

# 다공성 세라믹 분리막 재료의 연구 현황 (고온 수소 분리용 소재 중심)

송인혁, 박영조, 이창래, 최준환, 김용진, 김해두 | 재료연구소

## 1. 서론

인류학계에 따르면 한 사회에서 진보의 상대적 수준을 가늠할 수 있는 좋은 잣대가 바로 1인당 에너지 소비량이다. 지난 200년 동안 서구 사회의 1인당 에너지 소비량은 역사에 기록된 다른 모든 사회를 합해 산출한 1인당 에너지 소비량보다 많았다.<sup>(1)</sup> 이는 현대 산업이 발전함에 힘에 따라 많은 양의 에너지가 요구되고 있기 때문이다. 특히 국제원유 가격은 2007년 11월 현재 배럴당 90달러대에 육박하면서 다시 고유가 행진이 계속되고 있다. 세계 각국은 이와 같은 에너지 문제를 해결하기 위한 대안을 수소에서 찾고 있다. 현재 수소를 꿈의 에너지로 바꾸는 기술을 개발하기 위해 막대한 예산을 투자하고 있는 것이다. 수소는 원자기호 'H'로 원자기호 1번, 원자량은 1.00794이다. 수소는 화학적으로 매우 반응성이 높아 그 자체보다 대부분 물(H<sub>2</sub>O)이나 화석연료, 식물·동물 등의 구성성분으로 존재한다.

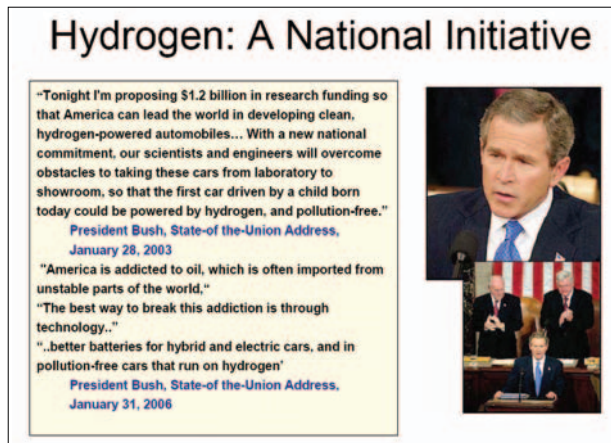


그림 1. 수소 분야 연구의 중요성-미국 부시대통령의 연설문

수소는 석유화학공업, 전자산업분야의 수요도 많으나 현재는 에너지와 자원을 대량으로 소비하는 종래의 기술로부터 탈피하여 적은 자원으로 높은 에너지 효율을 발휘하는 연료전지의 저공해 에너지원으로서 각광을 받고 있

다. 미국 DOE에서는 2005년도 예산안에 연료전지 개발 및 자동차로의 응용 등에 약 2억 1,900만 달러를 상정하였으며 일본 경제 산업성 역시 2010년까지 연료전지 자동차 5만대, 2020년까지 500만대를 보급기로 하였다. 이러한 계획에 따르면 8500개의 수소 스테이션과 연간 150만톤의 수소가 필요하게 되며 우리나라의 경우에도 2000년부터 수소에너지 제조, 저장, 이용에 관한 연구 개발이 진행되고 있으며, 현대자동차는 2010년까지 연간 1만대의 수소 자동차 생산을 계획하고 있다.<sup>[2]</sup>

수소를 생산하기 위한 방법은 여러 가지이다. 오늘날 수소 가운데 반 정도가 수증기 개질 공정을 거쳐 천연가스로부터 추출된다. 이때 천연가스는 촉매 변환 장치에서 수증기와 반응한다. 그러므로 수증기 개질 공정에서 수소 원자들이 떨어져 나옴으로서 생산되는 수소를 효율적으로 포집할 수 있는 경제적이고 선택적인 공정 개발이 요구되고 있다. 이를 위하여 최근 무기 세라믹 분리막의 분리 능력과 촉매의 활성을 결합하여 촉매반응과 반응물 및 생성물의 분리능을 동시에 수행할 수 있는 기술이 최근 들어 광범위하게 연구되고 있다. 특히 탄화수소를 개질하여 수소를 제조하는 공정에 대한 많은 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>[3-4]</sup> 탄화수소로부터 합성가스를 제조하는 공정을 보면, 아래의 반응식 (1), (2)와 같은 스팀개질 및 일산화탄소 수성반응을 통하여 고분자전해질용 연료전지(PEMFC)의 원료가스인 수소를 제조한다. 전체 반응은 반응식 (3)으로 표현할 수 있다.



현재까지 수소 분리막 소재로서 가장 많은 연구가 이루어지고 있는 소재는 현재 파라дум계 치밀 분리막, 제올라이트 또는 감마알루미나를 이용한 다공성 분리막 등이다.<sup>[5-8]</sup> 팔라дум계 치밀분리막의 경우 수소 이온의 전도에 의해 분리가 진행되기 때문에 높은 분리도를 얻을 수 있는 반면, 단위면적당 수소의 투과량이 낮고 제조공정이 매우 복잡하며 특히, 스테인레스류의 금속지지체를 사용하는 경우 수소 취성 문제를 야기한다. 반면, 다공성 분리막의 경우 높은 투과량을 얻을 수 있기 때문에 연료전지용 수소의 제조공정과 같이 낮은 선택도에서도 공정 구성이 가능한 시스템에 적용성이 기대된다. 현재까지 연구 또는 개발된 다공성 세라믹 분리막의 경우 대부분이 감마알루미나 혹은 제올라이트 소재를 이용하고 있다. 또한 최근에는 비산화물계인 나노 기공구조를 가진 SiC 혹은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 조성을 사용함으로써 600°C 이상의 고온에서 반응과 동시에 수소를 분리하기 위한 연구가 시작되고 있다.

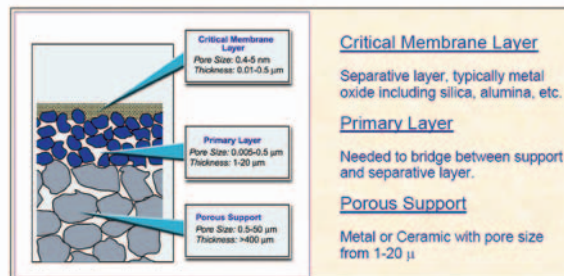


그림 2. 수소 분리막 재료의 일반적인 구조 및 특성

본 고에서는 재료연구소에서 기획과제로서 진행된 “나노 기공 재료의 응용 기술” 과제를 통하여 도출된 연구 분야인 수소 분리용 소재에 관하여 연구 현황을 중심으로 기술 분석을 실시하였다. 그리고 이를 통하여 분리막 공정

의 대한 이해를 높임으로서 향후 재료연구소에서 새로운 연구 분야를 확립하는데 도움이 되고자 한다.

