

다공성 알루미나 관에 지지된 Pd/Al₂O₃ 복합막의 졸-겔법에 의한 제조와 분리특성

이승진 · 조일현 · 김기영 · 양승만[†] · 박승빈

한국과학기술원 화학공학과
(1994년 5월 16일 접수, 1994년 12월 7일 채택)

Preparation and Characterization of Pd/Al₂O₃ Composite Membrane Supported on Porous Alumina Tube by Sol-Gel Method

Seung-Jin Lee, Ihl Hyun Cho, Ki Young Kim, Seung-Man Yang[†] and Seung Bin Park

Dept. of Chem. Eng., KAIST, 373-1 Kusung-dong, Yuseong-gu, Taejeon 305-701, Korea

(Received 16 May 1994; accepted 7 December 1994)

요 약

올다스의 방법에 의하여 제조된 알루미나 졸에 수소 선택도가 뛰어난 팔라듐을 혼합하여 다공성 알루미나 지지막의 기공에 흡인시켜 알루미나 복합막 시스템을 제작하였다. 알루미나 졸에 팔라듐염을 혼합할 때 초음파 혼합을 함으로써 팔라듐의 분산도를 높일 수 있었다. 수소 흡착 실험에 의해 결정된 팔라듐의 분산도는 초음파 혼합을 하지 않은 경우에 비해 두배 가량 향상되었다. 코팅과정에서 지지체의 안쪽에 진공을 걸어주어 졸이 지지체의 내부까지 충분히 침투되도록 함으로써 굴곡도(tortuosity)가 큰 팔라듐함침 알루미나막을 형성하였다. 알루미나에 5 wt%가 함침된 팔라듐 입자는 Knudsen 확산의 한계를 넘어서 수소의 질소에 대한 분리도가 10까지 향상되는데 기여하였다. 알루미나 지지 Pd/Al₂O₃ 복합막과 housing 사이의 sealing이 고온에서도 견딜 수 있도록, 기체 무기분리막 장치를 제조하였으며 이의 모듈화를 위한 기초자료를 마련하였다.

Abstract—Composite alumina membrane was prepared for the hydrogen separation from H₂-N₂ mixture gas. The membrane was formed in a porous alumina support by coating with boehmite sol mixture by Yoldas method[9] with 5 wt% concentration of Pd in dry base. Sonication of the sol mixture increased the Pd dispersion compared to that of conventional impregnation method. In order to facilitate penetration of the sol, the inner side of the porous alumina support was maintained at the vacuum condition of 20 torr during the coating procedure. Tortuosity of the resulting membrane was increased from 10 to 20. The selectivity also increased up to 10 because of the activated diffusion by the Pd particles dispersed in the alumina membrane layer. Sealing between membrane housing and supported membrane was designed to endure high temperature operation and provided a way to develop alumina membrane module.

1. 서 론

기체 분리용 무기분리막은 고분자막에 비하여 대체로

경제성이 떨어지는 것으로 알려져 있으나, 고온에서의 내화학성 및 구조 안정성이 뛰어나므로 메탄, 수소, 일산화탄소 등 석탄가스화반응 혼합기체 중의 기체분리

등 고온 또는 고압공정 등에 적합한 분리방법으로서 주목되고 있다[1].

기체의 분리를 위한 무기재료막은 크게 다공성막, 비다공성막, 복합막으로 나눌 수 있다. 다공성막은 알루미늄, 다공성 유리 등과 같은 분리막으로 이 경우에는 주로 Knudsen 확산 기구에 의해 기체가 이동하므로 선택도는 단순히 분자량에 의해서 결정되나, 분자량이 비슷한 기체의 경우 분리도가 극히 제한되는 단점이 있다. 비다공성막은 팔라듐과 같이 기체 분자가 금속 격자 사이를 원자상태로 통과한 후 재결합하는 방법으로 기체를 분리하는 막이다. 이 막은 선택도가 매우 높으므로 고순도의 기체를 제조하는데 사용되나 다공성막에 비해 선택도가 현저하게 떨어지는 단점이 있다. 한편 복합막은 다공성 막을 지지체로하고 지지체의 기공 사이를 금속성분으로 채워 다공성과 비다공성의 장점을 동시에 갖도록 하는 막이다. 즉 선택도가 다공성막보다 크고 투과도는 비다공성막보다 월등히 높은 분리막이다. 이와같이 특정기체의 선택도를 향상시키기 위한 노력으로 금속입자를 막에 혼합시켜 특정 기체에 대한 선택도를 향상시키는 연구[2]가 활발히 진행되어 왔다. 지지체 상에 막을 제조하는 방법으로는 화학증착법(CVD)[3], 무전극도금법(electroless plating)[4], 분무 열분해법(spray pyrolysis)[5], 졸-겔(sol-gel)법[6] 등이 있다. 이 중 졸-겔법은 반응온도가 낮고 제조방법이 비교적 간단하며, 균일한 기공성의 막을 제조할 수 있는 이점이 있어 많은 연구가 진행되어 왔다. Uemiyama[4], Nam[7] 등은 다공성 유리 지지체에 무전극도금법(electroless plating) 또는 화학증착법 등을 이용하여 지지체의 기공을 막아주는 복합막을 제조하였다. 이 시스템[7]은 분리막을 포함한 모든 재질이 유리이므로 가스의 누출이 없이 밀폐된 장치를 쉽게 만들 수 있는 장점이 있으나 온도가 올라가면 기공의 구조가 변하는 단점이 있다. Morooka[8] 등은 외경이 2-3 mm 정도되는 가는 다공성 알루미늄 지지체에 화학증착을 통해서 치밀하게 팔라듐을 침투시켜 복합막을 제조한 결과, 선택도는 약간 떨어지나 투과도가 Uemiyama보다 우수하고 palladium embrittlement 등의 문제가 해결된 강도가 높은 막을 제조하였다.

본 논문에서는 Yoldas[9]의 방법으로 제조된 알루미늄 졸과 수소선택성이 뛰어난 팔라듐 전구체의 혼합물을 지지체의 구조가 치밀한 부분과 성긴 부분인 이중구조의 다공성 관형알루미늄 지지체의 기공에 흡인시켜 제조한 복합막의 제조 조건에 따른 막의 특성을 조사하고, 고온에서도 기체의 누설이 없는 시스템을 구성하는 방법을 소개한다.

