멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 26 No. 5 October, 2016, 372-380

Print ISSN: 1226-0088
Online ISSN: 2288-7253
DOI: https://doi.org/10.14579/MEMBRANE_JOURNAL.2016.26.5.372

초기 알루미나 분체의 입자크기가 주입성형법에 의해 제조된 튜브형 α-알루미나 지지체의 기공구조 및 기체 투과 특성에 미치는 영향

양 은 목·이 혜 련·조 철 희†

충남대학교 에너지과학기술대학원 에너지과학기술학과
(2016년 10월 5일 접수, 2016년 10월 21일 수정, 2016년 10월 21일 채택)

Effect of Precursor Alumina Particle Size on Pore Structure and Gas Permeation Properties of Tubular α-alumina Support Prepared by Slip Casting Process

Eun-Mok Yang, Hye Ryeon Lee, and Churl-Hee Cho†

Graduate School of Energy Science and Technology (GEST), Chungnam National University, 99 Daehakro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea
(Received October 5, 2016, Revised October 21, 2016, Accepted October 21, 2016)

요 약: 본 연구에서는 입자크기가 다른 3가지 α-알루미나 분체로부터 주입성형법과 소결법을 혼용하여 튜브형 α-알루미나 지지체를 제조하여 초기 α-알루미나 분체의 입자크기와 소결 온도가 지지체의 기공구조와 기체투과 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 평균입경이 0.2, 0.5, 1.7 μm인 α-알루미나 분체를 사용했을 시 제조된 α-알루미나 지지체는 각각 약 80, 130, 200 nm의 평균 기공경을 가졌으며 평균 기공경은 소결 온도 보다는 초기 알루미나 분체의 입자크기에 의존하였다. 모든 시편에서 소결 온도가 증가할수록 지지체의 부피 밀도는 증가하였고 겉보기 기공률은 감소하였다. He, N_2, O_2, CO_2에 대하여 30°C에서 단일기체 투과 특성을 평가한 결과, 기체 투과도는 기공경 제곱에 비례하여 증가하였고 기공률이 증가함에 따라서 직선적으로 증가하였다. 이를 토대로 제조된 α-알루미나 지지체의 기체 투과는 점성유동(viscous flow)에 의하여 이루어지며, α-알루미나 지지체의 기체 투과 특성은 초기 α-알루미나 분체의 입자크기와 소결온도를 제어함으로써 조절될 수 있음을 확인할 수 있었다.

Abstract: The present paper reports the effect of precursor alumina particle size on pore structure and single gas permeation properties of tubular α-alumina supports, prepared by a combined process of slip casting and sintering. Pore diameter of as-prepared α-alumina support was highly dependent on precursor α-alumina particle size. Although, increase in the precursor particle size increases the pore diameter, but the porosity of α-alumina support mainly control by sintering temperature. Sintering studies reveal that as sintering temperature increased porosity of support decreased. Single gas permeance results indicate that permence is proportional to the square of pore diameter and linearly to porosity. These dependencies revealed that gas permeation trough as-prepared α-alumina support was governed by viscous flow mechanism. The present announces that precursor α-alumina particle size and sintering temperature are key parameters to control gas permeantion properties of α-alumina supports.

Keywords: *α-alumina support, precursor particle size, pore structure, gas permeation*

1. 서 론

혼합물 분리를 위한 전통 기술로는 증류, 결정화, 여과, 흡수, 흡착, 추출, 심냉법 등이 알려져 있으나 최근 수처리, 대기처리, 환경, 에너지 등의 분야에서 스케일-업이 용이하고, 장치가 간단하며, 상 변화가 없는 분리막 기술이 각광 받고 있다[1-4]. 막분리 기술의 핵심은 분리막이며, 분리막은 재료의 종류에 따라서 유기막[5],

†Corresponding author(e-mail: choch@cnu.ac.kr, http://orcid.org/0000-0001-5827-3659)

Table 1. Materials Properties of α-alumina Powder Applied in the Present Study

α-alumina powder	Materials Characteristics		
	Phase	Purity	Average Particle Size (μm)
AKP-50	α	≥ 99.99	0.2
AES-11	α	≥ 99.9	0.5
LS-110	α	≥ 99.9	1.7

무기막[6], 유·무기 혼성막 등으로 나누어진다. 그중 제올라이트, 실리카, 탄소 등의 무기막은 최근 들어 활발한 연구가 진행되고 있다. 이는 무기막이 고온 안정성, 화학적 내구성, 기계 안정성, 미생물학적 분해환경에서의 비활성 등 내구성이 우수하며, 유기막에 비하여 상대적으로 매우 우수한 분리성능(선택도, 투과도)을 갖기 때문이다[2,6-14].

대체적으로 무기막은 선택적인 분리가 일어나는 분리층(separation layer)과 분리층을 기계적으로 지지하는 지지체(support)로 구성된 복합막(composite membrane)이다[2]. 분리층은 제올라이트, 실리카, MOF, 탄소 분자체(CMS) 등의 미세기공 물질이 많이 쓰이고 있으며, 지지체는 α-알루미나(alumina)[15,16], 지르코니아(zirconia), 뮬라이트(mullite), 탄소, 유리(glass), 니켈 등이 많이 쓰이고 있다[17-19]. 이때 지지체의 기공크기, 기공률, 두께, 표면 평탄도, 기공모양 등은 막의 성능인 기계적 안정성, 투과도, 선택 분리층 코팅성에 중요한 영향을 미치기 때문에 적절한 지지체의 확보는 우수한 무기막 확보에 매우 중요하다. 현재 무기막 지지체로는 α-알루미나 지지체가 가장 널리 사용되고 있다.