## 2. 기체 분리막의 특성 및 기체 분리 메카니즘

분리막이란 서로 다른 두 물질 사이에 존재하는 선택적 장애물로서 어떤 물질을 선택적으로 통과시키거나 배제시키는 역할을 하는 소재를 말한다. 이러한 정의에 의하면 분리막의 구조나 재료, 분리막을 통과하는 물질의 상태나 이동 원리 등의 제한은 없다. 단지 두 물질 사이를 서로 격리시키고, 그 사이의 막을 통해 물질의 선택적 이동이 일어난다면 그 소재를 일반적으로 분리막이라고 부를 수 있다.

상용공정에서의 세라믹 분리막의 응용은 1980년대부터 정밀여과(microfiltration, MF)공정에 부분적으로 사용되기 시작하면서 본격화되었으며 현재는 기공크기 0.01~1.0 $\mu$ m 기공의 분리막은 상업적 생산단계에 있는 실정이다. 그러나 세라믹 막은 균열 없이 재현성 있게 제조하기가 어려울 뿐만 아니라 막의 균일성, 입자의 크기 및 분포와 같은 미세구조 제어와 막의 표면특성 개질이 어렵기 때문에 아직 완전한 상업적 단계에는 도달하지 못한 상태이다. 또한 세라믹 막소재는 출발원료가 고가이고 제조공정도 복잡할 뿐만 아니라 다량의 에너지가 소모되며, 구조적 취약성마저 가지고 있어 상용화에 어려움을 겪고 있다. 하지만 이런 어려운 기술적 문제에도 불구하고 세라믹 막의 필요성이 대두되는 것은 폴리머 분리막이 200 $^{\circ}$ C 정도의 조업 온도와 낮은 화학적 안정성 때문에 가혹한 조업 조건에서는 적용이 불가능하기 때문이다.

표 1. 세라믹 분리막의 장단점

장 점	단 점
<ul style="list-style-type: none"> <li>- 고온 열충격 저항성, 안정성 양호</li> <li>1000<math>^{\circ}</math>C 내외에서도 사용가능</li> <li>- 산, 염기 등 화학적 안정성 우수</li> <li>높은 내부식성</li> <li>- 분리막 장시간 사용가능</li> <li>사용수명이 보통 3~10년</li> <li>- 유기질 막보다 유리한 형상 및 배열 가능</li> <li>튜브, 다중채널, 허니컴, monolith 제조가능</li> <li>- 높은 기계적 강도로 고압 조업 가능</li> <li>고투과율, 높은 분리효율 가능</li> <li>- 미생물 및 세균의 오염방지 가능</li> <li>무기질로 미생물 억제 및 고온 살균 가능</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 제조 가격이 고가</li> <li>유기질 막에 비하여 10배 이상 고가</li> <li>- 균열 없는 기공 구조 제어 곤란</li> <li>막구조, 미세구조 재현 어려움</li> <li>- 취성을 가져 깨지기 쉬움</li> <li>대규모 분리막 제작이 어려움</li> <li>- 제조 공정이 복잡하고 고에너지 소모</li> <li>중간에 불순물이 혼합될 여지가 높음</li> <li>- 모듈 작업시 배관 및 밀봉이 어려움</li> <li>고온에서 열팽창 차이로 균열 발생</li> <li>- 복합 분리막으로 취성 개선시 성능 저하</li> </ul>

미세 기공의 무기막을 통한 기체 투과 메카니즘은 대체로 세 가지로 나눌 수 있다. 용적 확산 (Bulk Diffusion), Knudsen 확산 또는 분자 확산 (Knudsen Diffusion or Molecular Diffusion), 표면 확산 또는 활성화 확산 (Surface Diffusion or Activated Diffusion) 등이 있다.

용적 확산과 Knudsen 확산의 발생여부는 기체의 평균 자유경로 (mean free path)와 확산이 발생하는 기공의 크기와의 비에 의해 결정되며, 평균 자유 거리를 평균 기공 크기로 나눈 값을 Knudsen수,  $N_k$ 으로 정의한다. 용적

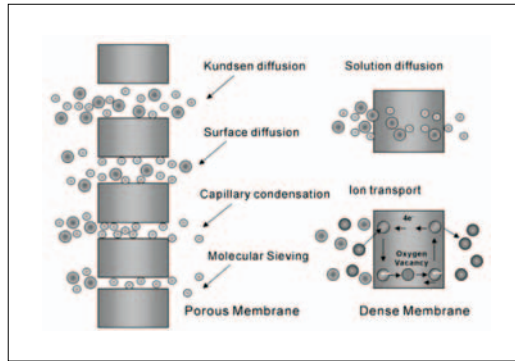


그림 3. 다공성 및 비다공성 분리막에 의한 분리 메커니즘 모식도<sup>[9]</sup>

확산의 경우는 기공의 크기가 기공을 통과하는 기체의 평균 자유 경로보다 커서 기체 분자가 기공 벽과의 충돌보다 기체 분자끼리 충돌하면서 이동하는 메커니즘이며 따라서 막 기공의 분자적 특성에는 크게 의존하지 않는다. 분자 운동 이론에 의하면 용적 확산계수(diffusion coefficient)는 기체 압력에 반비례하고 온도의 3/2승에 비례한다. 반대로 기체의 평균 자유 경로가 기공 크기보다 큰 경우에는 확산되는 기체 분자는 기공 벽과 번번이 충돌하게 되어 Knudsen 확산이 지배적이 된다. 이 경우 충돌에 의해 확산 분자는 매우 짧은 시간동안 기공 벽에 흡착하게 되며 이때 운동의 모멘텀을 기공 표면에 잃게 된다. Knudsen 확산 계수는 온도의 제곱근에 비례하고 분자량에 반 비례한다. 따라서 이 경우 분리 인자(separation factor)는 투과하는 기체 분자의 분자량의 제곱근에 의해 결정된다.

Knudsen 확산은 보통  $Nk$ 가 10이상일 때 적용되며 저압, 고온에서 실리카, 알루미늄, 타이타니아, 그리고 복합체 세라믹 막에 있어서 기체 흐름을 지배하는 메커니즘으로 알려져 있다. 이때 Knudsen 확산의 flux는 다음과 같이 표현된다.

$$F_{kn} = \frac{2}{3} \frac{\epsilon \mu_k u r}{RLT}$$

여기서  $\epsilon$ 은 막의 기공도,  $r$ 은 기공의 반지름,  $\mu_k$ 는 형상인자(shape factor)로 막의 특성이며,  $L$ 은 막의 두께이다. 이때 분자속도인  $u$ 는 분자량의 제곱근의 역수에 비례하게 되며 따라서 이 메커니즘을 통한 기체간의 분리는 다른 조건들이 같은 경우 분자량 차이가 상당히 나야한다. 즉 Knudsen 확산은 기체의 평균자유행로( $\lambda$ )가 막의 기공크기( $r$ )에 비해 클 때 나타나며 이 경우는 가벼운 기체분자가 무거운 것에 비해 더 빨리 막을 통과하므로 기체혼합물의 분자량 차이가 클수록 높은 기체분리 효율을 기대할 수 있다. 그러나 다공성막의 기공벽에 기체가 흡착된 후 표면 농도구배의 영향으로 확산-이동하여 분리되는 표면확산 메커니즘은 무거운 기체일수록 흡착 및 표면확산이 유리하므로 Knudsen 확산과 반대 현상을 나타낸다.