2. 실험

2-1. 팔라듐 혼합 알루미늄 졸의 제조

알루미늄 이소프로폭사이드[Al(CHO(CH₃)₂)₃(Aldrich chemicals)]를 가수분해시켜 알루미늄 졸을 만드는 과정은 Yoldas[9]가 제안한 방법을 사용하였다. 졸의 제조시 관여되는 실험변수로서는 해교(peptization)시의 반응온도, 해교제의 종류와 농도, 전구체인 알콕사이드의 양 등이 있다. 본 실험에서는 해교제로 염산을 사용하였으며, 해교제와 알콕사이드의 몰비는 0.10으로 고정시켰다. 졸이 만들어지는 반응기의 온도는 액체순환기(circulator)를 이용하여 85°C로 유지시켰으며, 졸 용액 내의 AlO(OH) 입자의 고른 분산을 위해 20시간 동안 반응시켰다.

수소의 선택성을 향상시키기 위한 금속물질로서 팔라듐을 선택하였다. 팔라듐의 혼합은 완전히 제조된 알루미늄막의 기공에 팔라듐을 함침시켜 제조하는 방법[2]과는 달리, 알루미늄 졸에 팔라듐 전구체를 직접 혼합시킨 후 고르게 분산시키는 방법을 사용하였다. 전구체는 1몰의 PdCl₂(SIGMA Chemical Co.)에 2.5몰의 HCl을 가하여 H₂PdCl₄의 상태로 알루미늄 졸과 혼합시켰다. 혼합된 팔라듐의 양은 완전히 제조된 Al₂O₃의 무게를 기준으로 5%가 되도록 하였다. 졸과 혼합된 용액상에 팔라듐이 고르게 분산되도록 하기 위하여 초음파 혼합기(Vibra-cell, Sonics & Material Inc.)로 30분 동안 혼합을 하였다.

2-2. 알루미늄 졸의 진공 침적에 의한 막 제조

비지지막(nonsupported membrane)의 경우 압력차가 가해지는 공정에 있어 분리막이 깨지기 쉬우므로 실용성이 없으며, 막의 강도를 높이기 위해 비지지막을 두껍게 제조할 경우 기체의 투과도가 현저히 저해된다. 본 연구에서는 막의 강도를 높이고 팔라듐이 혼합된 졸이 치밀하게 막을 형성할 수 있도록 하기 위해 이중구조를 가진 알루미늄 지지체를 사용하였다.

사용된 지지체(OD10×ID7×L500 mm, Noritake Co., Japan)는 재질이 α-Al₂O₃로서 10 μm의 기공크기를 갖는 분리층과 기공의 크기가 이보다 작은 0.08 μm의 치밀한 층으로 구성되어 있는 비대칭적 구조의 관형 지지체이다. 이 지지체에 박막을 형성시키기 위해 진공-침적코팅(vacuum-dip coating)을 실시하였다. 침적코팅시 졸은 모세관력에 의해 지지체의 기공으로 빨려 들어가 케이크층을 형성하게 되는데 0.08 μm의 기공을 갖는 치밀한 층의 지지체 내벽까지 충분히 빨려 들어 갈 수 있도록 지지체의 내부를 20 torr이하로 만들어 주었다. 침적작

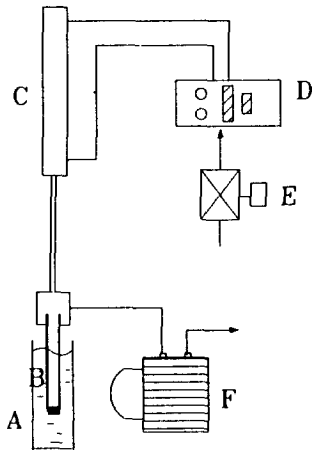


Fig. 1. Schematic diagram of vacuum dip-coater.

(A) sol bath; (B) support sealed with stopper; (C) air-operating cylinder; (D) controller box; (E) air compressor; (F) vacuum pump

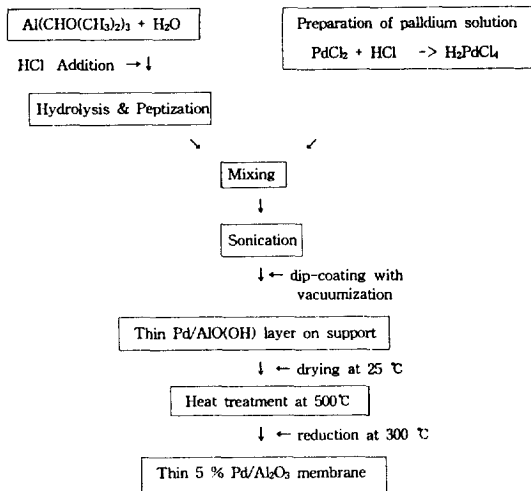


Fig. 2. Procedure for membrane preparation.

업시 진동을 최소화하고 일회 침적에 의한 코팅층의 두께를 일정하게 하기 위해서 Fig. 1과 같이 air cylinder를 이용하여 제조된 코팅장치를 사용하였다. 코팅된 막은 상온에서 10시간 건조시킨후 500°C에서 3시간동안 열처리를 시켜 주었는데, 급격한 온도변화에 따른 막의 균열과 함침된 팔라듐의 응집(aggregation) 등을 막기 위하여 0.5°C/min의 속도로 천천히 승온시켰다. 환원은 상온에서부터 수소를 1 L/min의 유속으로 흘려주면서 300°C까지 승온시키고 300°C에서 약 2시간 유지하면서 처리하였다. 이상의 진공 침적 과정은 6 회 반복하였

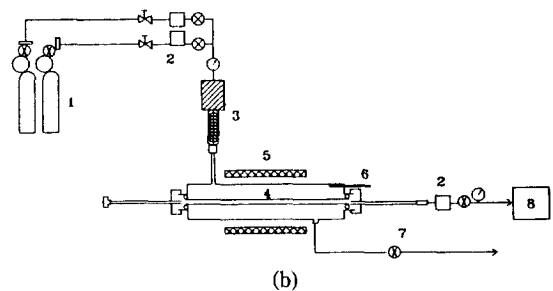
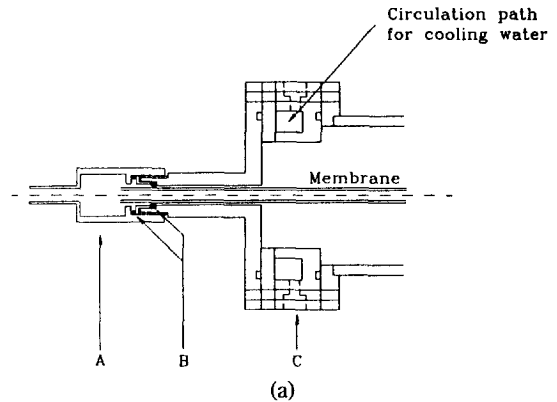


Fig. 3 (a) Membrane sealing part.