Z. R. Ismagilov 등[20]은 α-알루미나 분체와 수산화알루미늄 바인더를 이용하여 압출법으로 튜브 형태의 α-알루미나 지지체를 제작한 뒤, 지지체의 기공크기, 기공률, 기계적 강도 그리고 질소기체에 대한 투과도를 측정하였으나 기공구조와 질소 투과 특성 사이의 상관관계는 언급하지 않았다. Xuechao Gao 등[21]은 마크로기공을 갖는 튜브 형태의 α-알루미나 지지체에 N_2, Ar, CO_2, He, H_2 그리고 CH_4 기체에 대하여 넓은 온도범위에서 기체투과 실험을 하였으며, 이때 주입부 압력이 2 bar 이하일 때 Knudsen diffusion과 점성유동(viscous flow)의 평형 모델이 투과 메커니즘으로 작용하는 것을 확인하였으며, 또한 운전 온도가 낮아질수록 기체투과에 점성유동(viscous flow)의 기여도가 높아지는 것을 확인하였다.

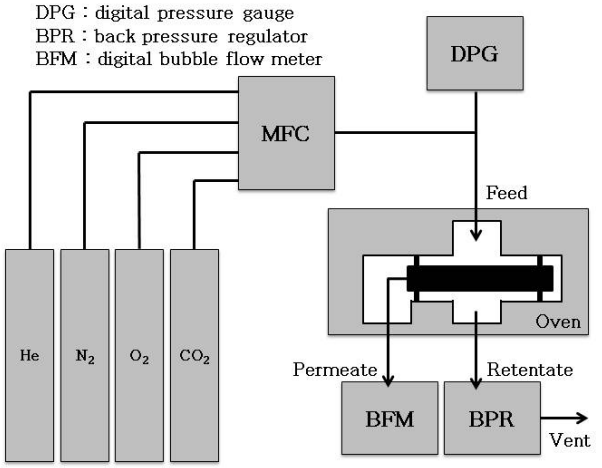


Fig. 1. Schematic diagram of single gas permeation test system.

따라서, 본 연구에서는 크기가 다른 3가지 α-알루미나 분체를 원료로 하여 주입성형 방법으로 튜브형 알루미나 성형체를 제조한 후에 여러 온도에서 소결시킴으로써 다양한 기공 구조를 갖는 튜브형 α-알루미나 지지체를 제조하였다. 제조된 α-알루미나 지지체의 기공구조와 기체투과 특성을 분석하여 기공구조와 기체투과 특성과의 상관 관계를 고찰하였다. 이로부터 지지체의 기체투과 특성에 영향을 주는 주된 인자와 기체 투과 기구를 규명하였다.

2. 실 험

본 연구에서는 튜브형태의 α-알루미나 지지체를 제조하기 위하여 99.9% 이상의 고순도 미립자인 AKP-50 (Sumitomo Co., Japan), AES-11 (Sumitomo Co., Japan), LS-110 (Nippon Light Metal Co., Japan) α-알루미나 분체를 사용하였으며, 사용된 α-알루미나 분체의 특성을 Table 1에 나타내었다. AKP-50, AES-11, LS-110 알루미나 분체 : 증류수 : 분산제(ammonium polymethacrylate solution, R.T. Vanderbilt Co., USA)는 100 : 50 : 1의 무게 비로 혼합한 후 직경 8 mm의 zirconia ball을 투입하여 24 h 동안 볼 밀을 실시하여 슬러리를 제조하였으며, 제조된 슬러리를 각각 AS-1, AS-2, AS-3라고 명명하였다.

