

이산화탄소 분리용 복합 알루미나 막의 제조

이건홍[†] · 조윤경 · 한건우

포항공과대학교 화학공학과 재료공정연구실
(1995년 3월 6일 접수, 1995년 6월 20일 채택)

Manufacture of Alumina Composite Membranes for CO₂ Separation

Kun-Hong Lee[†], Yoon-Kyoung Cho and Kunwoo Han

Laboratory for Advanced Materials Processing, Department of Chemical Engineering,
Pohang University of Science and Technology, San 31, Hyoja-dong, Nam-ku, Pohang 790-784, Republic of Korea
(Received 6 March 1995; accepted 20 June 1995)

요 약

솔-겔법에 의하여 코팅용 솔을 만들고, 이 솔을 이용하여 알루미나 복합막을 제조하였다. AlOOH 솔은 Yoldas법에 의하여 준비하였으며, HCl/알록사이드 몰비가 0.07인 솔이 가장 투명하고 입자의 크기도 최소였다. 이 솔은 비지지 γ -알루미나 막의 제조에서 최대의 표면적을 나타내었다. AlOOH 솔을 지지체에 코팅-건조-열처리를 반복하여 기공이 큰 α -알루미나 위에 기공이 작은 γ -알루미나 층을 형성하였다. 침적코팅, 진공코팅 및 펌프코팅의 3가지 코팅법을 시도하였으며, 0.8 M의 솔로 3회이상 코팅-건조-열처리하는 것이 필요하였다. 코팅-건조를 반복한 후 최종적으로 열처리하거나, 너무 진한 솔을 사용할 경우에는 균열이 생기거나 코팅층이 벗겨지기 쉬웠다. 실리카나 CaO 용액을 사용하여 알루미나 복합막의 표면을 개질할 수 있었다. 사용하는 용액에 따라서 도판트의 분포를 조절할 수 있었다.

Abstract—Alumina composite membranes were manufactured using coating sols which were synthesized through sol-gel method. The AlOOH sol, prepared with the Yoldas method, appeared the most transparent and contained the smallest particles when the HCl/alkoxide molar ratio was 0.07. The same sol resulted in the unsupported γ -alumina membrane with the largest surface area. γ -Alumina layers with small pores were formed on top of the α -alumina supports with larger pores by repeating the coating-drying-calcining cycle with AlOOH sols. Dip coating, vacuum coating and pump coating methods were applied and at least 3 coating-drying-calcining cycles were necessary with 0.8 M sols. Crack formation or peeling of coating layers were frequently observed when repeated coating-drying cycles were followed by final calcining or concentrated sols were used. Surfaces of alumina composite membranes could be modified with silica or CaO. Distribution of dopant could be controlled by changing the solutions.

1. 서 론

이산화탄소는 적외선을 흡수하여 온실효과를 일으키는 대표적인 기체이다. 최근 우리나라의 가뭄, 유럽 및

북미의 폭우 등은 이산화탄소를 비롯한 온실 기체의 대기 중 농도의 증가에 그 근본적인 원인이 있다고 믿어지고 있다. 1992년 리우에서 개최된 유엔환경개발회의(UNCED)에서 한국을 비롯한 154개국이 기후협약에 서

명함으로써, 이산화탄소 배출량의 규제는 지구환경보존의 핵심 과제로 대두되었다[1]. 기후협약은 법적 구속력을 가지는 국제 규약으로서 화석연료 사용 및 온실가스 배출의 억제를 목표로 하고 있어서 산업 전반에 커다란 영향을 줄 것이며, 가까운 장래에 이 문제에 대한 대책이 없이는 국제사회에서 정상적인 무역이나 경제 활동이 어려워질 것으로 예상된다[2].

산업활동을 위축시키지 않고 이산화탄소의 배출량을 감소시키는 방법으로는 이산화탄소의 회수, 고정화 및 재활용 등이 있다. 그러나, 이산화탄소는 단순한 산업 폐기물이 아니라 공업적으로 중요한 원료임을 감안할 때, 이산화탄소의 회수 및 재활용이 향후 이산화탄소 관련기술의 주된 방향이 되어야 할 것이다.

이산화탄소의 회수 기술로는 흡수기술, 흡착기술 및 막분리기술 등이 있다. 막분리기술은 다른 분리기술에 비하여 공정 및 운영이 간단하고, 에너지 소모가 적은 장점이 있어서 최근 많은 관심을 끌고 있다. 현재까지의 연구는 고분자막을 이용한 것이 대부분이나, 무기막을 이용하면 고온의 배기 가스를 직접 분리할 수 있으므로 최근 몇몇 연구자들에 의하여 연구가 시도되고 있다.