A. housing part, B. O-ring, C. cooling jacket

(b) Membrane module system.

(1) gas bomb; (2) mass flow controller; (3) preheater; (4) membrane; (5) heating jacket; (6) thermocouple; (7) needle valve; (8) GC

으며 막을 만드는 과정을 Fig. 2에 요약 도시하였다.

2-3. 분리막 모듈 제작과 투과도 측정

지지체를 써서 분리막을 만들 경우 기체가 누출되는 것을 방지하는 밀봉(sealing)은 중요한 문제이다. 본 실험에서는 Fig. 3(a)와 같이 분리막과 housing 사이를 밀봉하기 위해 O-ring을 사용하였다. 이 방법은 나사로 제작된 A를 돌림으로써 B에 걸린 O-ring이 안쪽의 관형의 막을 죄어주어 분리기체의 유입부분과 분리가 일어나는 부분을 격리시킨다. 고온에서 O-ring을 보호하기 위해서 냉각수가 내부로 흐르도록 설계된 플랜지(flange) C를 중간에 설치하였다. 유리지지체막과 유리 housing을 일체형으로 만들 경우[7] 누출이 없어서 좋으나, 본 실험에서의 경우와 같이 밀봉할 경우 막의 설치가 간단하고 지지막과 housing이 연결되는 부분만을 교체함으로써 알루미늄막 뿐만 아니라 여러 종류 또는 여러 크기의 막을 실험할 수 있다는 장점이 있다. 전체적인 막 분리 장치의 구성은 Fig. 3(b)와 같다.

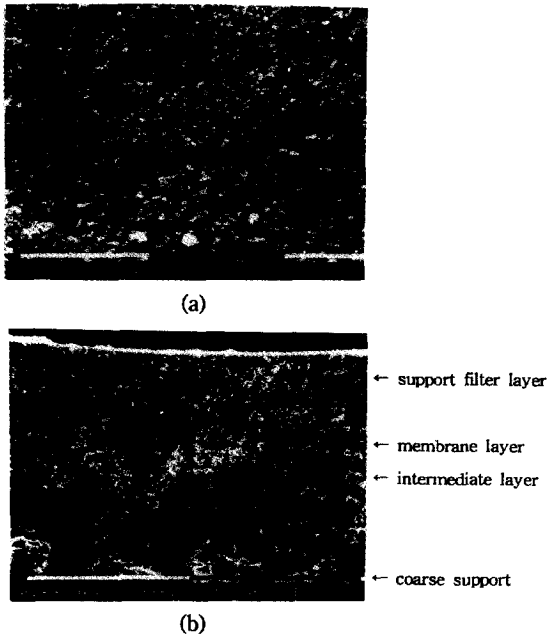


Fig. 4. SEM photographs of (a) the surface of nonsupported Pd/Al₂O₃ membrane and (b) the cross-section of supported Pd/Al₂O₃ membrane.

(1) support filter layer(0.08 μ m); (2) skin layer(2 nm); (3) intermediate layer; (4) outer coarse layer

기체의 투과도는 유량조절기(mass flow controller, UFC-1500A, UNIT Instruments Inc.)를 purge시킨 상태에서 측정하였다. 투과도는 다음과 같이 정의된 식에 의해서 계산하였다.

$$F_i = \frac{Q_i}{2\pi r L \Delta P} \quad (1)$$

이 식에서 Q_i 는 STP에서의 기체의 부피유량이고 ΔP 는 막의 양단에 걸리는 압력차로서 막의 내부를 상압으로 한 상태에서 외부에 걸린 압력차를 압력 측정기(pressure transducer, Cole Parmer Inc.)로 측정한 계기압력이다. r 과 L 은 각각 알루미나 지지막의 반지름과 길이이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 막의 구조

Fig. 4의 (a)와 (b)에 제조된 팔라듐함침 알루미나막의 표면과 단면의 주사전자현미경(SEM, Philips 535M Model)사진을 보였다. 막의 표면은 Yoldas의 방법에

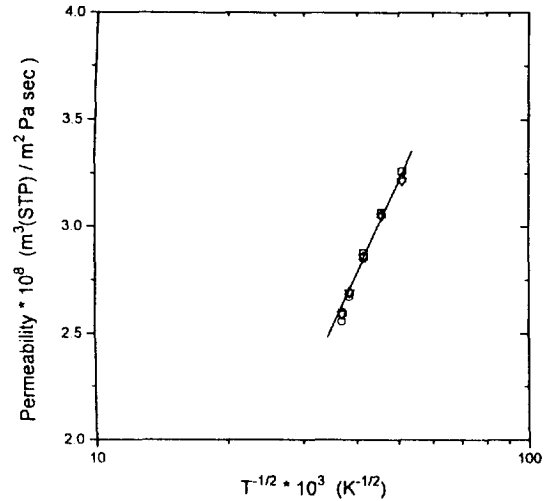


Fig. 5. Temperature dependency of He permeability(Knudsen diffusion).

(○ 1.5 psi, □ 2.0 psi, △ 2.5 psi, ▽ 3.0 psi)

의해 제조된 알루미나막보다 더 균일한 표면구조를 가지며 이는 졸의 초음파 혼합에 의해 졸 용액 중의 입자들이 잘 분산되었기 때문이다. 단면은 일반적인 지지막의 구조와는 다르게 지지체의 내부여과부 주위에 10 μ m 정도 두께의 막층(membrane layer)이 생성된 것을 볼 수 있다. 이는 점도가 3 cp 정도로 낮은 졸이 알루미나 지지체 관의 내부에 걸어진 진공에 의해 쉽게 안쪽까지 빨리 들어갔기 때문이다. 또한 막층의 바깥 부분에 30 μ m 정도 두께의 중간층(intermediate layer)은 졸 입자가 지지체 내부로 빨리 들어 가는 과정에서 판(slit) 형의 입자가 굴곡이 심한 기공에 완전히 밀착되지 못하여 발생된 것으로 생각된다.