준비된 슬러리를 슬립캐스팅 공법을 통하여 튜브형태의 성형체를 제조하였다. 각 슬러리를 석고 몰드에

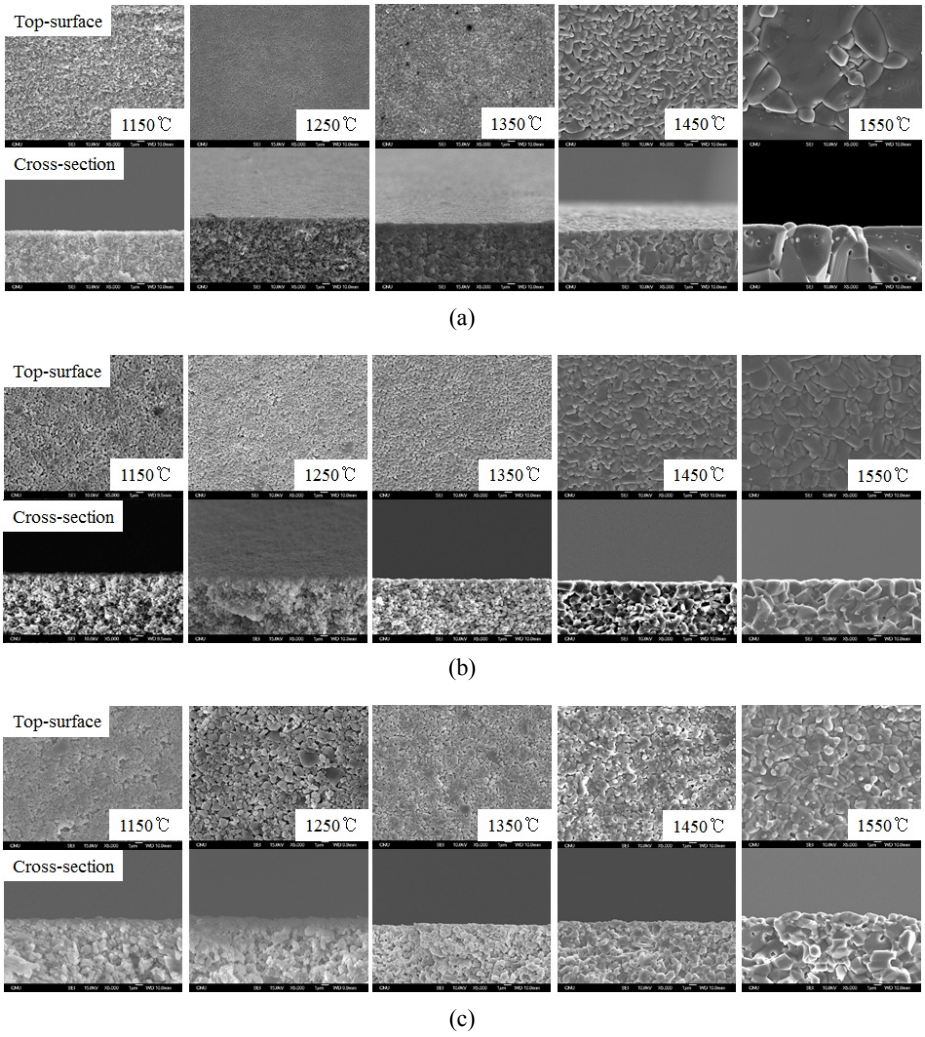


Fig. 2. SEM images of α-alumina supports prepared by using (a) AS-1, (b) AS-2 and (c) AS-3 slips.

천천히 부은 후 일정 높이가 유지되도록 계속 슬러리를 보충해 주었다. 이후 두께가 1-1.2 mm로 얻어졌을 때 몰드 안의 슬러리를 제거하였고 상온에서 24 h 건조 후, 다시 50°C 오븐에 24 h 건조한 후 몰드에서 성형체를 분리하였다[22]. 건조된 성형체는 분당 5°C로 승온시킨 후 900~1150°C에서 2 h 초벌구이 하였다. 초벌구이 된 성형체는 가공을 거친 후 900~1150°C까지 분당 5°C 승온시킨 후 1150~1550°C까지 분당 1°C로 상승시켜 소결 온도에서 4 h 두벌구이하여 튜브형태의 α-알루미나 지지체를 제조하였다.

제조된 알루미나 지지체는 미세구조, 기공크기, 기공률, 밀도, 단일기체 투과도 분석을 수행하였다. 미세구조 확인을 위해 장방출주사현미경(Scanning Electron Microscope, JSM-700F, JEOL)을 사용하였고, 기공경은 수은기공분석기(Pascal440, Thermo Fisher Scientific)를 사용하였으며, 겉보기 기공률과 부피 밀도는 Archimedes법을 통하여 평가하였다. 단일 기체 투과도는 He, N_2, O_2, CO_2로 30°C에서 평가되었으며 기체주입속도는 유량조절기(5850E, BROOKS, USA)를 이용하여 1000 mL/min로 조절하였다. 기체 투과량은 투과부에 장착된 비눗방울 전자유량계(Gilibrator 2, Gilian, USA)를 이용하여 측정하였으며 Fig. 1에 단일기체투과도 측정 장치의 모식도를 나타내었다. 이때 투과도(permeance, P)는 식 (1)에 정의한 바와 같이 단위시간 단위 막면적 당 그리고 단위 분압차이 당 투과한 기체의 몰수로 정의된다.

$$P = \frac{Q}{At\triangle p} \tag{1}$$

여기서 Q는 투과된 기체의 양, A는 막 면적, t는 투과 시간, $\triangle p$는 주입부와 투과부의 분압 차이를 나타낸다[7].

3. 결과 및 고찰

3.1. 지지체의 미세구조

AS-1, AS-2, AS-3 슬러리를 이용하여 제작한 지지체를 air 분위기에서 1150~1550°C 범위에서 소결한 뒤 SEM을 이용하여 미세구조를 분석한 결과를 각각 Fig. 2에 각각 나타내었다. 0.2 μm 크기의 분체 사용한 AS-1 지지체의 경우 1150~1350°C 사이에서 치밀화가 급격히 이루어졌으며, 1450°C 이상에서는 치밀화가 거의 다 진행되어 열린 기공이 거의 보이지 않는다. 0.5 μm 크기의 분체를 사용한 AS-2 지지체는 1250~1450°C 사이에서 치밀화가 급격히 이루어졌으며, 1450°C 이상에서 치밀화가 거의 다 진행되어 열린 기공이 거의 보이지 않았다. 1.7 μm 분체를 사용한 AS-3 지지체의 경우에는 1450~1550°C 사이에서 입자간의 치밀화가 급격히 일어났으나 AS-3 지지체의 경우 AS-1, AS-2 지지체와는 달리 1550°C에서도 치밀화가 완전히 진행되지 않아 열린 기공이 남아있는 것을 알 수 있었다. AS-1, AS-2, AS-3 슬러리를 이용하여 제작한 지지체 모두 소결 온도가 상승함에 따라 입자 간에 목(neck)을 형성하고 소결이 진행됨에 따라 입자의 성장이 일어나는 것과 치밀화가 이루어지는 것을 관찰할 수 있다. 치밀화와 입자 형상의 변화는 시편 제작 시 사용하는 초기 α-알루미나 분체의 입자크기에 따라 차이가 있음을 알 수 있다.