체가름(molecular sieving)은 분리막의 기공크기가 분자크기보다 작을 때 기체 분자의 크기 차이로 기체를 분리하는 메커니즘으로 액상 분리에 주로 적용되며, 모세관 응축 메커니즘은 혼합기체 중 한 성분이 기공 내에 모세관 응축을 일으킨 후 막의 반대쪽에서 이동하여 응축된 기체가 다시 기화되어 분리가 일어난다. 위에서 설명한 다공성 분리막 메커니즘과 달리 비다공성 분리막에서 적용되는 용해 확산 분리 메커니즘은 고분자 막을 통한 기체분리

나 은, 팔라듐 등의 무기막을 통한 수소분리에 적용되는데 고압부에서 흡착-용해된 기체가 농도구배에 따라 반대편으로 확산되어 저압부에서 탈착하여 기체가 분리된다. 마지막으로 이온전달 분리 메커니즘은 SOFC, MCFC의 고체 혹은 용융 전해질 내의 이온 전달 과정과 유사하며 이온전도성 혹은 혼합전도성 산화물을 주원료로 격자 내 결함을 통해 이온이 이동하는 메커니즘으로 기체를 분리하며 산소 분리 등에 적용 가능하다.

표 2. 수증기 개질 공정을 통한 수소 분리시 나타날 수 있는 기체 분자의 반경<sup>[10]</sup>

Molecule	Kinetic sieving diameter (nm)
He	0.260
H <sub>2</sub>	0.289
NO	0.317
CO <sub>2</sub>	0.330
Ar	0.340
O <sub>2</sub>	0.346
N <sub>2</sub>	0.364
CO	0.376
CH <sub>4</sub>	0.380

### 3. 수소 분리에 이용될 수 있는 다공성 분리막 소재

분리막 소재가 우수한 분리 특성을 가지기 위해서는 다음과 같은 조건이 만족되어야 한다. 즉 i) 박막화에 의한 투과 속도 증대, ii) 결함(defect or pin hole)이 없는 양질의 분리층, iii) 균일한 세공 분포, iv) 투과 저항이 거의 없는 지지체, v) 내구성 화학적 안정성이 요구된다. 이러한 조건을 고려하면서 동시에 분리층의 기계적 물성을 보완하기 위해, 다공성 지지체(porous support)에 박막을 코팅하여 복합화 하는 것이 일반적이다. 이때 코팅막과 지지체의 열팽창 계수 차이에 의해 고온에서 복합 재료의 안정성이 저하될 우려가 있으므로 열팽창에 따른 응력을 최소화 할 수 있는 재료의 선택이 필요하다. 특히, 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 가장 좋은 방법으로는 다공성 지지체와 분리 코팅막을 조성적 측면에서 동일화 시키는 연구가 바람직하다.

#### 3.1 제올라이트막<sup>[11-15]</sup>

제올라이트는 최소 기공경이 약 0.3~1nm인 균일한 기공 구조를 갖는 Al-Si-O 조성의 결정이다. 제올라이트는 기체 분자 크기에 기공을 갖기 때문에 일정한 기체를 선택적으로 흡착한다. 따라서 제올라이트는 다양한 분리공정에 활용되어져 왔다. 현재까지 가장 많이 합성되고 있는 제올라이트 무기막은 ZSM-5 또는 Silicalite이며, 그 밖에 제올라이트 A, ferrierite 등도 있다. 또한 제올라이트 무기막의 응용도 주로 기체 또는 용액 분리에 한정되어 있지만 촉매 및 담체로의 응용, 기체 센서 또는 제올라이트 전극으로서의 활용 가능성도 매우 높은 것으로 보여 진다. 최근에는 균일한 메조세공을 가진 필름에 대한 연구가 활발해지고 있어 세공의 영역이 미세세공에서 메조세공까지 넓혀지고 있는 상황이다. 일반적으로 고분자 막에 비해 균일한 세공을 얻을 수 있으며, 규격화된 구조와 크기를 나타낼 수 있는 특징을 가진다. 뿐만 아니라 동일한 구조의 제올라이트 막에서도 Si/Al 비율과 이온교환에 따라 세

공특성이 달라질 수 있고, 제올라이트 막에 촉매 활성점을 도입할 수 있는 등 여러 가지로 사용될 수 있는 장점이 있다. 제올라이트의 세공구조는 1 차원에서부터 3 차원에 이르기 까지 다양하게 설계될 수 있는데, 1 차원적인 제올라이트의 경우 제올라이트 결정의 배향은 제올라이트 층의 채널 방향이 담체로 이용되는 무기막 층에 대해 수직적인 방향으로 존재해야 제올라이트 막으로서 활용될 수 있다. 제올라이트 막은 높은 결정성을 가지므로 투과선택성이 높으나 제막에 있어 어려움이 있으며 형성된 막막의 두께도 매우 두꺼워 투과율이 떨어진다.

### 3.2 실리카막<sup>[16-18]</sup>

실리카 막은 상분리/용출법, 졸겔법, CVD법 및 무기고분자의 열분해법으로 제조되며, micropore를 가진 선택 분리막으로 기대되고 있다. 상대적으로 낮은 온도에서 상변화를 유발하는 알루미늄이나 산화 분위기에서 기공의 심한 변화를 일으키는 탄소와는 달리, 실리카는 산화 및 환원 분위기에서 열적, 화학적, 구조적으로 비교적 안정하다. 실리카는 그 구조를 제조 방법과 제조 조건을 조절함으로써 제어 가능하기 때문에 기체 분리막으로 상당히 유력한 소재이다. 일반적으로 마이크로 기공성 실리카 막은 다공성 지지체 표면에 다양한 방법으로 실리카 막을 코팅시켜 제조되며, 다공성 지지체는 실리카 분리 층에 기계적 강도를 제공한다. 졸겔 방법에 있어서 실리카 막은 마크로 기공성  $\alpha$ -알루미나 표면에 마이크로 두께로 코팅된  $\gamma$ -알루미나 층을 코팅하여 얻어진 복합 지지체 표면에 폴리머 실리카 졸을 코팅함으로써 제조되어 진다. 폴리머 실리카 층은 그런다음 400~800°C에서 하소되며 이때 실리카 분리 층의 두께는 약 50~100nm이다. 실리카 졸은 TMOS, TEOS 등 알콕시실레인(alkoxysilanes)과 클로로실레인(chlorosilane)으로부터 제조된다.

표 3. 다양한 공정에 의해 제조된 실리카 멤브레인의 수소 선택성 비교<sup>[19-27]</sup>

Type of membrane	H <sub>2</sub> permeance ( $\times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ )	Selectivity	Hydrothermal stability	Reference
CVD TEOS	0.89 – 9.8	>1000 H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	7% moisture no degradation	Yan et al.
CVD TEOS	2	10 – 230 H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>		Hwang et al.
CVD TEOS	5	1250 H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> dropped to 800 after 15 h	Nomura et al.
CVD SiO <sub>2</sub>	0.34 – 2	12–72 H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Flux 60% lower	Wu et al.
Colloidal silica	130	70 H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>		Naito et al.
Sol – gel TEOS	200	40 – 200 H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>		de Vos and Verweij
Sol – gel TEOS	10	1265 H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>		Kusakabe et al.
Sol – gel	100	15 H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>		Collins et al.
Sol – gel (two – step)	2	24 H <sub>2</sub> /CO	Stable over 200 h	Duke et al.