막의 굴곡도(tortuosity)는 곧은 기공에 비해 기공의 모양이 굴곡된 정도를 나타내는 것으로서, 기공을 통한 투과가 완전히 Knudsen 확산에만 의하는 He의 투과 실험에 의해 결정할 수 있다[10]. He의 투과도는 다음식에 의해 주어진다.

$$F_{kn} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \mu_k u r}{R L T} \quad (2)$$

$$u = \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M}} \quad (3)$$

이 식에서 u 는 기체 분자속도이며, R 은 기체상수, L 은 분리층의 두께, r 은 분리막의 기공반지름, ε 은 기공도로서 상대압력(=P/Ps)이 0.95에서의 질소 흡착량으로부터 계산된 값으로 51%[11]이고, μ_k 는 막 기공의

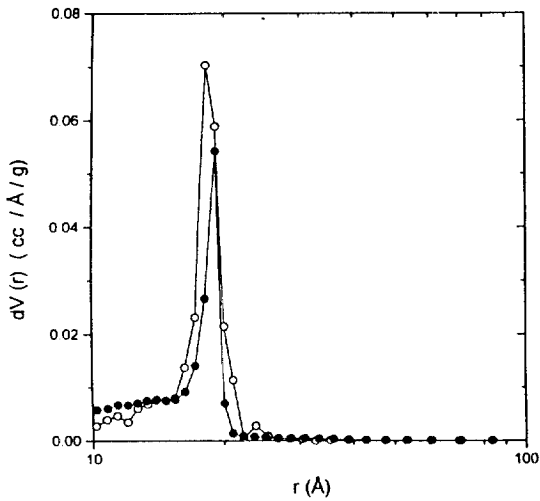


Fig. 6. Pore size distribution curves.

(○) 5 wt% Pd/Al₂O₃; (●) 20 wt% Pd/Al₂O₃ membrane.

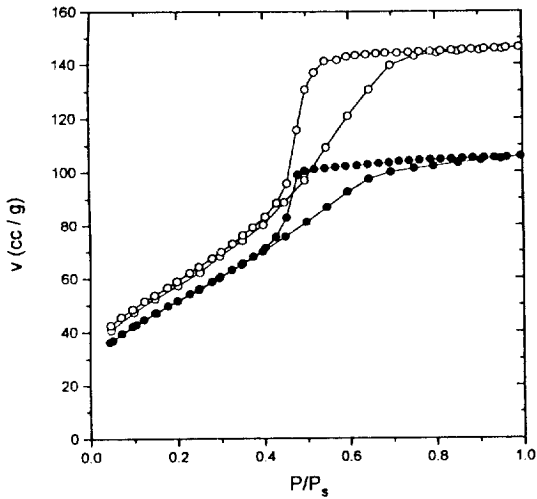


Fig. 7. Nitrogen adsorption-desorption isotherms.

(○) 5 wt% Pd/Al₂O₃; (●) 20 wt% Pd/Al₂O₃ membrane at 77.5 K

형상인자(shape factor)이며 F_{Km} 은 He의 투과도이다. μ_k 의 역수가 굴곡도(tortuosity)가 된다. Fig. 5에 보인 He의 투과 실험결과를 보면, He는 막의 양단에 걸리는 압력차에 무관하게 투과도(permeability)가 일정하며 투과도가 온도의 제곱근에 반비례하므로 Knudsen확산에 의해 투과함을 알 수 있다. He의 투과실험을 통하여 계산된 μ_k 값은 0.05이며 따라서 굴곡도는 20으로서 10 정도의 굴곡도를 갖는 일반적인 알루미늄막[10]에 비해

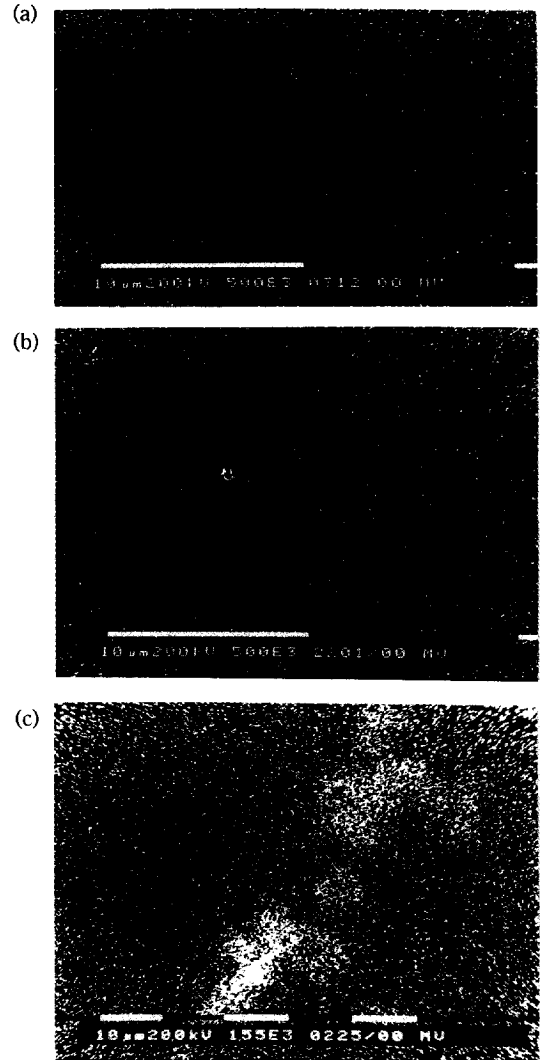


Fig. 8. Dot map of mixed palladium in Al₂O₃ membrane, where (a) and (b) are 5 wt% Pd/Al₂O₃, 20 wt% Pd/Al₂O₃ with sonication, respectively and (c) 20 wt% Pd/Al₂O₃ without sonication.

막의 기공구조가 상당히 굴곡이 심함을 알 수 있다.