3.2. 지지체의 기공분포 및 겉보기 기공률

소결온도에 따른 지지체의 치밀화를 명확하게 확인하기 위하여 제조된 지지체는 수은 함침법을 이용하여 지지체의 기공분포를 측정하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 수은의 함침량은 기공의 함량이 증가할수록 증가한다. Fig. 2에서 확인한 것과 같이 시편의 기공크기와 치밀화는 시편 제작 시 사용하는 초기 α-알루미나 분체의 입자크기에 따라 차이가 있으며 이는 Fig. 3의 기공분포에서도 동일한 결과를 보였다. 반면에 AS-1, AS-2, AS-3 시편 모두 소결온도에 따른 기공분포는 약간 다르게 측정되었으나, 큰 변화를 보이지는 않았다. Fig. 3(a)의 0.2 μm 크기의 분체를 사용한 AS-1 지지체의 경우 1150°C에서 약 70~100 nm 범위의 기공분포를 갖는 것으로 측정되었으며 이때 평균 기

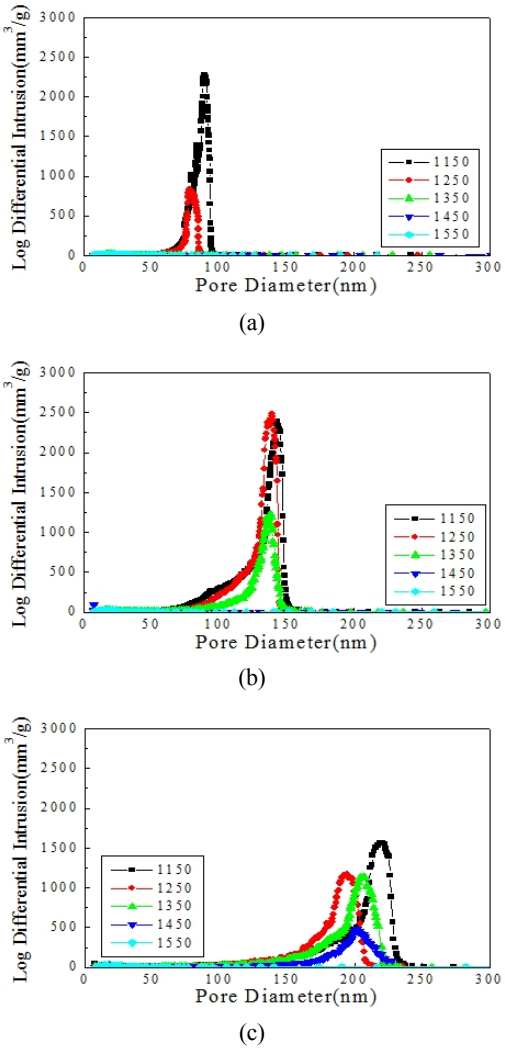


Fig. 3. Pore size distributions of α-alumina supports prepared by using (a) AS-1, (b) AS-2 and (c) AS-3 slips.

공경은 77 nm로 측정되었으며, 1250°C에서는 70~90 nm 사이의 기공분포를 가지며 이때 평균 기공경은 81 nm로 측정되었으나, 소결 온도에 따른 큰 변화는 보이지 않았다. 또한 1150~1350°C 사이에서 수은의 함침량이 급격히 감소하는 것으로 보아 이 온도 범위에서 치밀화가 일어남을 알 수 있으며, 1350°C 이상에서는 수은 함침이 나타나지 않는 것으로 보아 완전히 치밀화되어 열린 기공이 모두 닫힌 것으로 볼 수 있다. Fig. 3(b)의 0.5 μm 크기의 분체를 사용한 AS-2 지지체의 경우에는 1150, 1250, 1350°C에서 70~150 nm의 기공분포를 갖는 것으로 측정되었으며 평균 기공경은 각각 147, 138, 154 nm로 측정되었다. 또한 1250~1450°C 사

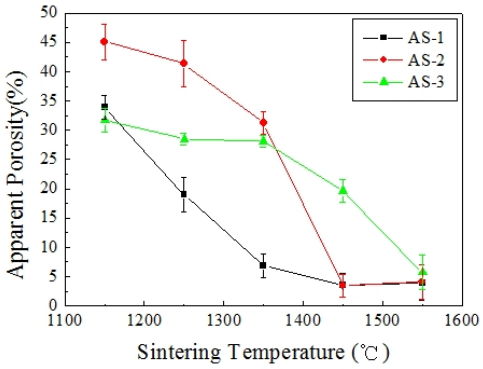


Fig. 4. Apparent porosity as a function of sintering temperature of α-alumina supports prepared by using (a) AS-1, (b) AS-2 and (c) AS-3 slips.

이에서 수은 함침량이 급격히 감소하는 것으로 보아 이 온도 범위에서 치밀화가 일어나고 1450°C 이상에서는 완전한 치밀화가 일어난 것으로 보인다. Fig. 3(c)의 AS-3 지지체의 경우 1150, 1250, 1350, 1450°C에서 150~230 nm 기공 분포를 갖는 것으로 측정되었고, 평균 기공경은 각각 218, 194, 204, 201 nm를 나타냈으며, 1350~1550°C 사이에서 수은 함침량이 급격히 감소하는 것으로 보아 이 온도 범위에서 치밀화가 일어나고 1550°C 사이에서 완전한 치밀화가 일어난 것으로 보인다. 이와 같이 지지체 제작 시 사용한 분체의 평균입경이 클수록 시편의 기공크기가 증가하였으며, 지지체의 기공크기는 소결 온도에 따른 큰 영향을 받지 않는 것을 알 수 있었다.