기체분리용 무기막은 다공성 무기막과 비다공성 무기막으로 구분된다. 다공성 무기막은 투과도가 크다는 장점이 있으며, 비다공성막은 선택도가 크다. 최근에는 다공성 무기막의 기공을 비다공성 물질의 얇은 막으로 덮은 복합무기막을 제조하여 투과도와 선택도를 동시에 높이기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[3-6].

본 연구자들은 복합 알루미나 막을 이용하여 고온의 혼합기체 중에서 이산화탄소를 분리하는 연구를 수행하였으며, 그 결과를 발표한 바 있다[7]. 본 논문은 이전 연구에서 사용된 복합 알루미나 막의 제조방법에 관한 상세한 세부사항을 다루고 있다.

2. 실험

복합 알루미나 막을 제조하는 방법은 크게 2단계로 구성된다. 먼저 솔-젤 반응을 이용하여 미세한 입자의 AlOOH 솔(sol)을 제조하고, 이 솔을 큰 기공을 가진 α -알루미나 지지체에 코팅한 뒤 열처리를 통하여 얇은 비다공성의 γ -알루미나 막을 형성시킨다. Fig. 1은 본 논문에서 사용한 복합 알루미나 막의 제조방법을 대략적으로 나타낸 것이다.

2-1. AlOOH 솔의 합성 및 분석

가루 형태의 $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ (Aldrich, 98%)를 막 자사발에서 미세하게 간 다음 80°C의 3차 증류수를 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 의 몰 비가 100이 될 때까지 조금씩 더해 주며

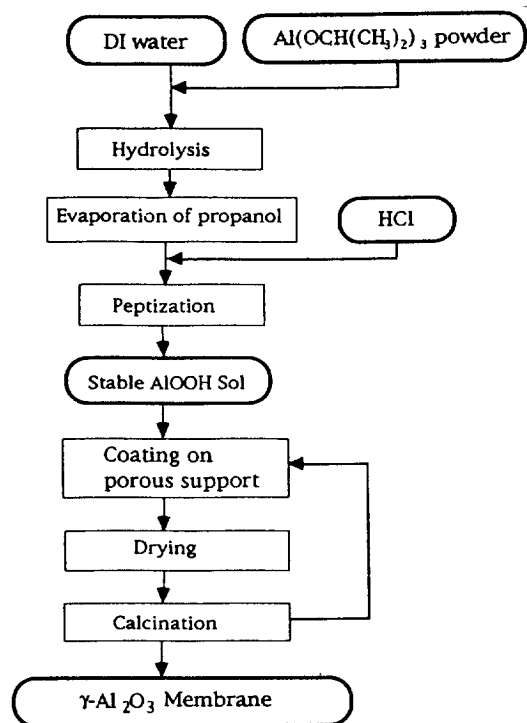


Fig. 1. Procedure of the preparation of alumina composite membranes.

교반시켰다. 80°C를 유지하면서 24시간 동안 환류시킨 다음 1시간 정도 뚜껑을 열어두어 propanol을 증발시킨 후 HCl을 첨가하여 강하게 저어주면서 90°C에서 다시 24시간 동안 환류시켜 투명한 AlOOH 솔을 제조하였다.

솔 입자의 크기분포 및 숙성(aging)에 따른 평균 입자크기의 변화는 Dynamic Light Scattering(MALVERN, 7032CE autocorrelator)을 사용하여 측정하였다. 알곤 레이저의 각을 변화시켜 가면서 한 각당 10회씩 측정한 결과는 동일하였으므로 각은 120°로 고정하였다. 솔 입자의 성상(morphology)은 투과전자현미경(Jeol, JEM-200cx)을 사용하여 살펴보았다.

2-2. 복합 알루미나 막의 제조

2-2-1. 비지지 γ -알루미나 막의 제조 및 분석

복합 알루미나 막을 제조한 후에는 γ -알루미나 막의 기공 특성을 분석하기 어려우므로, 복합 알루미나 막 제조와 동일한 조건에서 비지지 γ -알루미나 막을 만들어 분석하였다. AlOOH 솔을 petri dish에 담고 30°C의 오븐에서 20일간 건조시켜 필름형태의 막을 얻었다. 이 막을 분당 1°C씩 승온하다가, 550°C에서 2시간 소성하여 비지지 γ -알루미나 막을 제조하였다.

