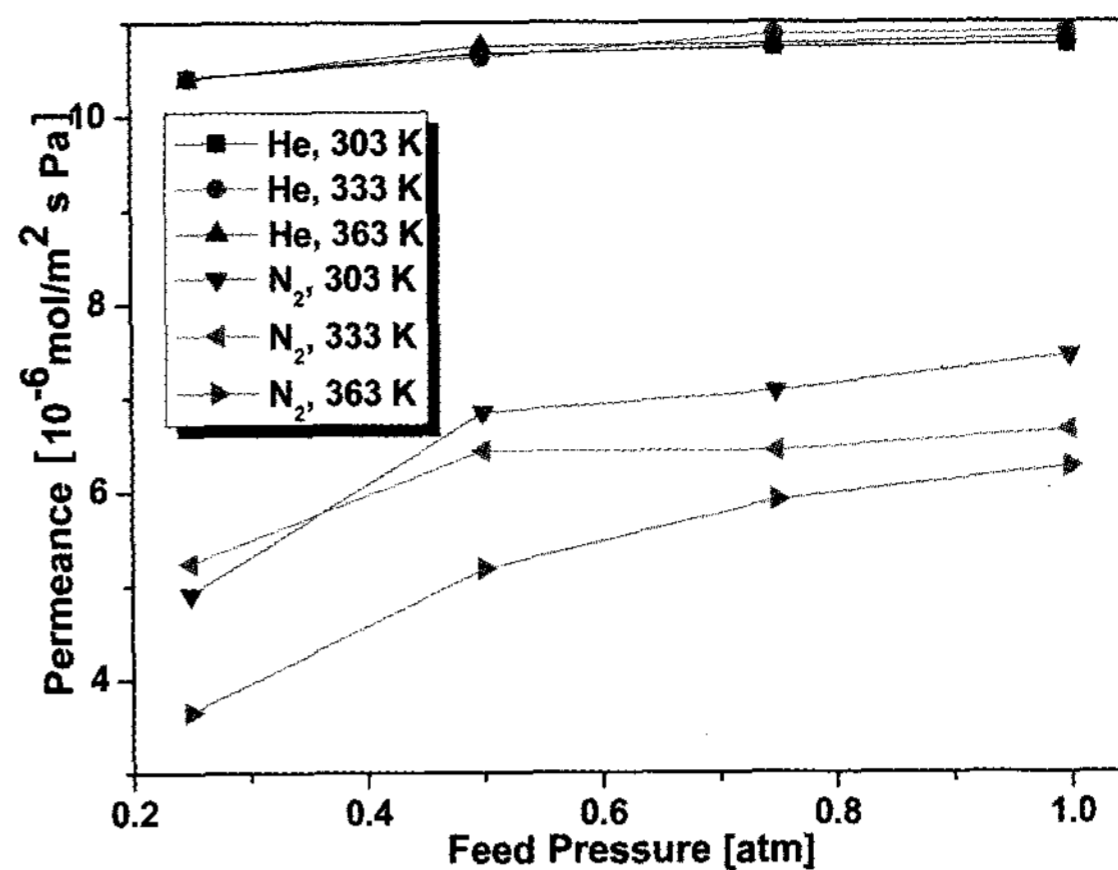
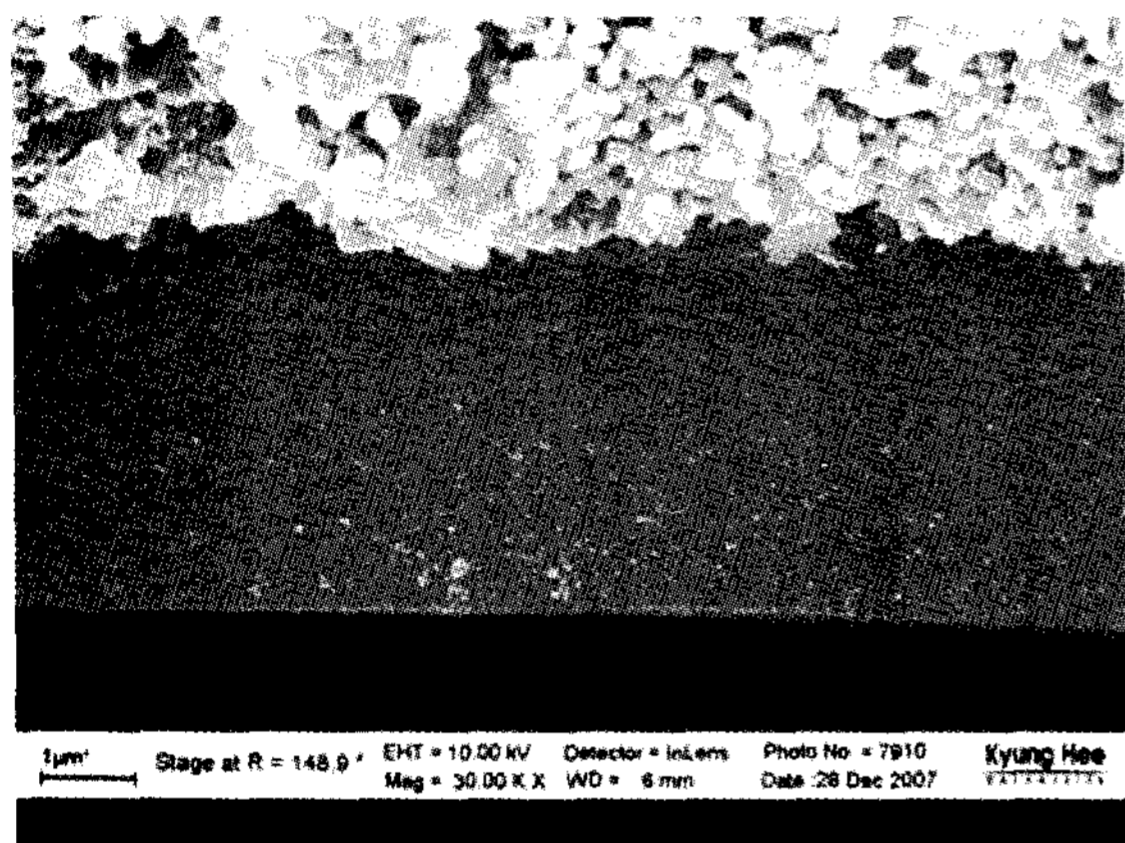