주사전자현미경 및 수은함침법을 이용하여 지지체의 표면의 미세구조 및 기공분포도를 관측한 결과, 평균입경이 클수록 시편의 기공크기는 증가하며 더 높은 온도 범위에서 치밀화되는 것을 확인하였다. 그리고 평균입경 및 소결온도에 따른 치밀화 및 기공률의 변화를 확인하기 위하여 Archimedes법을 통하여 지지체의 겉보기 기공률을 측정하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. AS-1 지지체의 경우 1150~1350°C 사이에서 겉보기 기공률이 34%에서 7%로 급격히 감소한 것으로 보아 이 온도 범위에서 치밀화가 일어났다. AS-2 지지체의 경우 1250~1450°C 사이에서 겉보기 기공률이 45%에서 4%로 급격히 감소하였으며, 이 온도 범위에서 치밀화가 일어난 것을 알 수 있었다. AS-3 지지체의 경우에는 1350~1550°C 사이에서 겉보기 기공률이 28%에서 6%로 급격히 감소하였으며, 이 온도 범위에서 치밀화가 일어난 것을 알 수 있었다. 지지체의 제작 시 사용한

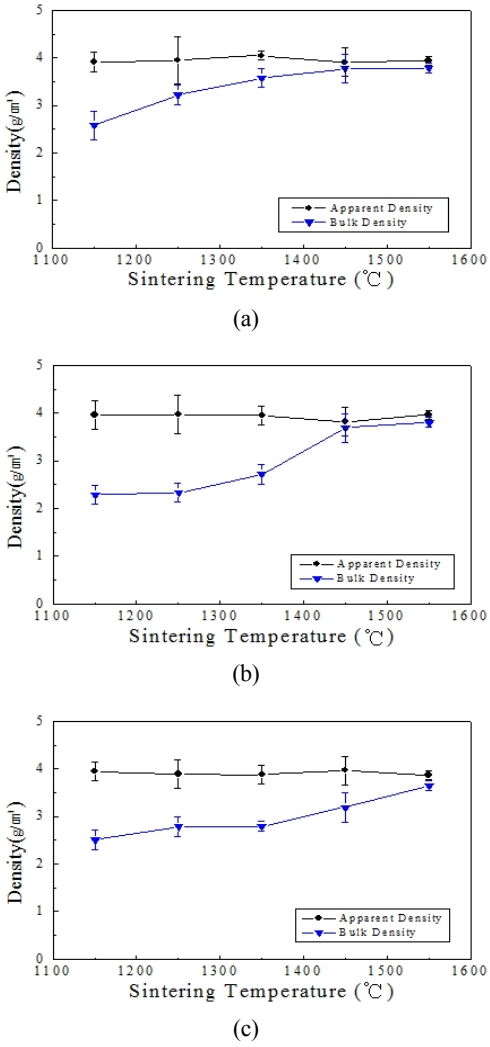
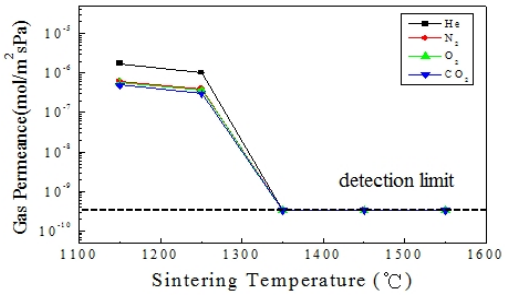


Fig. 5. Density as a function of sintering temperature of α-alumina supports prepared by using (a) AS-1, (b) AS-2 and (c) AS-3 slips.

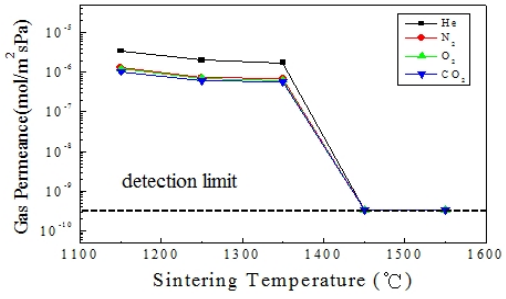
분체의 입자 크기가 클수록 높은 온도범위에서 치밀화가 일어나며 이에 따라 겉보기 기공률이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 세라믹 입자의 소결 구동 응력은 입자의 크기가 클수록 작기 때문에 지지체 제작 시 사용한 α-알루미나 분체의 입자크기가 클수록 높은 온도범위에서 치밀화가 이루어지기 때문이다[23].

3.3. 밀도

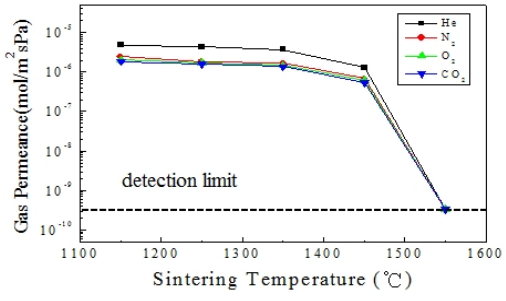
Fig. 5는 Archimedes법을 이용하여 지지체의 겉보기 밀도(Apparent density)와 부피 밀도(Bulk density)를 측정한 결과이다. 겉보기 밀도는 지지체의 질량을 열린 기공을 제외한 지지체의 부피로 나눠준 밀도이며, 부피



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Single gas permeance as a function of sintering temperature of α-alumina supports prepared by using (a) AS-1, (b) AS-2 and (c) AS-3 slips.