### 3.3 다공성 SiC막<sup>[28-31]</sup>

일본의 NEDO는 5개년 project로 고온 수소분리를 위하여 다공성 알루미늄 지지체위에 내열 내산화성 등 고온 특성이 우수한 SiC nanoporous 멤브레인을 제조하는 연구를 “R & D Project on Highly Efficient Ceramic

Membranes for High-Temperature Separation of Hydrogen”라는 제목으로 2002년부터 시작되어 수행하고 있다. 이 project의 주 내용으로는 amorphous SiC, SiCBN, SiMO, ZrMO 등의 세라믹 멤브레인을 sol-gel, polymer pyrolysis, CVD 방법으로 500°C 이상의 고온에서  $1 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup>.s.Pa (Pd 멤브레인 대비 10%~20%)의 투과도를 갖는 세라믹 막을 제조하고 모듈화하여 천연가스의 스팀 리포밍에 의한 수소제조 및 분리반응에 적용하여 Hydrogen fuel station, 연료전지의 소형 리포머, 석유화학산업의 고효율화 등에 응용하는 것이다.

Amorphous silica, Zeolite membrane 등의 다공성 세라믹 분리막은 수소를 선택적으로 투과하나 고온, 스팀 존재하에서는 막이 급격히 불안정하게 되어 선택도, 투과도 등에 변화를 초래한다. 이와 같은 이유는 다공성 세라믹 막인 경우에는 surface 또는 Knudsen diffusion 등 molecular diffusion에 의해 수소를 분리하므로 기공의 미세구조에 큰 영향을 받아 Amorphous silica, Zeolite membrane,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등 세라믹막은 고온, 스팀 존재하에서 기공의 크기 및 형태가 변화되어 수소에 대한 선택도, 투과도 등에 변화를 초래하기 때문이다. 실리콘카바이드는 강한 공유 결합성 화합물로 고온, 스팀 존재하에서도 구조가 변하지 않는 장점을 가지고 있어 고온 수소 분리막으로 일본의 도쿄대학, 미국의 Oak Ridge Lab. 등을 중심으로 많은 연구가 진행되어 지고 있으며 국내에서도 요업기술원, 화학연구소 등에서 연구가 진행되고 있다.

### 3.4 탄소막<sup>[32-33]</sup>

기체 분리용 탄소막은 일반적으로 폴리이미드, PVDC, PFA, 셀룰로오즈, PAN, 페놀, 포름알데히드 등 열경화성 폴리머의 열분해(pyrolysis)에 의해 제조된다. 열분해 온도는 대략 500~1000°C 부근이며 탄소막의 기체 투과 특성은 전구체 물질에 의존한다. 높은 열분해 온도에서는 흑연화(graphitization)가 일어난다. 탄소 분자 체가름(CMS) 막의 기공 크기는 초기 전구체 형상 뿐만 아니라 온도, 가열속도, 가열 분위기 등 열분해 조건에 의존한다. 초기 전구체의 형상은 큰 마크로 기공에 영향을 주는 반면 열분해 조건은 마이크로 기공에 영향을 준다. 폴리머질 화합물의 열분해는 1nm 이하의 매우 좁은 마이크로 분포를 갖는 탄소 물질을 유발하는데, 마이크로 기공경이 기체 분자 크기와 유사하여 기체 분리를 가능하게 한다. 탄소막의 경우 대부분의 기체혼합물(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)에 대해 높은 선택도를 가지고 있으나, 열분해 후 얻어지는 탄소막의 성형 및 기계적 강도의 해결이 우선적으로 요구된다. 이를 해결하기 위해서 가공성이 우수한 고분자 전구체의 개발, 유무기 복합소재의 전구체로의 이용, 미세 다공성 세라믹막을 지지체로 활용하는 방법이 강구되고 있다. 탄소막은 높은 표면적에 비해 투과율이 낮고 기계적 강도가 약하고 안정성이 떨어진다는 단점이 있다.

### 3.5 알루미늄 막<sup>[34-35]</sup>

알루미늄 막에 대한 연구는 1980년대 중반 이후 급속도로 발전하여 그 제조 방법 및 제조상의 특성 등 상당부분의 연구가 이루어진 상태이며, 가장 최근에는 분리 대상물의 물리, 화학적인 특성을 이용하여 분리 효율을 증대시키려는 연구로서 촉매 물질 등을 제조된 막의 기공에 함침시키는 등의 연구가 진행되고 있다. 이러한 시도는 과거 제조된 무기 재료 막을 통한 기체 분리의 경우, 분리 메커니즘이 주로 Knudsen 확산으로 밝혀졌으나, 이 메커니즘이 기체 분자의 분자량에 의존하므로 분자량이 비슷한 혼합기체의 경우 선택도가 낮아 이를 개선할 방법의 일환으로 시작되었다. 알루미늄 막은 기계적, 열적, 화학적으로 안정하기 때문에 기체분리막의 지지체로 주로 활용되어 지고 있으며, 그 자체로 수소 분리막으로 활용되어 지고 있지는 않다.

### 3.6 질화규소 막<sup>[36]</sup>

가스 분리용 세라믹스 막의 지지체 뿐만 아니라 분리막 재료로서 많은 주목을 받고 있다. 특히 SiC 소재와 더불어 대표적인 비산화물계 소재로서 내열성 및 내열 충격성이 우수하고 고온 조건하(300℃ 이상, 600–1000℃)에서 사용하기에 적합하다. 질화규소 지지체는 질화규소화합물을 이용하는 방법과 실리콘 분말을 이용하여 질화공정을 통하여 제작하는 방법이 연구되고 있다. 질화규소 분리막을 위한 소재로는 일반적으로 폴리실라잔(polysilazane)이라는 규소계 무기 고분자를 사용한다. 구체적인 막형성 방법으로는 종래의 박막 형성 공정에서 사용되고 있는 dip coating 법, 스크린 인쇄법, 스프레이법, 기상 반응을 수반하는 CVD 법이 연구되고 있다. 현재 질화규소를 이용한 분리막에 관한 연구는 주로 일본의 노리다케 등에서 연구되어지고 있으며, 현재 기계연구원 재료연구소 본 연구팀에서 연구를 수행하고 있다.