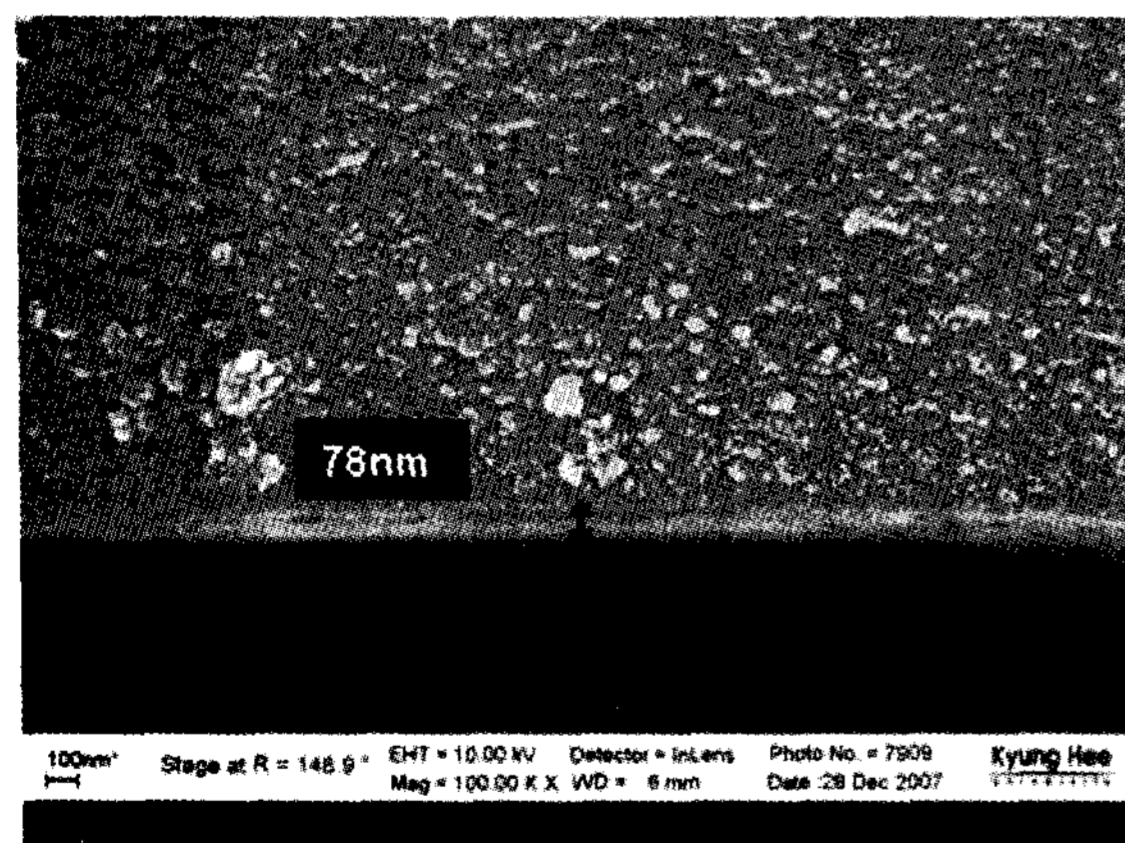