밀도는 지지체의 질량을 열린 기공을 포함한 지지체의 부피로 나눠준 밀도이다. AS-1 지지체의 경우 겉보기 밀도는 소결 온도가 증가하여도 크게 변하지 않으며 알루미나의 이론 밀도(3.95 g/cm^3)에 근사한 것을 확인할 수 있다. 지지체 내의 닫힌 기공이 존재할 경우 소결 온도가 증가함에 따라 닫힌 기공의 부피도 감소하여 겉보기 밀도가 증가되지만, 본 실험의 시편의 경우 닫힌 기공이 거의 존재하지 않아 소결 온도가 증가하여도 겉보기 밀도가 증가하지 않는 것을 알 수 있다[24]. 부피 밀도는 소결 온도가 증가함에 따라 2.6 g/cm^{3}에서 3.8 g/cm^{3}로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 소결 온도가 증가함에 따라 시편 내의 열린 기공이 감소하여 밀도가 증가하는 것이다. 1150~1350°C 온도 범위에서 급격하게 부피밀도가 증가하는 것으로 보아 이 온도 범위에서 치밀화가 이루어지며, 1450°C 이상에서는 겉보기 밀도와 부피 밀도가 큰 차이 없는 것을 확인할 수 있다. 이는 1450°C 이상에서 치밀화가 거의 완전히 진행됨에 따라 열린 기공이 거의 존재하지 않기 때문에다. AS-2 지지체 또한 겉보기 밀도는 소결 온도가 증가하여도 크게 변하지 않으며, 알루미나의 이론 밀도와 근사한 것을 확인하였다. 부피밀도는 소결 온도가 증가함에 따라 2.3 g/cm^{3}에서 3.8 g/cm^{3}으로 증가하는 것을 알 수 있었으며, 1250~1450°C 부피 밀도가 급격하게 증가하는 것으로 보아 이 온도범위에서 치밀화가 일어나는 것을 알 수 있었다. AS-3 지지체도 AS-1, AS-2 지지체와 마찬가지로 겉보기 밀도는 소결 온도가 증가하여도 크게 변하지 않고 이론 밀도와 근사한 것을 확인할 수 있었으며, 부피 밀도는 소결 온도가 증가함에 따라 2.5 g/cm^{3}에서 3.6 g/cm^{3}로 증가하였다. 1350~1550°C에서 급격히 부피 밀도가 증가하였으며, 이 온도 범위에서 치밀화가 이루어지는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 지지체 제작 시 사용한 분체의 평균입경이 클수록 더 높은 온도범위에서 치밀화되는 것을 알 수 있었다.

3.4. 기체투과 특성

각각의 지지체에 대한 상온에서의 He, N_2, O_2, CO_2 기체투과도를 각각 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)에서 AS-1 지지체는 1150~1250°C 온도범위에서 소결 온도가 증가할수록 투과도는 He 기체에 대해 1.7 × 10^{-6} mol/m^{2}sPa에서 1.0 × 10^{-6} mol/m^{2}sPa로, N_2 기체에 대해 6.3 × 10^{-7} mol/m^{2}sPa에서 3.9 × 10^{-7} mol/m^{2}sPa로, O_2 기체에 대해 5.9 × 10^{-7} mol/m^{2}sPa에서 3.7 × 10^{-7} mol/m^{2}sPa로, CO_2 기체에 대해 4.9 × 10^{-7} mol/m^{2}sPa에서 3.1 × 10^{-7} mol/m^{2}sPa로 감소하였다. 1250~1350°C 온도 범위에서 투과도가 급격히 감소하였으며, 1350°C 이상에서는 기체가 거의 투과되지 않았다. 투과도의 급격한 감소는 겉보기 기공률이 급격히 감소하여 나타난 것으로 볼 수 있다. 그렇기 때문에 AS-1 지지체의 경우 1250~1350°C 온도 범위에서 치밀화가 이루어지는 것을 알 수 있었으며, 1350°C 이상에서는 열린 기공이 모두 닫혀 기체 투과가 이루어지지 않는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6(b)에서 AS-2 지지체는 1150~1350°C 온도범위에서 He 기체에 대해 3.4 × 10^{-6} mol/m^{2}sPa에서 1.8 × 10^{-6} mol/m^{2}sPa로, N_2 기체에 대해 1.3 × 10^{-6} mol/m^{2}sPa

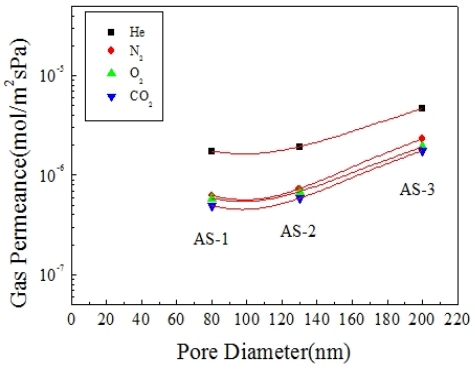


Fig. 7. Relationship between pore diameter and single gas permeance of as-prepared α-alumina supports.

에서 7.0 × 10^{-7} mol/m^2sPa로, O_2 기체에 대해 1.2 × 10^{-6} mol/m^2sPa에서 6.3 × 10^{-7} mol/m^2sPa로, CO_2 기체에 대해 1.0 × 10^{-6} mol/m^2sPa에서 5.7 × 10^{-7} mol/m^2sPa로 AS-1 지지체와 마찬가지로 소결 온도가 증가할수록 투과도는 감소하였다. 1350~1450°C 온도 범위에서 투과도가 급격히 감소하였으며 이 온도 범위에서 치밀화가 이루어졌기 때문에 1450°C 이상에서는 기체가 거의 투과되지 않았다.