줄로부터 관형 지지체 내부에 형성된 막의 기공크기와 비표면적, 그리고 흡착등온선 등에 의한 기공의 형태 예측을 BET 방법(Autosorb-1, Varian 810-2)으로 측정하였다. Fig. 6에 기공 크기분포의 결과를 보였으며, 막은 평균기공반지름 부근에서 매우 좁은 분포를 가진 균일한 기공크기를 가졌음을 알 수 있다. Autosorb software(ASORB2PC Ver. 1.05)로 계산된 5 wt% 팔라듐 함침 알루미늄 비지지막의 평균기공반지름과 비표면적

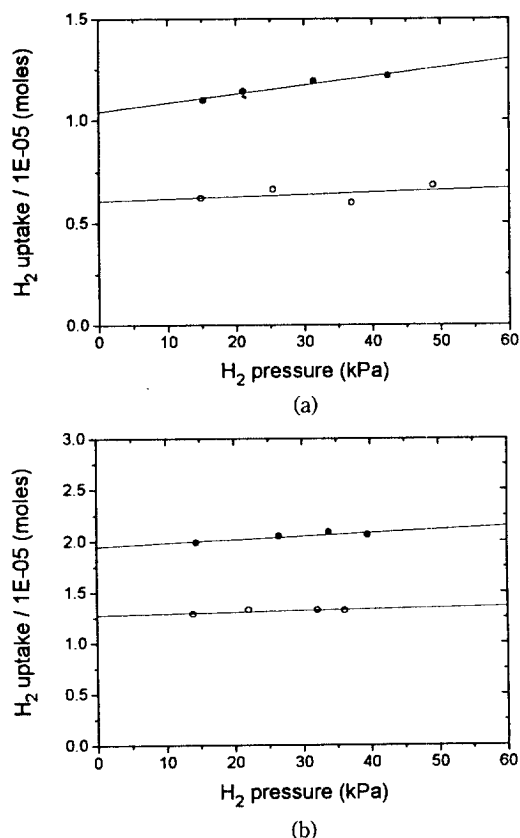


Fig. 9. Hydrogen adsorption isotherms of (a) 1 wt% Pd/Al₂O₃ and (b) 5 wt% Pd/Al₂O₃ membranes, where (●) denotes total adsorption and (○) reversible adsorption.

은 21 Å와 217 m²/g이었다. Fig. 7에 보인 질소의 흡탈착 곡선에서 막의 기공형태는 히스테리시스 곡선 중에서 type V의 기공 구조[12]를 가짐을 알 수 있으며 이는 기공이 병목(bottle neck)구조임을 나타내는 것이다. 이상의 결과는 금속입자가 혼합되지 않은 알루미늄나막의 결과[10]와 매우 유사한 것으로 팔라듐의 함침 또는 다공성지지체에 흡인에 의해 졸로부터 제조된 알루미늄나막의 기공 구조가 변화되지 않음을 알 수 있다.

3-2. 팔라듐의 분산도 및 결정구조

3-2-1. Dot Map

팔라듐이 분산된 정도를 알아 보기 위해서 Fig. 8에 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Phillips PV9900)가 장착된 SEM(Phillips 535M Model)의 dot map을 보였다. 이 그림은 초음파 혼합을 해준 (a)와 (b)가 단순히 기계적인 혼합만을 한 (c)에 비해 팔라듐

분산이 잘 되어 있음을 잘 보여주고 있다. 이는 초음파 혼합 과정에서 고에너지의 초음파가 기포를 순간적으로 파괴시키면서 발생시키는 열에 의해 팔라듐 입자가 알루미늄나 줄 안에서 거의 완전히 분산되기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 기계적인 혼합에 의해 제조한 팔라듐 함침 알루미늄나막의 그림에서는 확대배율이 26배 정도 낮은데도 불구하고 팔라듐 입자가 부분적으로 뭉친 상태를 보이고 있다.

3-2-2. 흡착특성 및 팔라듐 입자의 크기

알루미늄나막에 함침된 팔라듐의 평균 분산도는 수소 흡착 실험에 의해 정량적으로 계산할 수 있다. Fig. 9에 팔라듐의 혼합량이 1 wt%와 5 wt%인 경우 수소분압에 따른 흡착량을 나타내는 흡착등온선을 나타내었다. 선형회귀법(linear regression)으로 외삽된 0 kPa에서의 수소의 총 흡착량에서 가역적(reversible)인 흡착량을 뺀 비가역적 흡착량은 순수하게 화학흡착에 의해 팔라듐분자 위에 흡착된 수소의 양으로서 이 값으로부터 다음 식에 의해 팔라듐의 분산도와 형성된 팔라듐 입자크기를 계산할 수 있다.

$$D = \frac{A}{a} \times X_m \times 0.01064 \quad (4)$$

$$\bar{d} = \frac{1110.83}{D(\%)} \quad (5)$$

여기서 D는 분산도(dispersion), a는 팔라듐의 함량 %, X_m 은 흡착 양론수로 이 경우 2이고, A는 압력이 0 kPa으로 외삽한 흡착량(μmol/g membrane), 그리고 \bar{d} 는 팔라듐 입자의 평균지름(Å)을 의미한다. 계산 결과 5 wt%의 경우 분산도가 약 0.31이고 팔라듐의 입자크기가 32 Å이었고, 혼합량이 1 wt%인 경우에는 분산도가 0.34로 증가하고 입자의 크기는 27 Å으로 약간 감소하였다. 이러한 값들은 incipient wetness법에 의해 제조된 알루미늄나 담체에 함침된 팔라듐에 대한 실험결과[13]인 H/Pd=0.14의 분산도와 79 Å의 팔라듐 입자지름과 비교하여 볼 때 분산도가 크며 입자지름이 작아 고르게 분산되어 있음을 알 수 있다. 이와 같은 분산도의 증가는 일반적으로 졸에 금속염을 혼합해서 다공성의 촉매를 제조할 때 나타나는 현상이다.

3-2-3. 팔라듐의 결정구조

분산된 팔라듐 입자의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD(X-Ray Diffraction, D/MAX-RB, Rigaku Co.)를 측정하였다. 금속 팔라듐의 격자구조는 (111), (200), (220)의 세 종류가 나타날 수 있는데[14]. Fig. 10에서 알 수 있듯이 본 실험에서 제조된 막의 경우 무제 분율에 무관하게 팔라듐 입자의 격자는 대부분이 (110)과 (111)

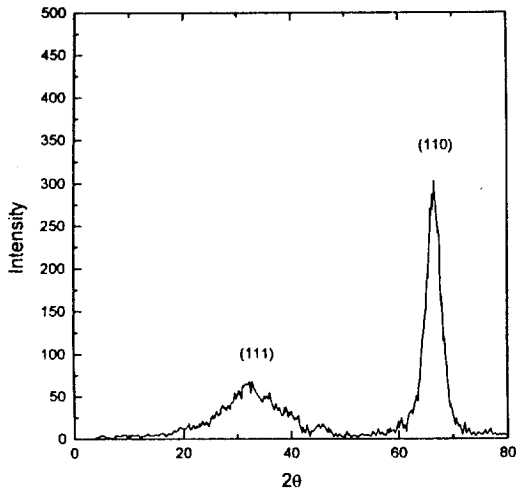


Fig. 10. XRD patterns of palladium particles dispersed in the membrane layer.
(5 wt% Pd/Al₂O₃)