Fig. 8. He & N<sub>2</sub> permeation of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support.



(a)



(b)

Fig. 7. FE-SEM pictures of silica membrane: (a) cross-section (magnification 30,000); (b) cross-section (magnification 100,000×).

Fig. 7에  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 지지체를 실리카 졸로 코팅하여 제작한 실리카 복합 막의 FE-SEM 사진을 나타내었다. (a)는 실리카 복합 막의 단면을 30,000배

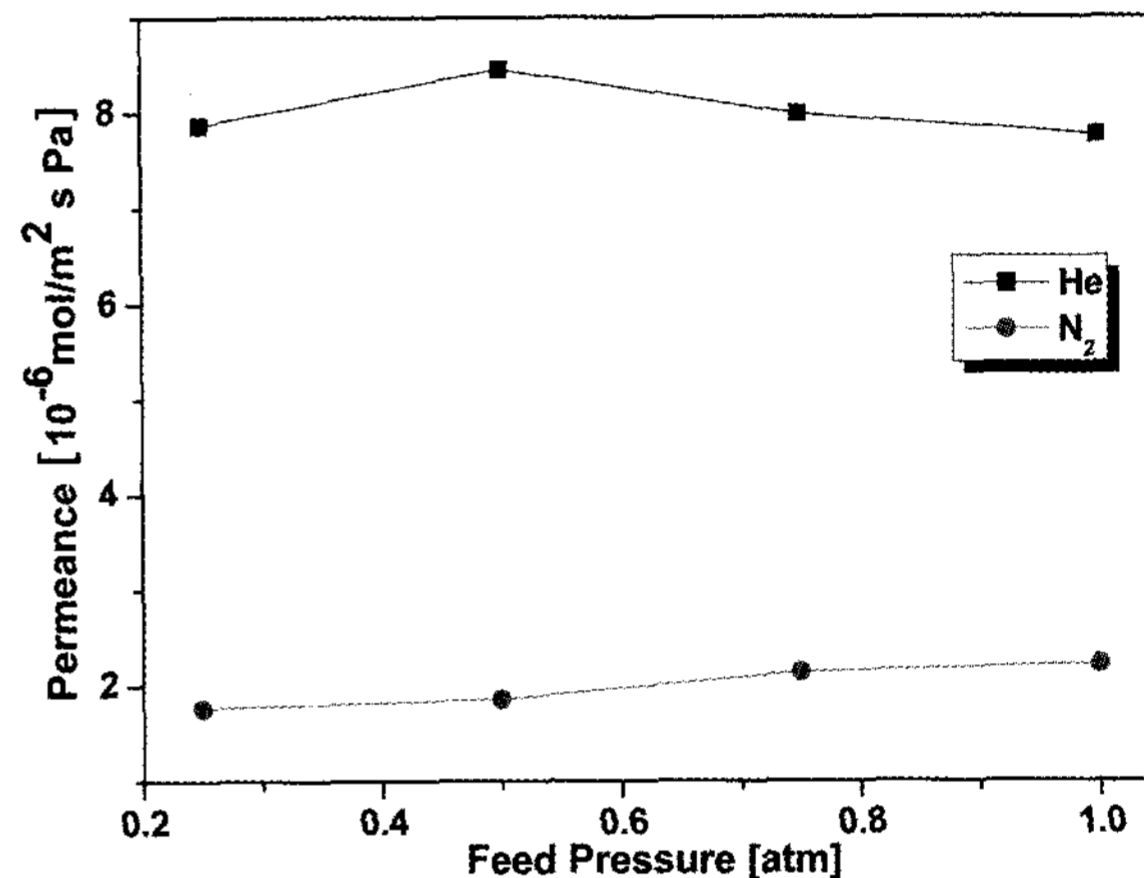


Fig. 9. He & N<sub>2</sub> permeation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support.

확대한 사진이며  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층 위에 실리카 층이 얇게 코팅되어 있다는 것을 알 수 있었다. (b)는 실리카 복합 막의 단면을 100,000배 확대한 사진이며 위에서부터 차례로  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>지지체,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층, 실리카층을 확인할 수 있었다. 그 결과 실리카 층의 두께는 약 78 nm 정도로 일반적인 투과층 두께인 60~100 nm의 범위에 속해 있다는 것을 확인할 수 있었다[14].

### 3.2. 가스투과실험

단일조성의 헬륨과 질소를 투과 기체로 하여 303~363 K의 온도에서 저압부의 압력을 대기압으로 하고 고압부의 압력을 0.25 atm, 0.5 atm, 0.75 atm, 1.0 atm으로 변화시켜 가면서 기체투과실험을 수행하였다. 본 실험에서는 각각 (a)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체, (b)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 지지체, (c) 실리카 졸 코팅액의 희석비율을 1 : 3으로 선택하였다.