## 4. 세라믹 분리막의 응용 분야

세라믹 분리막의 응용범위는 식료, 음료 분야에서 기체분리, 환경, 막반응기에 이르기까지 다양하게 적용되고 있으며 미국의 Norton, Air products, 일본의 NGK insulator, 프랑스의 Ceraver 등의 업체가 세라믹막의 상용화에 주력하고 있다. 이중 최근까지 세라믹 분리막이 적용되고 있는 응용 분야는 액상분리에서 식품, 의약 등의 정밀여과로 가장 많은 상용 공정이 개발 조업 중에 있으며 기체분리에서는 현재 상업적 규모의 실용화가 이루어지지 않았지만 수소분리, 산소생산 및 합성가스 생산 분야에 pilot 급 공정 연구가 진행되고 있다. 또한 각 분리막의 요소 기술을 이용한 막반응기를 화학공정에 적용하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 분리막을 적용한 반응기는 반응과 분리를 동시에 수행할 수 있기 때문에 장치규모를 줄일 수 있고, 생성물을 분리막을 통해 연속적으로 선택 제거함으로써 열역학적 평형보다 더 높은 전환율을 얻을 수 있는 장점이 있다.

표 4. 세라믹 분리막의 응용범위 및 관련 업체<sup>[9]</sup>

분야	응용 범위	관련 업체
식품, 음료	clarification, sterilization, concentration, membrane emulsification	Norton, Ceraver, Osmonics
기체 분리	hydrogen separation, coal gasification, flue gas separation, nitrogen/oxygen enrichment, removal of carbon dioxide	Air products, Praxair, Dutch Energy Center, Teijin Limited
환경	removal of precipitated radionuclides, waste water processing, dewatering of hazardous wastes	Ceram Filtre, Norton
생물공학/제약	concentration, purification, separation/removal	SPEC, NGK insulator, Osmonics
석유화학	waste-oil hydrogenation process, catalytical dehydrogenation, coal gasification	Du Pont, Alcoa, SPEC, BP, Litton Life support
금속정제	removal of impurities, separation of oils from o/w emulsions	Corning Glass
촉매막 반응기	decomposition reaction, dehydrogenation, hydrogenation, dehydration, synthetic gas production by POX reaction, combustion	Chemicals, Praxair, Ceramtec



## 5. 기술 개발 동향

### 5.1 기체 분리막 관련 연구 동향<sup>[37]</sup>

최초의 무기질 분리막 소재 개발은 1940년대에 Manhattan Project에 의해 UF<sub>6</sub> 우라늄 동위원소 분리에 의한 우라늄 농축용 무기질 분리막 소재를 개발하였다. 프랑스 과학자들에 의한 1950년 후반과 1960년 초반의 동위원소 농축용 무기질 분리막 연구결과는 현재 상업용 무기질 분리막 소재에 대한 기초 기술을 제공하였다. 1960년 중반에는 수용액으로부터 전해질을 분리하기 위하여 Oak Ridge National Laboratory에서는 다공성 탄소 튜브 지지체에 용액법으로 ZrO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub>를 코팅하여 무기질 분리막을 제조하였고, 이러한 연구들은 1970년대 Union Carbide사에 의해 개발된 Ucarsep<sup>®</sup> 분리막의 기초 기술을 제공하였다. Ucarsep<sup>®</sup> 분리막은 탄소 튜브의 내벽에 ZrO<sub>2</sub> 막이 코팅된 형태이며 그 기술은 후에 프랑스 SFEC(현재 TECH-SEP)에 의해 수정 보완되어 특히 등록되었고 Carbosep<sup>®</sup> 분리막으로 상업화하였다. 1980년대에는 무기질 분리막 소재 기술의 기초 연구뿐만 아니라 상업화 연구도 본격적으로 진행되었다. 1986년에는 Alcan의 Anotec에서는 1950년대 프랑스와 스웨덴에서 우라늄 농축을 위해 개발한 분리막과 유사한 균일한 분포의 0.02와 0.2 $\mu$ m 기공을 갖는 비대칭 나노농업용 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분리막을 Al의 양극 산화에 의하여 제조하여 상업화하였다. 최근에는 GFT에서 기공 크기가 40Å ~ 1.0 $\mu$ m인 탄소 복합막을 개발한 바 있다. 1980년대 중반에는 다공성 지지체 위에 5 $\mu$ m 이하의 Pd 막과 그 합금막을 electrodeless plating, sputtering, spray pyrolysis, CVD 등의 공정으로 코팅하여 H<sub>2</sub> 선택도를 극대화한 복합막을 제조하였고 수소화(hydrogenation), 탈수소화(dehydrogenation), 탈수소화-산화(oxidation) 반응에 응용하였다. 1990년대 이후에는 투과도가 우수한 다공성 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체에 선택도가 우수한 치밀한 SiO<sub>2</sub>, Zeolite, Carbon 막을 코팅함으로써 우수한 투과도 및 선택도를 갖는 무기질 분리막을 제조하는 연구가 진행되어 왔으며 다양한 분야(CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> Separation)에서 그 응용 가능성을 평가하였다. 또한 단순히 분리 기능을 갖는 것뿐만 아니라 촉매 기능이 부여된 촉매 분리막 반응기(Catalytic Membrane Reactors)에 관한 연구도 진행되어 왔다. 위의 기술 동향을 바탕으로 최근의 분리막 기술 동향을 분석해 보면 (1) 분리막 소재의 무기화(Inorganic Membrane) 및 복합화(Composite Membrane), (2) 분리막 소재의 기능화(Catalytic Membrane Reactor), (3) 분리막 소재의 응용화(Industrial Application) 추세로 요약할 수 있다. 현재 미국과 일본을 중심으로 무기 막분리에 대한 연구가 진행되고 있으며, 대부분의 무기재료 관련회사들이 이를 상용화해 놓고 있다. 이러한 막의 제조는 오랜 기간에 걸친 know-how에 의해 이루어지는 것이기 때문에, 무기막 제조의 기술 축적과 기술개발이 동시에 이루어질 필요성이 있다. 일본의 경우, 1992년부터 에너지 산업기술 종합개발기구(NEDO: New Energy & Industrial Technology Development Organization)에서 지구환경산업기술 개발사업으로 일본 화인 세라믹센터(JFCC)와 일본 화인 세라믹협회(JFCA)가 주관되어 세라믹 재료의 고온특성을 이용해서, 300°C 이상의 고온가스로부터 이산화탄소의 회수를 가능하게 하는 분리막의 개발을 진행하고 있다. 또한 분리한 고온의 이산화탄소에서 잠열을 활용할 수 있도록 응용 기술의 개발뿐만 아니라 시스템의 최적화 및 시장적응성 등의 조사연구도 진행시켜 나가고 있다.