의 구조임이 확인되었다. 이 구조는 팔라듐이 조밀하게 충전되어 있음을 나타내는 것이다. 수소가 팔라듐의 표면에 흡착을 갖는 경우와 같이 특정 기체가 금속 등의 표면에 흡착되어 흡착을 갖는 경우 표면 점유율(coverage)에 따라 대개 세 가지 정도의 표면 확산 흡착이 있으며 이 흡착에 있어서 금속의 결정구조가 중요한 역할을 함이 보고된 바 있다[15]. 첫번 유형의 표면흡착은 경계확산(boundary diffusion)이라고도 불리며 열에너지에 의해 물리적으로 흡착된 분자가 결정구조의 가장자리를 타고 넘으며 이동하는 것이고, 두번째 확산의 경우는 기체 분자의 표면 점유율이 0.8-1.0 정도로 높은 경우 화학흡착된 층(layer) 내부에서 이동하는 것을 의미한다. 이 때 금속의 결정구조에 따라 기체분자에 대한 결합에너지가 다르며 결정이 조밀할수록 결합에너지가 낮아져 이동(migration)이 용이하다. 마지막 유형의 확산은 표면 점유율이 낮은 경우 금속 결정을 따라 이동하므로 결정의 경계에 무관하게 확산(boundary-free diffusion)되는 경우를 의미한다. 투과 실험의 경우 수소가 막에 함침되어 있는 팔라듐을 화학흡착하여 충분히 점유할 만큼 과량 공급되므로 두번째 유형에 해당하며, 주로 나타내는 (110)-(111)면은 이러한 결정구조로 이어지는 표면을 수소에 대한 팔라듐의 결합에너지가 최소값을 갖는 '원자적으로 거친 표면(atomically rough plane)'이라고 하여 수소의 이동에 용이한 결정구조임이 밝혀져 있다[15].

3-3. 코팅조건에 따른 알루미늄막 두께의 변화

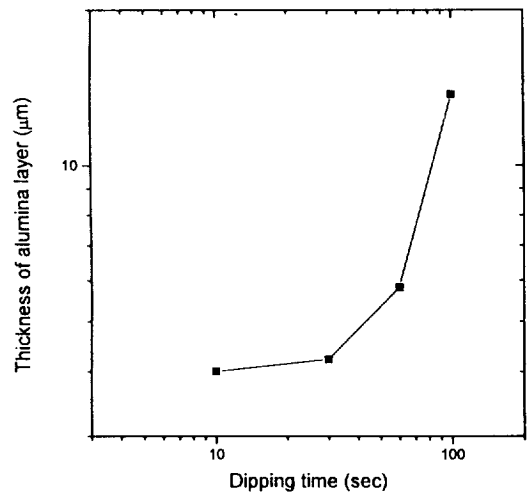


Fig. 11. Membrane thickness as a function of dipping time.

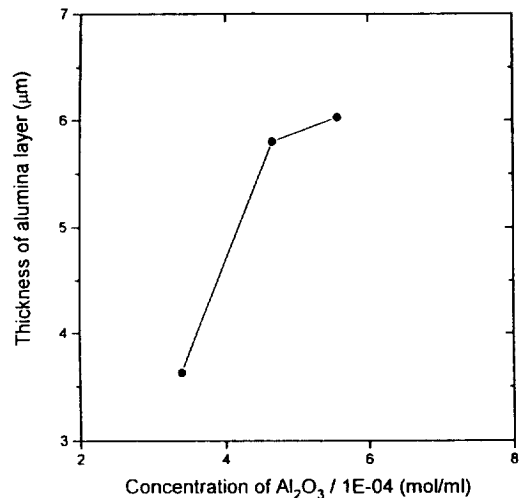


Fig. 12. Membrane thickness as a function of concentration of alumina sol.
(dipping time; 30 sec)

졸로부터 생성되는 막의 두께는 침적시간, 코팅 횟수, 졸의 농도에 영향을 받는다. 최적조건의 막 두께를 결정하기 위해서는 이들 변수의 영향을 조사해 보는 것이 필요하다. 막의 두께는 지지막의 단면을 주사전자현미경으로 관찰하여 측정하였다.

3-3-1. 침적 시간에 따른 막 두께의 변화

다공성 물질에 입자가 분산되어 있는 용액이 흡수될 때 다공성 물질 내에 형성되는 막의 두께는 침적 시간에 따라 변화한다. 다공성 유리 지지체에 농축된 졸을 침

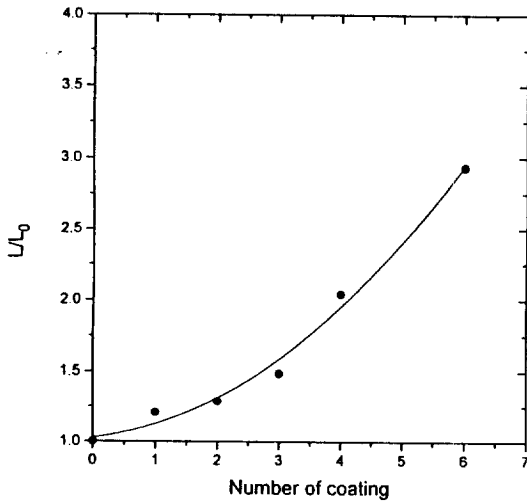


Fig. 13. Relative thickness of membrane layer as a function of number of coating.

적시커 시간에 따른 두께의 변화를 측정해서 Fig. 11과 같은 결과를 얻었다. 침적 초기에는 Leenaars[16]에 의해 알려진 것처럼 막 두께가 침적시간의 제곱근에 비례하나 시간이 길어지면 그보다 더 빠른 속도로 막이 형성됨을 알 수 있다. 또한 전자현미경으로 확인한 생성된 알루미늄막의 구조는 초기에는 치밀한 구조를 가지나 후기에는 점점 성긴 구조로 변하게 된다. 지지체가 다공성 알루미늄일 경우에는 생성된 막의 치밀도는 다공성 유리의 경우 보다 떨어졌다.