Fig. 6(c)에서 AS-3 지지체의 경우에는 1150~1450°C 온도범위에서 He 기체에 대해 4.9 × 10^{-6} mol/m^2sPa에서 1.3 × 10^{-6} mol/m^2sPa로, N_2 기체에 대해 2.4 × 10^{-6} mol/m^2sPa에서 7.0 × 10^{-7} mol/m^2sPa로, O_2 기체에 대해 2.0 × 10^{-6} mol/m^2sPa에서 6.2 × 10^{-7} mol/m^2sPa로, CO_2 기체에 대해 1.8 × 10^{-6} mol/m^2sPa에서 5.4 × 10^{-7} mol/m^2sPa로 AS-1 및 AS-2와 마찬가지로 소결 온도가 증가할수록 투과도가 감소하였고 1350~1550°C 온도 범위에서 투과도가 감소하였다. 1450~1550°C 온도 범위에서 치밀화가 이루어졌기 때문에 1550°C에서는 기체가 거의 투과되지 않았다. 이와 같이 지지체 제작 시 사용한 분체의 평균입경이 클수록 더 높은 소결 온도까지 기체 투과가 이루어지는 것을 알 수 있었으며, 더 높은 온도에서 치밀화가 이루어지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7은 30~35%의 겉보기 기공률을 가질 때 즉, AS-1 슬러리를 이용하여 만든 지지체는 1150°C, AS-2 슬러리를 이용하여 만든 지지체는 1350°C, AS-3 슬러리를 이용하여 만든 지지체의 경우 1150°C에서 소결하였을 때 기공크기에 대하여 He, N_2, O_2, CO_2 투과도를 도식화한 그래프이며, 붉은선은 기공경에 대한 각 기체의 투과도를 이차곡선 피팅한 것이다. 각 기체의 투과도는 기공경 제곱에 대하여 비례하는 증가하는 것을 볼 수 있다.

일반적으로 다공성 구조를 통한 기체 흐름은 세공의 크기 또는 표면 특성에 따라 점성유동(viscous flow), Knudsen diffusion, 표면 확산(surface diffusion), 분자체(molecular sieve) 영역에서의 활성화 확산(activated diffusion), 또는 어떤 다른 복합적인 과정에 의해 설명된다[24]. 세공의 크기가 큰 마크로 영역에서는 Knudsen diffusion 및 점성유동(viscous flow)에 의하여 기체의 흐름이 발생을 하는데 이때 Knudsen diffusion은 작은 기공에서 일어나며, 점성유동(viscous flow)은 다공성 구조를 통해 흐르는 기체의 흐름 속도가 기체의 점도에 의해 조절될 수 있을 정도로 충분히 기공이 클 때 일어난다.

다공성 구조를 통한 비-반응성 단일기체의 투과는 Knudsen diffusion과 점성유동(viscous flow)의 평형 모델로 다루어진다[21,25-27]. 그 관계는 식 (2)와 같다[21].

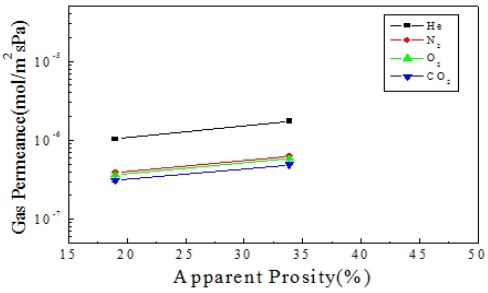
$$P = \frac{2(\epsilon/\tau_K) r_P \nu}{6RTL} + \frac{(\epsilon/\tau_V) r_P^2}{32\eta RTL} \cdot P_{mean} \quad (2)$$

ε는 기공률, τ_K와 τ_V는 Knudsen diffusion과 점성유동(viscous flow)의 tortuosity 인자이다. r_P는 기공의 지름이며, L은 막의 두께, P_{mean}은 막에 걸리는 평균압력이며, η은 기체의 점도, v는 기체분자의 평균속도이다.

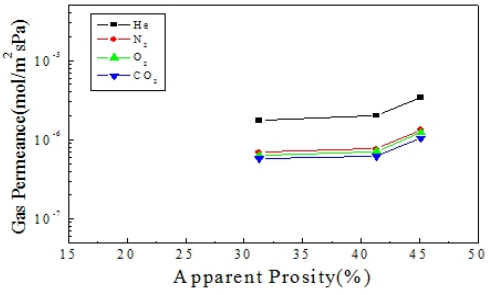
Fig. 7에서 나타나듯이 각 기체의 투과도가 기공경 제곱에 비례하여 증가한다는 것은 알루미나 지지체의 기체 투과가 점성유동에 의해 지배됨을 확인하는 것이고 이는 상온에서 기체 투과도에 대한 Knudsen diffusion의 기여도는 1% 미만이라고 보고와 일치한다[21]. 또한 AS-1, AS-2, AS-3 슬러리를 이용하여 만든 지지체의 기체 투과도와 기공률의 관계를 Fig. 8에 나타내었다. 대부분의 기체 투과도는 기공률에 직선적으로 증가함을 확인할 수 있으며 이는 다시 기체 투과가 점성 유동에 의해 지배됨을 확인하는 것이다.

4. 결 론

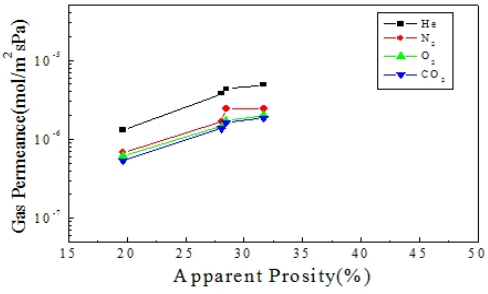
본 연구에서 알루미나 지지체 제조에 있어서 초기 알루미나 분체의 입자크기가 기공구조와 기체 투과특성에 미치는 영향을 살펴보고 기공구조와 기체 투과특성 사이의 상관관계를 분석하였다. 기공경은 단지 초기 알



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. Relationship between porosity and single gas permeance of α-alumina supports prepared by using (a) AS-1, (b) AS-2 and (c) AS-3 slips.