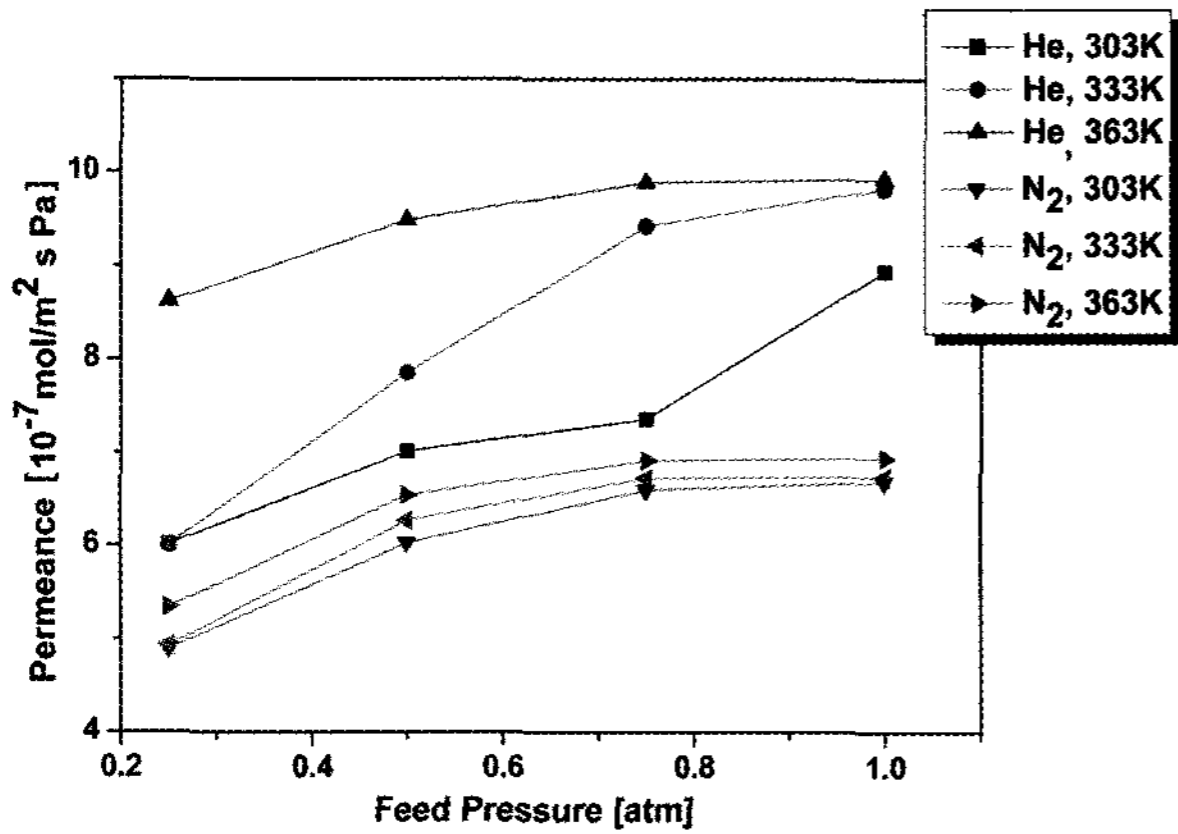


Fig. 10. He & N<sub>2</sub> permeation of 1 : 3.

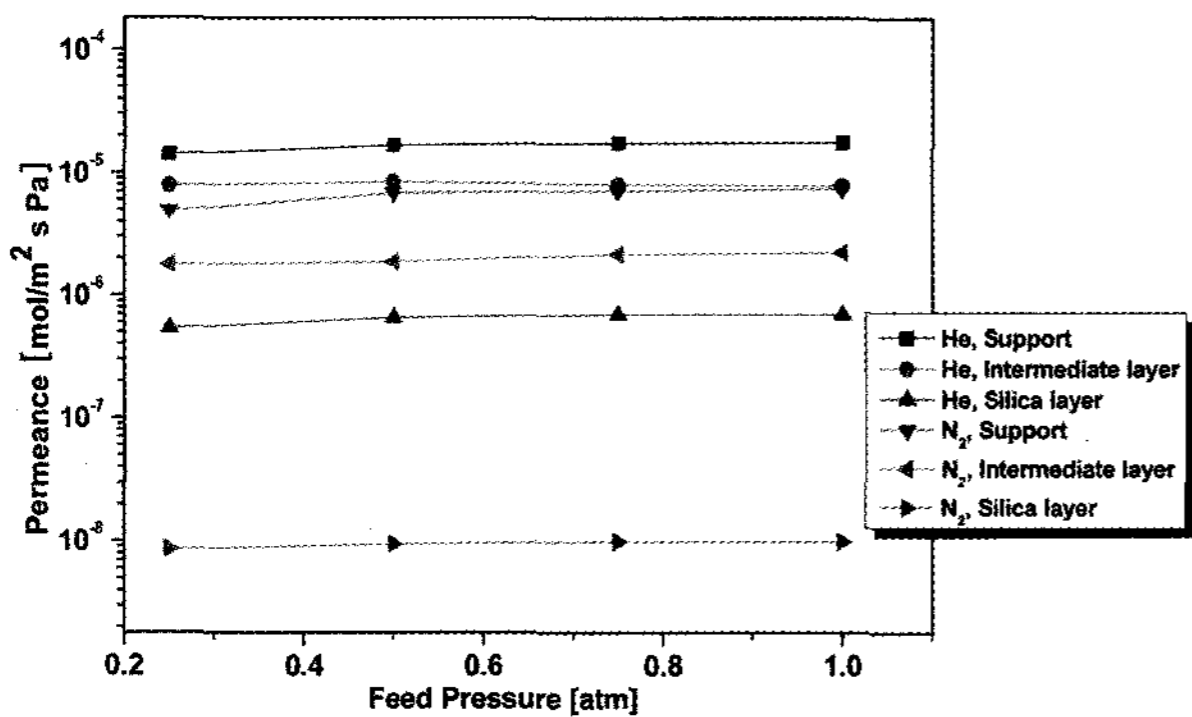


Fig. 11. He & N<sub>2</sub> permeation of support,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer and silica membrane.