국내 분리막 산업의 경우를 보면, 1990년대에 이르러서야 급격히 발전하였고 석유화학산업, 전력산업, 페인트 산업, 제약, 식품산업, 의료산업 등에 막분리 소재의 사용 폭이 확장되고 있는 추세이다. 그러나 순수한 국내기술에 의해 개발이 이루어졌다고 보기는 외국의 분리막 회사로부터 기술을 전수받거나 외국계 한국인 회사가 특허를 출원한 것이 대부분인 실정이다. 1990년대 후반에 이르러서야 한양대학교, 한국에너지기술연구원, 한국화학연구원

을 중심으로 수소 분리용 Pd 복합막, 이미드계 폴리머를 이용한 N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 분리용 증공사막의 제조방법에 관한 기술 등이 개발되었다. 특히, 1990년대 분리막 연구는 고분자 분리 소재 개발에 연구 치중되어 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, He/N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리용 고분자 분리 소재 실용화가 초기 단계에 접어들었고, 1990년대에 국내 무기질 분리 소재 연구는 연세대학교에서 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리용 세라믹 분리막에 대한 기초 연구를 수행한 것이 대부분이다. 2000년에 접어들면서 고온 기체 분리 소재 기술의 중요성이 인식되어 과학기술부의 국가지정연구실 및 21C 프론티어 연구개발 사업의 일환으로 한국에너지기술연구원, 연세대학교, 한국화학연구원, 생산기술연구원 등에서 Perovskite 산화물을 활용한 O<sub>2</sub> 분리막, 제올라이트 소재를 활용한 CO<sub>2</sub> 분리막, 촉매 분리막 반응기(catalytic membrane reactor)에 대한 연구가 집중적으로 수행되고 있다. 특히, 주목할만한 점은 2000년 이후 고온 분리 소재 기술에 대한 연구가 분리막 소재뿐만 아니라 모듈 및 시스템화 기술에 관하여 장기적인 연구가 진행되고 있다는 점이다.

### 5.2 수소 분리막 관련 연구 동향

일본 NGK사에서는 세라믹 다공질 지지체의 표면에 금속 Pd 합금을 박막화한 멤브레인 필터를 제안하여 고효율 수소가스 정제용 멤브레인 분리기를 개발/생산하고 있다. 또한 MRT Technology사에서는 멤브레인 반응기를 이용하여 메탄가스로부터 99.99%의 수소를 생산할 수 있는 반응공정을 상업화하였다.

표 5. 각국의 세라믹 분리막을 이용한 수소제조 대형 프로젝트 현황<sup>[38]</sup>

국가	사업명	사업목표	비교분석
미국	DOE Hydrogen program	세라믹 멤브레인을 이용한 고효율 수소제조 장치 개발	SrCe <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>3-d</sub> BaCe <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>3-d</sub>
	DOE Vision 21 Energy Plan	세라믹 멤브레인 반응기를 이용한 전기, 합성가스, 수소 및 기타 유용한 화합물의 경제적, 효율적 생산시스템 개발	
일본	일본 NEDO R&D Project on Highly Efficient Ceramic membranes for high Temp. Separation of H <sub>2</sub>	고효율 고온 수소 분리막 제조	Si-M-O Zr-M-O SiC SiBCN

일본의 세라믹학회에서 발간되는 2006년 11월호 "Bulletin of the Ceramic Society of Japan" 저널의 특집호로서 수소 분리막 관련 논문이 발표되었으며, 이는 일본에서의 나노 기공재료의 대표적인 연구 분야인 수소분리막이 핫 이슈로 떠오르고 있음을 반영하고 있다.

표 6. 일본 세라믹학회 Bulletin의 수소 분리막 특집호: Bulletin of the ceramic society of Japan, vol.41 No.11, 2006

성명 (소속)	제목
Shin-ichi Nakao (The University of Tokyo)	Progresses in Ceramic Membranes for Hydrogen Gas Generation Hydrogen Production Technologies Using Ceramic Membranes
Mikihiro Nomura (Shibaura Institute of Technology) Shin-ichi Nakao (The University of Tokyo)	Development of Hydrogen Permselective Silica Membranes prepared by a Counter Diffusion Chemical Vapor Deposition Method
Masahi Asaeda (Hiroshima University) Toshinori Tsuru (Hiroshima University)	Development of Metal-doped Silica Membranes for Hydrogen Separation and Application to Membrane Reactor
Yuji Iwamoto (Japan Fine Ceramics Center)	Novel Ceramic-based Nanocomposite Membranes for High-temperature Separation of Hydrogen
Yumi H. Ikuhara (Japan Fine Ceramics Center) Hirosi Mori (Japan Fine Ceramics Center)	Evaluation of Hydrogen Affinity of Hydrogen Separation Membrane Materials at High Temperature
Ryuji Kojima (NOK Corp.)	Development of Capillary Type Module for High Temperature Hydrogen Separation
Yasushi Yoshino (Noritake Co., Limited)	Development of Tubular Silica Membrane Module for Hydrogen Separation at High Temperature
Takuro Nishimura (The University of Tokyo), Kimito Funatsu (The University of Tokyo), Hiromitsu Takaba (Tohoku University)	Development of a Support Technology for Design of Membrane Module in Hydrogen Separation
Nobuhiko Mori (NGK Insulators, Ltd.), Osamu Sakai (NGK Insulators, Ltd.), Naoyuki Ogawa (NGK Insulators, Ltd.)	Efficient Hydrogen Production System Using Highly Hydrogen-permeable Membrane
Wataru Ito (Nippon Steel Corp.), Toru Nagai (Nippon Steel Corp.)	Oxygen Separation from Compressed Air Using Mixed Conducting Perovskite Oxides
Koji Saito (Nippon Steel Corp.)	Structural Analysis Of Various Inorganic Oxides Materials Using Recent Solid State NMR Techniques
Hitoshi Takamura (Tohoku University)	Hydrogen Production from Methane by Using Ceria-based Oxygen Permeable Ceramics

표 7. 무기질 분리 소재의 대표적인 상업화 사례<sup>[39]</sup>

Manufacturer	Trade Name	Material	Pore	Geometry
USF/SCT	MEMBRALOX®	ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20~100nm	Monolith
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5nm~12μ m	
TECH-SEF	CERAFLO®	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2~1.0μ m	Monolith
	CARBOSEF®	ZrO <sub>2</sub> /C	10~300kD	Tube
		TiO <sub>2</sub> /C	0.14μ m	
	KERASEP®	TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>	0.1~0.45μ m	Tube
TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>		15~300kD	Monolith	
Le Carbone Lorraine CERASIV		C/C	0.1~1.4μ m	Tube
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1~1.2μ m	Tube/Mon.
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5~100nm	
		+TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
NGK		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub>	0.2~0.5μ m	Tube/Mon.
Whatman	ANOPORE®	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20nm~0.2μ m	Disk
Gaston Country	UCARSEP®	ZrO <sub>2</sub> /C	4nm	Tube
Du Pont/Carre		Zr(OH) <sub>4</sub> /SS	0.2~0.5μ m	Tube
TDK	DYNACERAM®	ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~10nm	Tube
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50 nm	
ATECH		SiC/SiC	0.05~1.0μ m	Tube/Mon.
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Asahi Glass		Glass	0.1~1.4μ m	Tube
Fuji Glass		Glass	4~90nm	Tube
		Glass	0.25~1.2μ m	
Fairey	SRRAT-PORE®	Ceramics/ceramics	1~10μ m	Tube/plate
	MICEROFILTREX®	SS	0.2~1μ m	Tube/plate
Osmonics	HYTREX®	Ag/none	0.2~5μ m	Tube/plate
	CERATREX®	Ceramics/ceramics	0.1μ m	
Ceramem		Ceramics/ceramics	0.05~0.5μ m	Honeycomb
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1~7μ m	
Trideltafiltration		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1~7μ m	Tube/mon.
Hoogovens		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1~1μ m	Tube
Steeneker		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4μ m	Tube
NOK		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2~6μ m	Tube
TOTO		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1~0.2μ m	Tube
		ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5~30nm	
Carre		ZrO <sub>2</sub> /SS		Tube

## 6. 수소분리막 관련 특허 분석

특허 분석의 목적은 수소 분리 막 분야의 전세계 특허의 출원 동향 파악 및 관련 특허 정보 확보를 위함으로, 특허 조사의 범위는 미국, 일본, 유럽 등이 포함된 전 세계 국가를 대상으로 특허(실용) 공개 공보, 특허(실용) 등록 공보를 중심으로 조사되었다. Data base는 Key word 검색을 통하여 실시하였으며, 중복 건 수를 고려하여 최종 184건을 조사 대상 건으로 선정하였다. Key word 검색에 사용된 단어는 “hydrogen”, “separation”, “membrane”, “purification”, “reformer”, “film” 등이다.