Table 1. Specifications of support tubes

Type	A	B
Manufacturer	NOK ^a	MKS ^b
Model	-	Multiporelon TD-1
Raw material	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃
Inside diameter	1.9 mm	8 mm
Outside diameter	2.8 mm	10 mm
Average pore diameter	0.12-0.15 μ m	1.4 μ m
Porosity	40-67%	34%
Heat stability		5-800°C(max: 1000°C)
Pressure stability		inner pressure 5 kg/cm ² outer pressure 30 kg/cm ²

^a: Nippon Oilseal Kogyo^b: MKS Mitsui Grinding Wheel Co., Ltd.

제조된 비지지막의 기공 특성은 물리흡착분석기(Micromeritics, Accusorb 2100E)를 사용하여 질소흡착실험을 통하여 조사하였다. 표면적은 질소의 등온흡착선으로부터 BET식에 의하여 구하였으며, 기공크기 분포는 탈착곡선으로부터 계산하였다. 막의 결정구조 분석은 XRD(Rigaku, DMAX-B CuK α)를 이용하였으며, 평균 입자크기는 Scherrer식을 이용하여 구하였다.

2-2-2. 복합 알루미늄 막의 제조 및 분석

지지체로는 기공의 크기가 다른 2종류의 다공성 α -알루미늄 튜브를 사용하였다. Table 1은 이들 지지체의 사양을 나타내고 있다.

미리 제조한 AlOOH 슬을 지지체에 코팅하는 방법으로는 3가지를 시도하였다. 첫째는 침적(dip)코팅이며, 지지체 A에 적용하였다. 지지체의 한쪽 끝을 테프론 테이프로 감아 막은 후 슬에 담그었다가 꺼내서 공기 중에서 건조하였다. 둘째는 진공(vacuum)코팅이며, 지지체 B에 적용하였다. 지지체의 한쪽 끝을 고무마개로 밀봉하고 다른 쪽 끝은 진공펌프에 연결한 후, 슬에 담그어 코팅하고 꺼내어 공기중에서 건조하였다. 셋째는

펌프코팅이며, 역시 지지체 B에 적용하였다. Peristaltic 펌프(HBI, 426-2000)를 사용하여 슬을 5 cm³/min의 속도로 지지체의 내부로 흘려 보내다가 10분 후 2.5 cm³/min의 속도로 거꾸로 빼 주었다. 이때, 지지체의 다른 쪽 끝은 긴 고무튜브로 연결하고 고무튜브의 끝을 지지체 보다 높게 유지하여 수압을 걸어주었다. 코팅이 끝난 지지체는 공기중에서 건조하였다.

완전히 건조된 지지체는 가열로에서 1°C/min으로 가열하다가 550°C에서 2시간 동안 열처리 하여 복합 알루미늄 막을 완성하였다.

코팅시간 및 횟수, 슬의 농도 등에 따른 γ -알루미늄 막의 두께 및 표면구조의 변화는 주사전자현미경(Hitachi S-900, Hitachi S-570 및 JSM-840A)을 사용하여 관찰하였다.

2-3. 복합 알루미늄 막의 표면개질 및 분석

위에서 제조한 복합 알루미늄 막의 표면을 실리카 및 CaO로 개질하였다. 실리카 개질은 Brinker법[8]에 의하여 실리카 슬을 제조하고 점도 25 cp 정도의 슬로 γ -알루미늄 막의 상부를 펌프코팅한 후, 가열로에서 1°C/min으로 가열하다가 550°C에서 2시간 동안 열처리 하였다. 한편, CaO 개질은 0.1 M의 Ca(CH₃COO)₂ 용액을 γ -알루미늄 막의 상부에 펌프코팅한 후, 역시 가열로에서 1°C/min으로 가열하다가 550°C에서 2시간 동안 열처리 하였다.

실리카 및 CaO의 분포는 EPMA(JEOL JXA-8600L)로 관찰하였으며, 원소의 상대적인 양은 EDAX PV9100으로 검출하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. AlOOH 슬의 합성

기공의 크기가 작고 균일한 분포를 가지는 막을 제조하기 위해서는 슬의 입자가 작고 균일하여야 한다.

Table 2. Characteristics of AlOOH sols(0.5 M/l)

Mole ratio of H ₂ O/Alkoxide	Mole ratio of HCl/Alkoxide	pH	Transparency of sol	Avg. particle dia.(nm)	
				after 5 days	after 23 days
100	0.03	2.87	cloudy	92.2	96.2
100	0.05	2.75	transparent	60.1	63.8
100	0.07	2.61	most transparent	53.1	59.1
100	0.09	2.51	transparent	78.5	85.6
100	0.12	2.34	cloudy	91.9	103.7
10	0.07		precipitation		
5	0.07		precipitation		
3	0.07		precipitation		