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체의 기체 투과 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그 결과  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체의 경우 헬륨과 질소 모두 압력이 증가함에 따라 증가한다는 것을 알 수 있었다. 또한 헬륨의 경우 온도에 따른 변화가 거의 없지만 질소의 경우 온도가 증가함에 따라 투과도가 감소한다는 것을 알 수 있었다. 헬륨은  $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ , 질소는  $5 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  정도의 투과도를 나타내었다.

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체의 기공 크기는 막을 통과하는 확산 가스(He, N<sub>2</sub>)의 평균 자유 행로보다 훨씬 크기 때문에 일반적으로 점성흐름 모델에 의해 설명할 수 있다. 점성흐름 모델에 의한 기체 투과 특성은 일정 온도에서 평균 압력이 증가함에 따라 투과도 역시 선형적으로 증가하며, 일정 압력에서 투과도는 온도가 증가함에 따라 감소한다는 것이다[15].

Fig. 9는 중간층인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 지지체의 헬륨과 질소 투과도를 나타낸 것이다. 헬륨은  $8 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ , 질소는  $2 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  정도로

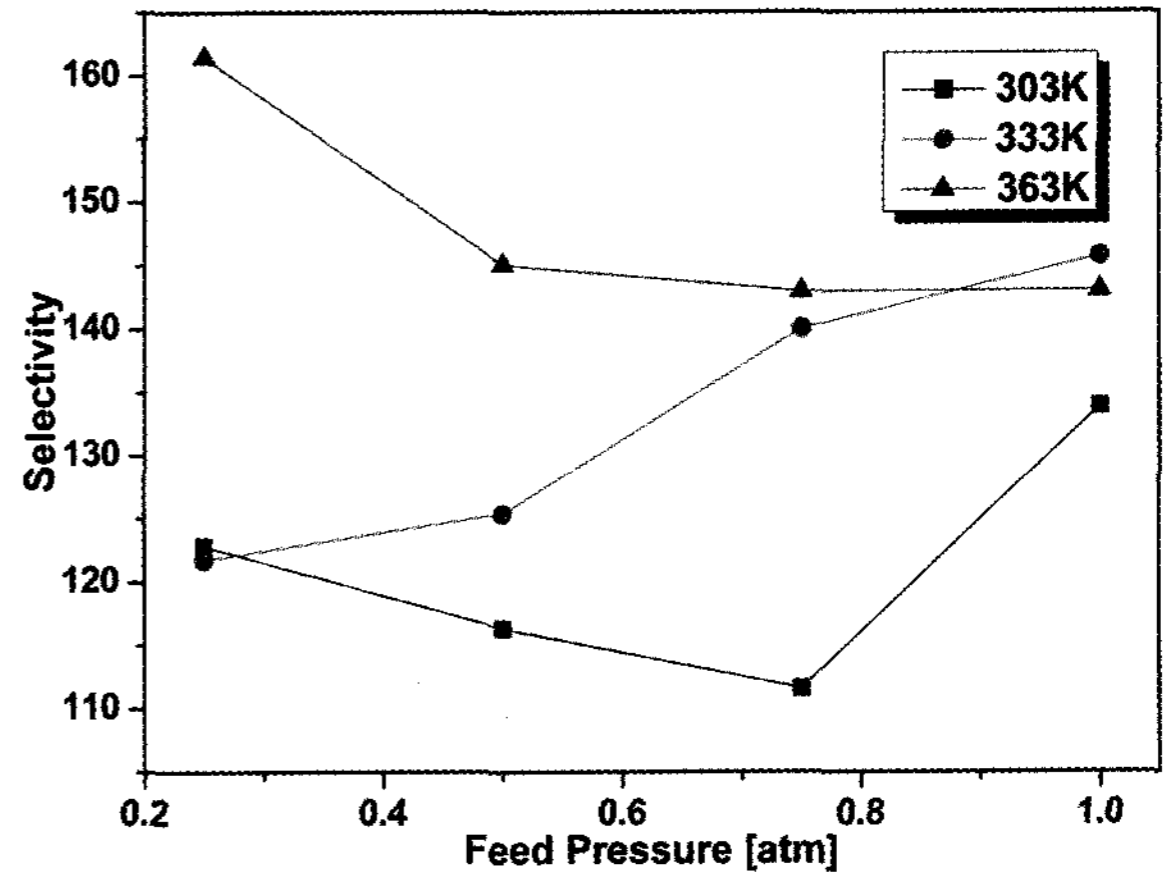


Fig. 12. He/N<sub>2</sub> selectivity of silica membrane.

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체에 비하여 투과도는 줄었으나 압력에 대한 영향이 거의 없는 걸로 보아 Knudsen 확산의 분리 메커니즘에 의해서만 분리가 일어나는, 거의 결합이 없는 막이라 볼 수 있다[16].

일반적으로 매크로 기공을 가지는 분리층에서는 점성흐름, 메조 기공을 가지는 분리층에서는 Knudsen흐름이 지배적이다[17]. 따라서 중간층인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층에서는 Fig. 7에 나타난 바와 같이 기공 크기가 4 nm 정도라는 점에서 Knudsen흐름이 지배적일 것이라 예상된다.