특허 분석결과 출원인 국적별 출원 건수로 본 국가별 patent powder를 비교하면 출원 건수와 출원인수로 본 국가별 순위는 일본이 절대적 우위에 있고 그 뒤를 미국, 독일, 프랑스 등이 따르고 있다. 한국의 특허 성과는 아직 미진한 편이다. 따라서, 국가적으로 이 분야에 대한 power를 키울 필요가 있다.

각국의 주요 연구 개발 주체를 보면, 일본의 미쯔비시 중공업, 도요다 자동차, NOK Corp, 닛산 자동차, NGK Insulators 등과 미국의 Membrane Technology 등이 주도 그룹을 형성하고 있다. 한국에서는 에너지기술연구원이 눈에 띈다. 출원(대상)국가, 출원 기술 분야 별로 본 현황은 일본과 미국이 기술 개발과 시장 형성을 주도하고 있는 것으로 판단되나, 수소 에너지 관련 산업의 비중에 비추어 수소 분리 막에 관한 특허 경쟁은 아직도 초기 단계라고 판단된다. 그리고, 2004년부터 세라믹 분야 출원이 많아지고 있음에 유의할 필요가 있다.

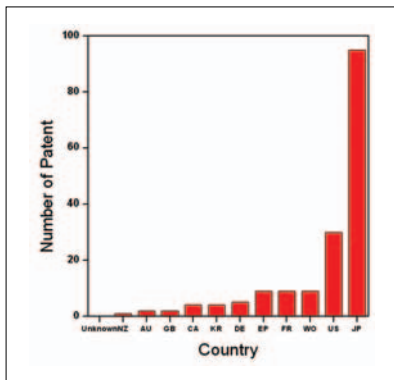


그림 4. 출원대상 국가별 특허 출원 동향

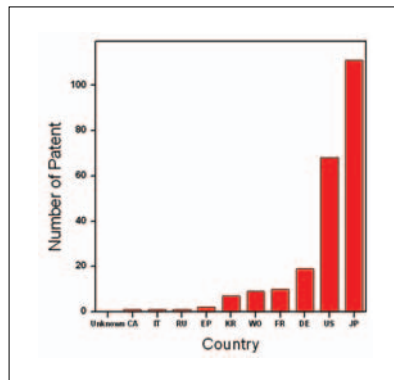


그림 5. 출원인 국적별 특허 출원 동향

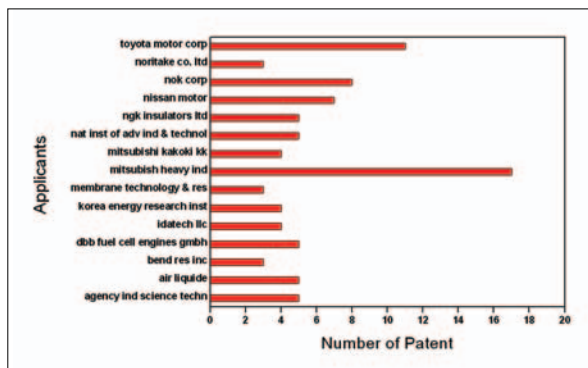


그림 6. 출원을 많이 한 출원인 랭킹(TOP 15)

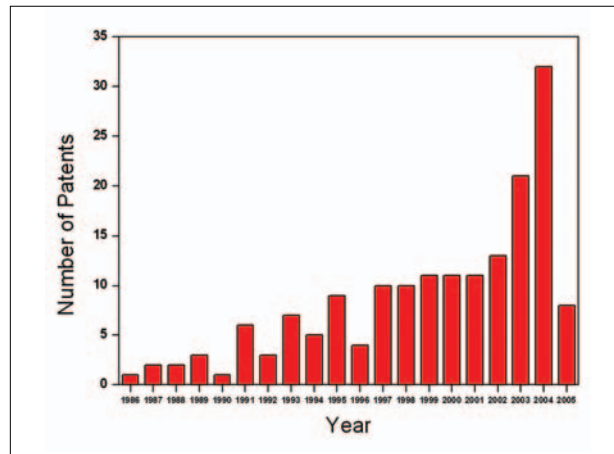


그림 7. 최근 20년간의 출원건수의 년도 별 추이

수소 분리막 기술 개발 분야의 기술적 성숙도 및 기술/특허 경쟁 방향을 살펴보면 출원인 및 발명자 수가 꾸준히 증가하고 있으며 특히 2003년부터 특허 출원건수의 증가가 두드러지고 있다. 자동차 회사나 에너지 개발 관련 회사 등을 중심으로 수소분리 막 관련 기술 개발이 이뤄짐을 알 수 있으며, 최근 10년간 후발 주자들도 이 연구 분야에 뛰어 들면서 특허 경쟁이 점차 달아오르고 있음을 알 수 있다. 일본, 미국 등의 선두 그룹이 상당한 기간 동안의 연구 개발 노하우를 갖고 있을 것으로 추정되나, 선두 그룹과의 Patent Power 격차가 아직은 크지 않다고 판단된다. 따라서, 경쟁력 있는 기술 개발 전략을 설정하여 노력한다면 향후 수년 내에 선두 그룹에 진입할 수도 있을 것으로 예상된다. 특히, 다공성 세라믹 분리 막 분야는 해당 특허가 많지 않은 만큼 이 분야에서 기술 혁신 과제를 선정하여 추진하는 것은 좋을 것으로 판단된다.

## 7. 결 론

무기막 제조기술의 발달로 인해 새로운 형태의 고성능 무기막이 개발됨에 따라 적용분야와 무기막 시장이 점차 커지고 있으나, 무기막의 상용화는 현재로서는 정밀여과(microfiltration), 한외여과(ultrafiltration), 생화학분리(bioseparation) 등과 같이 주로 액상분리 분야에 국한되어 있다. 수소와 같은 기체분리 등에 상용화 가능한 새로운 무기막의 개발은 활발하게 진행되고 있으나 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있다.