3-3-2. 알루미늄 졸의 농도에 따른 막 두께의 변화

최초에 제조된 졸 용액의 용매를 날려보내면서 부피가 80, 60, 50% 되도록 농축시키면서 30초 동안 코팅된 막의 두께를 측정하였다. 다공성 지지체로 판형의 알루미늄을 사용하였고 진공을 걸지 않고 코팅하였다. 막의 두께는 Fig. 12에서 볼 수 있듯이 3.5 μm 에서 6.0 μm 로 증가하였는데 농도가 증가함에 따른 막 두께의 증가는 주로 치밀도의 감소에 기인하는 것으로 판단된다. 용액의 점도를 바꾸기 위해 용액의 온도를 바꾸어 실험하였으나 고분자 용액의 경우와 달리 막 두께의 변화는 관찰되지 않았다. 또한 지지체를 용액에 넣었다 끌어 올리는 속도(web velocity)에도 막의 두께가 영향을 받지 않았다.

3-3-3. 코팅 횟수에 따른 막 두께의 변화

다공성 판형 알루미늄 지지체에 코팅의 횟수에 따른 두께의 변화를 직접 측정하는 것은 어려우므로 코팅 횟수에 따라서 질소의 flux를 측정하였다. Flux가 (2)와 같이 기체의 이동 거리에 반비례한다고 가정할 때 상대적 두께의 변화를 코팅횟수에 따라 도시하면 Fig. 13과

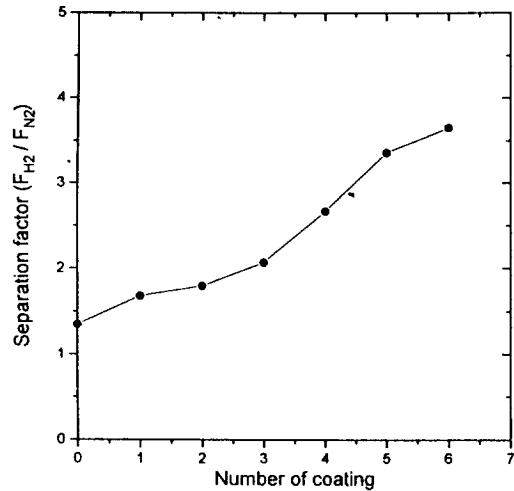


Fig. 14. Dependence of H_2/N_2 separation on the number of coating.

(T; 25°C, ΔP ; 0.1 Kg/cm²)

같은 결과를 얻는다. 이 실험에서 얻을 수 있는 중요한 결과는 6회 코팅하는 동안 대체로 코팅 횟수에 비례해서 막의 두께가 증가한다는 점이며, 증가하는 정도는 3회를 전후로 달라진다. 3회 이후에 막의 두께가 빠르게 증가하는 것은 기공의 굴곡도(tortuosity)가 증가하므로 질소의 투과도가 감소해서 생기는 현상이라고도 볼 수 있다.

3-4. 기체의 분리도

Fig. 14에 코팅 횟수에 따른 수소의 질소에 대한 분리도의 변화를 나타내었다. 수소와 질소의 점도는 25°C에서 각각 0.009와 0.018 cp로서 두 기체의 점도의 비는 2.0이다. 이는 두 기체의 점성흐름(viscous flow)에 의한 이론적인 분리인자를 의미한다. 알루미늄 지지체의 치밀한 층의 기공크기는 0.08 μm 이고, STP에서 계산된 수소와 질소의 평균자유경로(mean free path)는 각각 120, 64 nm이다. 이 경우 막 기공의 크기를 투과기체의 평균자유경로로 나눈 값인 Knudsen 수, N_{Kn} 이 Knudsen확산에 의해 지배적으로 분리될 수 있는 값인 10에 미치지 못하므로, 알루미늄 졸을 코팅하지 않은 경우에는 지지체를 통한 두 기체의 투과도는 기체의 점도에 의해 결정된다. 코팅되지 않은 알루미늄 지지체를 통한 두 기체의 투과 실험결과 상온에서 압력차가 0.1 Kg/cm²인 경우 1.3의 값을 얻었으며, 졸을 지지체 위에 코팅하여 막층을 형성함에 따라 기공크기가 감소되므로 N_{Kn} 이 증가하게 되어 기체의 점도차에 의한 분리도는 Knudsen 확산에 의한 분리도로 접근하게 된다. 계속

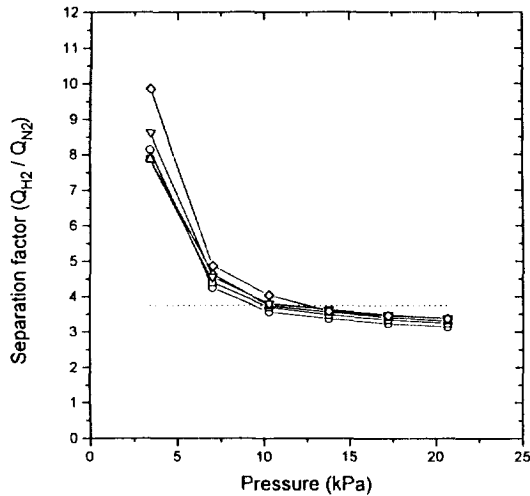


Fig. 15. Dependence of H₂/N₂ separation on temperature and pressure difference factor.

(◇ 718K, ▽ 675K, △ 572K, □ 473K, ○ 379K)

적인 코팅에 의해 기공의 크기가 상당히 감소된 상태에 달하면 함침된 팔라듐의 수소 선택성에 의한 활성 확산에 의해 실험적으로 얻을 수 있는 알루미늄막의 분리인자 3정도의 값을 초과하게 됨을 알 수 있다. 6회 코팅한 팔라듐함침 알루미늄막의 수소의 질소에 대한 분리도는 상온에서 압력차가 0.1 Kg/cm²인 경우 3.7에 달해 순수한 알루미늄막의 분리도에 비해 높은 분리도를 보인다.