Fig. 10은 실리카 졸 코팅액의 희석비율 1 : 3의 막으로 투과도를 실험한 결과 헬륨과 질소의 경우 압력이 증가함에 따라 투과도 역시 증가한다는 것을 알 수 있다. 또한, 온도 변화에 따른 투과도 변화는 거의 찾아볼 수 없는데, 이는 일반적인 기체 투과 실험 온도인 200 ~ 600°C가 아닌 실온에 가까운 온도에서 30°C 정도의 변화만을 주어 실험을 수행하였기 때문이라 생각된다. 압력에 따른 변화가 가장 큰 실리카 막 1 : 3의 결과 헬륨의 경우  $6 \times 10^{-7} \sim 9 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ , 질소의 경우  $8 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  정도의 투과도를 나타내었다.

Fig. 11는 막의 코팅단계에 따른 헬륨과 질소의 투과도를 나타낸 것이다. 위에서부터  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 지지체, 실리카 코팅막에 이르기까지 코팅단계가 더해짐에 따라 투과도가 현저하게 줄어들었음을 확인할 수 있으며 이는 코팅을 거듭해나감에 따라 기공 크기가 작아졌다는 것을 의미한다고 볼 수 있다. 특히, 0.26 nm의 분자크기를 가지는 헬륨보다 0.36 nm의 분자 크기를 가지는 질소의 경우 코팅단계에 따른 차이가 훨씬 크다는 것을 확인할 수 있다. 이



결과는 실리카 층에서 막의 기공 크기보다 큰 입자의 투과율이 현저히 떨어지는 분자체 가름효과에 의한 분리가 지배적이라는 것을 나타낸다고 할 수 있다[18].

Fig. 12에 He/N<sub>2</sub> 선택도를 나타내었다. 110~160 정도의 선택도를 보이고 있으며 압력에 따른 영향보다는 온도가 증가함에 따라 선택도 역시 증가한다는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체를 두 차례 코팅함으로써 중간층으로 사용하기에 적합한 4  $\mu$ m 정도의 두께의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층을 형성할 수 있었다. 조성별 실리카 졸 합성을 통하여 실리카 졸의 최적 비율(TEOS : EtOH : H<sub>2</sub>O : HNO<sub>3</sub> = 1 : 5 : 6.8 : 0.12 mol%)을 결정할 수 있었으며, 희석비율이 volume ratio 1 : 3일 때 좋은 투과 특성결과를 얻을 수 있었다. 제조한 세라믹막을 사용하여 기체투과실험 결과 헬륨과 질소 모두 압력에 증가함에 따라 투과도 역시 증가한다는 것을 알 수 있었으며 온도에 따른 영향(303~363 K)은 매우 작다는 것도 알 수 있었다. 실리카 막의 경우 질소  $5 \times 10^{-9} \sim 7 \times 10^{-9}$  mol/m<sup>2</sup> · s · Pa, 헬륨  $6 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> · s · Pa의 투과도를 나타내었으며 He/N<sub>2</sub> 선택도는 110~160 이었다.