최근들어 천연가스로부터 수소를 분리하거나, 석탄의 가스화 반응(IGCC)으로부터 수소를 분리하기 위한 연구가 진행되고 있으며, 최대한 높은 온도에서 분리하는 것이 에너지 효율적으로 유리한 것으로 보고되어 지고 있다. 그러므로 이와 같은 분리를 위해서는 기존에 많이 사용되어지고 있는 비정질 실리카, 제올라이트 등 보다는 비산화물 무기분리막인 탄화규소 및 질화규소가 고온에서 안정하며, 수소분리가 효율적일 것으로 판단하고 있다. 본 연구팀에서는 과거 다년간 다공성 질화규소 관련 연구를 수행하였으며, 이를 기반으로 수소 분리용 질화규소 분리막을 개발하기 위한 연구를 수행하고 있다. 즉 일반적으로 기지조직으로 사용되는 금속 혹은 알루미늄 기지조직을 다공성 질화규소 소재로 대체하고 경사기능화하며, 분리막도 질화규소로 조성적으로 동일화 함으로서 최종적으로 분리도 및 적합도가 우수한 분리막을 제조하기 위한 연구를 수행하고 있다.

## ❁ 참고 문헌

- [1] 제러미 리프킨, “수소혁명” 민음사, 2002
- [2] 김영희, 김수룡, 류도형, 권우택, 세라미스트, 10(2) (2007) 28-33
- [3] T. M. Nenoff, R. J. Spontak, C. M. Aberg, MRS bulletin, 31 (2006) 735-744
- [4] Shiyang Lin, Michiaki Harada, Energy, 30(11-12) (2005) 2186-2193
- [5] D. S. Sholl, Y. H. Ma, MRS bulletin, 31 (2006) 770-773
- [6] Y. Yoshino, T. Suzuki, B. N. Nair, H. Taguchi, N. Itoh, Journal of Membrane Science, 5 (12) (2005) 8-17
- [7] H. Verweij, Y. S. Lin, and J. Dong, MRS Bulletin, 31 (2006) 756-764
- [8] 서봉국, 이규호, 세라미스트, 4(6) (2001) 24-33
- [9] 박정훈, NICE, 21 (1) (2003) 33
- [10] J. A. Ritter and A. D. Ebner, DOE/ITP/ Chemicals & Chemicals Industry Vision 2020 Technology Partnership (December 2005)
- [11] E. E. McLeary, J. C. Jansen, F. Kaptejin, Micro. Meso. Mater. 90 (2006) 198
- [12] I. Rosso, C. Galletti, G. Saracco, E. Garrone and V. Specchia, Applied Catalysis B: Environmental, 48(3) (2004) 195-203
- [13] G. G. Xia, Y. G. Yin, W. S. Willis, J. Y. Wang and S. L. Suib, J. Catal., 185 (1999) 91
- [14] H. Liu, A. I. Kozlov, A.P. Kozlova, T. Shido, K. Asakura, Y. Iwasawa, J. Catal., 185 (1999) 252
- [15] T. Ohgushi, K. Ishimaru and S. Komarneni. J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 321.
- [16] R. M. de Vos and H. Verweij, J. Membr. Sci. 143(1) (1998) 37
- [17] J. C. Diniz da Costa, G. Q. Lua, V. Rudolph, and Y. S. Lin, J. Membr. Sci. 198 (1) (2002) 9
- [18] M. Pan and Y. S. Lin, Micro. Meso. Mater. 43 (2001) 319
- [19] S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe, S. Morooka, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 2096.
- [20] G. J. Hwang, K. Onuki, S. Shimizu, H. Ohya, J. Membr. Sci. 162 (1999) 83-90.
- [21] M. Nomura, K. Ono, S. Gopalakrishnan, T. Sugawara, S.-I. Nakao, J. Membr. Sci. 251 (2005) 151-158.
- [22] J. C. S. Wu, H. Sabol, G.W. Smith, D.L. Flowers, P.K.T. Liu, J. Membr. Sci., 96 (1994).
- [23] M. Naito, K. Nakahira, Y. Fukuda, H. Mori, J. Tsubaki, J. Membr. Sci. 129 (1997) 263-269
- [24] R.M. de Vos, H. Verweij, J. Membr. Sci. 143 (1998) 37-51
- [25] K. Kusakabe, S. Sakamoto, T. Saie, S. Morooka, Sep. Purif. Technol. 16 (1999) 139-146
- [26] J. P. Collins, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 4398.
- [27] M.C. Duke, J.C. Diniz da Costa, G.Q. Lu, M. Petch, P. Gray, J. Membr. Sci. 241 (2004) 325-333.
- [28] Y. Kim, S. R. Kim, K. H. Cho, S. Y. Bae, and W.T. Kwon, Materials Science Forum, 510-511, (2006) 926-929
- [29] H. Suda, H. Yamauchi, Y. Uchimaru, I. Fujiwara, and K. Haraya, Desalination, 193 (2006) 252-255
- [30] R. J. Ciora, B. Fayyaz, P. K. T. Liu, V. Suwanmethanond, R. Mallada, M. Sahimi, and T.T. Tsotsis, Chemical Engineering Science, 59, (2004) 4957-4965

- [31] B. K. Sea, K. Ando, K. Kusakabe, and S. Morooka, J. of Membrane Science, 146, (1998) 73–82
- [32] T. Pietraß, MRS Bulletin, 31 (2006) 756
- [33] A. F. Ismail, L. I. B. David, J. Membr. Sci. 193 (2001) 1
- [34] R. J. R. Ullhorn, K. Keizer, A. J. Burggraaf, J. membrane Sci., 46 (1989) 225–241
- [35] Y. -K. Cho, K. Han and K.-H. Lee, J. Membrane Sci., 104 (2005) 219–230
- [36] 일본 특허; JP 2004-008971
- [37] 에너지 절약기술동향, 31, June (2004) 79–97
- [38] 심층정보분석보고서, “세라믹 멤브레인 및 응용기술”, KISTI, 2003
- [39] 한국에너지기술연구원 기술이전연구센터, 에너지절약기술동향, 31 (2004) 79–97



송 인 혁

- 재료연구소 구조세라믹연구그룹 책임연구원
- 관심분야 : 다공질 재료, 세라믹 분말 공정
- E-mail : sih1654@kims.re.kr



박 영 조

- 재료연구소 구조세라믹연구그룹 선임연구원
- 관심분야 : 구조세라믹스, 반응소결, 세라믹스필터
- E-mail : yjpark87@kims.re.kr



이 창 래

- 재료연구소 연료전지소재연구그룹 선임연구원
- 관심분야 : 전지 및 연료전지, 다공성 전극재료
- E-mail : changlee@kims.re.kr



최 준 환

- 재료연구소 엔지니어링분말연구그룹 책임연구원
- 관심분야 : 에너지/환경용 소재, 다공질 재료
- E-mail : jchoi@kims.re.kr



김 용 진

- 재료연구소 분말재료연구부장 책임연구원
- 관심분야 : 분말재료공정, 나노분말재료
- E-mail : ykim@kims.re.kr



김 해 두

- 재료연구소 구조세라믹연구그룹장 책임연구원
- 관심분야 : 구조세라믹스, 다공질 재료
- E-mail : khd1555@kims.re.kr