기공을 통한 기체의 투과 메커니즘은 서론에서 언급한 바와 같이 정상 확산(ordinary diffusion)과 Knudsen 확산과 같은 기체상의 벌크(bulk) 흐름이 있으며 기체가 기공의 벽에 흡착된 상태에서 발생하는 농도차에 의해 확산되는 표면 확산(surface diffusion) 등을 포함하는 활성 확산(activated diffusion) 등이 있다[17]. 기공의 크기가 투과하는 기체의 평균자유경로(mean free path) 보다 훨씬 작은 경우 정상 확산에 의한 흐름은 무시될 수 있으며 기체의 흐름은 기공의 벽과 충돌하며 흐르게 되는 Knudsen 확산이 지배적이 된다. 이 확산 메커니즘에 의해 얻을 수 있는 투과도의 상대적인 비로 정의되는 이상분리인자(ideal separation factor)는 두 기체의 분자량 비의 제곱근에 한정되므로 수소와 질소의 경우 3.7의 값을 넘을 수 없게 된다. 그러나 수소의 선택성이 뛰어난 팔라듐이 함침된 경우 Knudsen 확산에 부가적으로 팔라듐에 흡착된 수소의 표면 확산에 의한 흐름이 발생하여 Fig. 15에서와 같이 수소의 선택도가 이 값 이상으로 향상되어 최고 10의 값을 보인다. 이러한 수소에 대한 질소의 선택도는 그림에서 볼 수 있듯이

압력차가 낮고 온도가 높을수록 큰 값을 가지며 이것은 활성 확산의 특성에 의한 것으로 해석될 수 있다[18]. 압력차의 의존성은 낮은 압력에서도 수소의 경우 쉽게 흡착량이 포화되어 이로 인한 표면흐름이 쉽게 발생하므로 물리흡착에 의한 흐름이 미량 존재하는 질소에 비해 큰 활성 확산을 가지게 되는데 기인하여 낮은 압력차에서 큰 분리효율을 보이는 것이다. 이상의 분리도는 Uemiya 등[4]이 제조한 비다공성 막에 비해 낮은 값을 보인다. 수소의 투과도의 경우 Uemiya의 경우 $0.16-2.46 \times 10^{-8} \text{ m}^3(\text{STP})\text{m}^{-2}\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$ 정도의 값을 보이거나 본 실험에서 제조한 막의 경우 $4.5-7.2 \times 10^{-8} \text{ m}^3(\text{STP})\text{m}^{-2}\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$ 의 높은 값을 갖는다. 이러한 높은 투과도와 적당한 선택도를 가진 막은 다단계 수소분리 공정에서, 비다공성 분리막을 이용한 고순도용 기체 분리의 전처리 단계 등의 실용적인 목적으로 이용될 수 있다[18].

4. 결 론

졸-겔법으로 제조한 알루미늄 졸에 직접 팔라듐을 함침시켜 제조한 지지막에 대한 분리특성 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

침적 코팅시 지지체의 내부에 진공을 걸어 졸에 의해 충분히 졸 용액이 지지체의 내부에 빨려 들어감에 따라 지지체의 내부에 10 μm의 분리층(skin layer)을 생성시킬 수 있었으며 He의 투과실험에 의해 결정된 이 분리층의 굴곡도는 20으로 기존의 알루미늄막에 비해 굴곡이 심한 구조를 가짐을 알 수 있었다. 제조된 막층은 BET 실험에 의해 21 Å의 기공반지름과 217 m²/g의 비표면적을 가짐을 알 수 있었으며 상당히 좁은 분포를 가진 균일한 막이 제조되었음을 알 수 있었고, 질소 흡착등온선으로부터 type V의 히스테리시스 곡선을 보여 기공이 병목구조임을 알았다.

초음파 혼합을 하는 경우 팔라듐의 분산도가 증가함을 dot map 사진을 통하여 확인할 수 있었다. 수소흡착 실험을 통해 측정된 팔라듐의 분산도와 형성된 팔라듐의 입자 지름은 각각 0.31과 32 Å으로 통상의 incipient wetness 법에 의해 제조된 촉매와 비교할 때 분산도가 2배 정도 증가되었음을 알 수 있었다. XRD로 조사한 함침된 팔라듐의 결정구조는 (110)과 (111) 방향으로서 이 방향으로의 기체의 확산효과가 가장 뛰어나기 보고된 바 있다. 수소의 질소에 대한 투과도의 비는 코팅수가 증가할수록 증가하였다. 팔라듐의 수소선택성으로 인해 발생하는 활성 확산에 의해 Knudsen 확산 분리도 이상의 값을 가지며, 분리도는 높은 온도와 낮은 압력차에서 큰 값을 보였다.

참고문헌

- Porter, N.C.: Handbook of Industrial Membrane Technology, Noyes Publication, 582(1990).
- Uhlhorn, R. J. R., Zaspalis, V. T., Keizer, K. and Burggraaf, A. J.: *J. Mat. Sci.*, **27**, 538(1992).
- Gavalas, G. R., Megiris, C. E. and Nam, S. W.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**(9), 1829(1989).
- Uemiya, S., Sato, N., Ando, H., Kude, Y., Masuda, T. and Kikuchi, E.: *J. Membrane Sci.*, **56**, 315 (1991).
- Li, Z. Y., Maeda, H., Kusakabe, K., Morooka, S., Anzai, H. and Akiyama, S.: *J. Membrane Sci.*, **78**, 247(1993).
- Hsieh, H. P., Bhave, R. R. and Fleming, H. L.: *J. Membrane Sci.*, **39**, 221(1988).
- Nam, S. W., Ha, H. Y. and Hong, S. -A.: *Membrane J.*, **2**, 21(1992).
- Morooka, S., Yan, S. and Kusakabe, K.: KICHe 1994 Spring Meeting, KOEX, C-36(1994. 4. 28.).
- Yoldas, B. E.: *Ceramic Bul.*, **54**(3), 289(1975).
- Ma, M. K.: M. S. Dissertation, KAIST, Taejon, Korea(1991).
- Uhlhorn, R. J. R., Keizer, K. and Burggraaf, A. J.: *J. Membrane Sci.*, **46**, 225(1989).
- de Boer, J. H.: "The Structure and Properties of Porous Materials", Butterworth, London(1958).
- Kim, D. W.: M. S. Dissertation, KAIST, Taejon. Korea(1993).
- Suh, D. J.: Ph. D. Dissertation, KAIST, Taejon, Korea(1991).
- Roberts, M. W. and McKee, C. S.: "Chemistry of the Metal-Gas Interface", Clarendon Press, Oxford (1978).
- Leenaars, A. F. M. and Burggraaf, A. J.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **105**, 27(1985).
- Hwang, S. -T. and Kammermeyer, K.: *Can. J. Chem. Eng.*, **44**, 82(1983).
- Lee, S. -J., Yang, S. -M. and Park, S. B.: *J. Membrane Sci.*, **96**, 223(1994).