#### 참 고 문 헌

1. A. J. Burggraaf and L. Cot, "Fundamentals of inorganic membrane science and technology", Elsevier, Amsterdam (1996).
2. K. Yoshida, Y. Hirano, H. Fuji, T. Tsuru, and M. Asaeda, "Hydrothermal stability and performance of silica-zirconia membranes for hydrogen separation in hydrothermal conditions", *J. Chem. Eng. Jpn.*, **34**, 523 (2001).
3. Y. Yoshino, T. Suzuki, B. N. Nair, H. Taguchi, and N. Itoh, "Development of tubular substrates, silica based membranes and membrane modules for hydrogen separation at high temperature", *J. Membr. Sci.*, **267**, 8 (2005).
4. J. C. S. Wu, H. Sabol, G. W. Smith, D. L. Flowers, and P. K. T. Liu, "Characterization of hydrogen permselective microporous ceramic membranes", *J. Membr. Sci.*, **96**, 275 (1994).
5. B. K. Sea, M. Watanabe, K. Kusakabe, S. Morooka, and S. S. Kim, "Formation of hydrogen permselective silica membrane for elevated temperature hydrogen recovery from a mixture containing steam", *Gas Sep. Purif.* **10**, 187 (1996).
6. S. Gopalakrishnan, Y. Toshino, M. Nomura, B. N. Nair, and S.-I. Nakao, "A hybrid processing method for high performance hydrogen-selective silica membranes", *J. Membr. Sci.*, **297**, 5 (2007).
7. A. Julbe, C. Guizard, A. Larbot, L. Cat, and A. Giroir-Frendler, "The sol-gel approach to prepare candidate microporous inorganic membranes for membrane reactors", *J. Membr. Sci.*, **77**, 137 (1993).
8. R. J. R Uhlhorn, K. Keizer, and A. J. Burggraaf, "Gas transport and separation with ceramic membrane. Part I and II", *J. Membr. Sci.*, **66**, 259 (1992).
9. B. N. Nair, T. Yamaguchi, T. Okubo, H. Suematsu, K. Keizer, and S.-I. Nakao, "Sol-gel synthesis of molecular sieving silica membranes", *J. Membr. Sci.*, **135**, 237 (1997).
10. M. Tsapatsis and G. Gavalas, "Structure and aging characteristics of H<sub>2</sub> permselective SiO<sub>2</sub> vycor membranes", *J. Membr. Sci.*, **87**, 281 (1994).
11. N. Das and H. S. Maiti, "Formation of pore structure in tape-cast alumina membranes—effects of binder content and firing temperature", *J. Membr. Sci.*, **140**, 205 (1998).
12. C.-H. Chang, "Thermal and hydrothermal stability and its improvement of nano-structure ceramic membranes", *Doctor's Thesis University of Cincinnati* (1993).
13. 作花濟夫 `ゾルーゲル法の科学(機能性ガラスおよびセラミックスの低温合成) `アグネ承風社 (1988).
14. K.-H. Lee, B. Sea, and D.-W. Lee, "Microstructure and pore size control of silica membrane for gas separation at elevated temperatures", *Membrane Journal*, **7**, 42 (2005).
15. M. Pakizeh, M. R. Omidkhah, and A. Zarringhalam, "Study of mass transfer through new templated



- silica membranes prepared by sol-gel method”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32(12)**, 2032 (2007).
16. D. Lee and S. T. Oyama, “Gas permeation characteristics of a hydrogen selective supported silica membrane”, *J. Membr. Sci.*, **210**, 291 (2002).
17. R. R. Bhave, *Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York (1991).
18. E. S. Kikkinides, K. A. Stoitsas, and V. T. Zaspalis, “Correlation of structural and permeation properties in sol-gel made nano-porous membranes”, *J. Colloid and Int. Sci.*, **259**, 322 (2003).