루미나 분체 크기에 비례하여 증가하였으며 기공률은 소결온도가 증가함에 따라서 감소하였다. 기체 투과도는 기공경의 제곱에 그리고 기공률에 직선적으로 비례하여 증가하였다. 이로부터 제조된 알루미나 지지체를 통한 기체 투과는 점성 유동에 의해 지배됨을 확인하였으며, 알루미나 지지체의 기체 투과 특성은 초기 알루미나 분체의 입경과 소결온도를 제어함으로써 조절될 수 있음을 확인할 수 있었다.

감 사

이 연구는 2015년도 충남대학교 자체연구사업의 일환(CNU학술연구비, 세라믹 멤브레인 중간층 소재 개발 및 코팅 연구)으로 지원되었음에 감사드립니다.

Reference

1. K. Chan and A. Brownstein, “Ceramic membranes: growth prospects and opportunities”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**, 703 (1991).
2. R. Donelson, G. Paul, F. Ciacchi, and S. Badwal, “Permeation and strength characteristics of macro-porous supports for gas separation produced by co-sintering mixtures of α-alumina and kaolin”, *J. Membr. Sci.*, **463**, 126 (2014).
3. H. Lonsdale, “The growth of membrane technology”, *J. Membr. Sci.*, **10**, 81 (1982).
4. I. M. Kwon, I. H. Song, Y. J. Park, J. W. Lee, H. S. Yun, and H. D. Kim, “The synthesis and pore property of hydrogen membranes derived from polysilazane as inorganic polymer”, *J. Korean Ceram. Soc.*, **46**, 462 (2009).
5. S. H. Han, H. B. Park, and Y. M. Lee, “[special] The latest trends in polymer membrane for gas separation”, *Polymer Science and Technology.*, **19**, 284 (2008).
6. K. T. Kim and S. H. Hyun, “Porous ceramic composite membranes and applications”, *CERAMIST.*, **4**, 40 (2001).
7. H. Verweij, “Inorganic membranes”, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **1**, 156 (2012).
8. J. Caro, M. Noack, P. Kolsch, and R. Schafer, “Zeolite membranes-state of their development and perspective”, *Micro. Meso. Mater.*, **38**, 3 (2000).
9. R. Abedini and A. Nezhadmoghadam, “Application of membrane in gas separation processes: its suitability and mechanisms”, *Pet. Coal.*, **52**, 69 (2010).
10. A. J. Burggraaf, “Important characteristics of inorganic membranes”, *Int. J. Membr. Sci. Technol.*, **4**, 21 (1996).

11. X. Tan and K. Li, "Inorganic Membrane Reactors: Fundamentals and Applications, John Wiley and Sons, New York, NY (2015).
12. R. Bhave, "Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications: Synthesis, characteristics, and applications", Springer Science & Business Media, New York, NY (2012).
13. S. H. Hyun, "Present status and preparation technology of ceramic membranes", *Membr. J*., **3**, 1 (1993).
14. E. O. Kim, "Application of ceramic membrane", *Membr. J*., **3**, 12 (1993).
15. A. Markovic, D. Stoltenberg, D. Enke, E. U. Schlünder, and A. Seidel-Morgenstern, "Gas permeation through porous glass membranes: Part I. Mesoporous glasses-effect of pore diameter and surface properties", *J. Membr. Sci*., **336**, 17 (2009).
16. P. Auerkari, "Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics", VTT Manufacturing Technology, Finland (1996).
17. A. Damle, S. Gangwal, and V. Venkataraman, "Carbon membranes for gas separation: developmental studies", *Gas Sep. Purif*., **8**, 137 (1994).
18. A. Markovic, D. Stoltenberg, D. Enke, E. U. Schlünder, and A. Seidel-Morgenstern, "Gas permeation through porous glass membranes: Part I. Mesoporous glasses-effect of pore diameter and surface properties", *J. Membr. Sci*., **336**, 17 (2009).
19. Y. Dong, B. Lin, K. Xie, S. Wang, H. Ding, D. Fang, X. Liu, and G. Meng, "Cost-effective macro-porous mullite-corundum ceramic membrane supports derived from the industrial grade powder", *J. Alloys Compd*., **477**, 350 (2009).
20. Z. Ismagilov, R. Shkrabina, N. Koryabkina, A. Kirchanov, H. Veringa, and P. Pex, "Porous alumina as a support for catalysts and membranes. Preparation and study", *React. Kinet. Catal. Lett*., **60**, 225 (1997).
21. X. Gao, M. R. Bonilla, J. C. D. da Costa, and S. K. Bhatia, "The transport of gases in macroporous α-alumina supports", *J. Membr. Sci*., **409**, 24 (2012).
22. A. A. Marc, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation: I. Coating Characteristics of Nanoparticulate SiO_2 Sols", *J. Korean Ceram. Soc*., **29**, 496 (1992).
23. M. N. "Rahaman, Sintering of ceramics", CRC press, Florida, Fl (2007).
24. H. R. Lee, B. Seo, and Y. J. Choi, "Control of nano-structure of ceramic membrane and its application", *Membr. J*., **22**, 77 (2012).
25. R. Uhlhorn, M. Huis In't Veld, K. Keizer, and A. Burggraaf, "High permselectivities of microporous silica-modified γ-alumina membranes", *J. Mater. Sci. Lett*., **8**, 1135 (1989).
26. P. Uchytil, "Gas permeation in ceramic membranes Part I. Theory and testing of ceramic membranes", *J. Membr. Sci*., **97**, 139 (1994).
27. D. L. Meixner and P. N. Dyer, "Characterization of the transport properties of microporous inorganic membranes", *J. Membr. Sci*., **140**, 81 (1998).