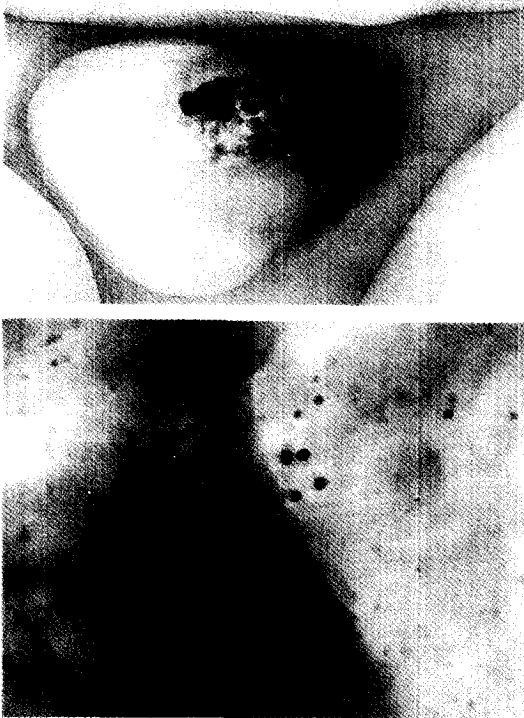


Fig. 2. TEM photographs of AlOOH sol(0.5 M, HCl/Al=0.07).

Table 2는 산의 첨가량에 따른 솔의 입자 크기 및 안정성을 보여주고 있다. DLS로 측정된 입자 크기는 입자를 구형으로 가정하고 Stokes-Einstein식에 따라서 계산된 값이므로, Table 2에 나타난 값들은 1차입자(primary particle)의 크기가 아니라 이들의 응집체(agglomerate)의 크기일 것으로 생각된다. 솔 입자의 크기는 HCl/알록사이드 몰비가 0.07인 솔이 가장 투명하고 입자 크기도 가장 작았다. 이는 Yoldas[9]가 젤화 부피(gelling volume)의 측정을 통하여 얻어낸 값과 일치하며, 산의 첨가에 의하여 H⁺이 증가하나 동시에 counter ion인 Cl⁻도 증가하여 최적조건이 존재하기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 2는 솔의 TEM사진이며, 입자 크기는 역시 20-50 nm이었다. 솔의 안정성을 조사하기 위하여 23일 후에 입자의 크기를 다시 측정하여 보았으며, Table 2에 나타난 바와 같이 입자의 성장은 현저하지 않았다. Fig. 3은 솔의 입도분포를 나타낸 것이며, 10-300 nm 범위의 좁은 분포를 보이고 시간에 따라서 입도분포는 변화하지 않았다.

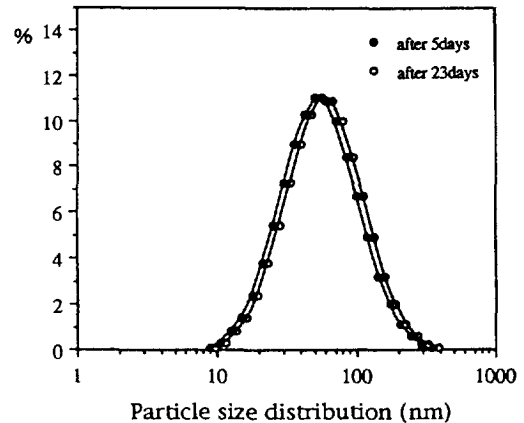


Fig. 3. Particle size distribution of AlOOH sol(HCl/Al=0.07).

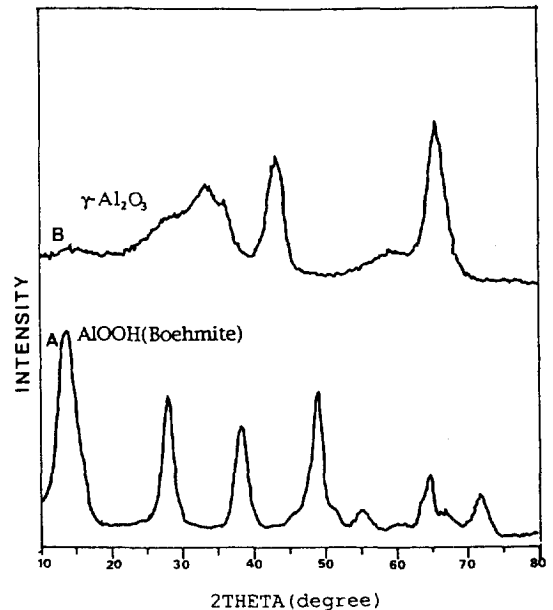


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of unsupported membranes(HCl/Al=0.07).

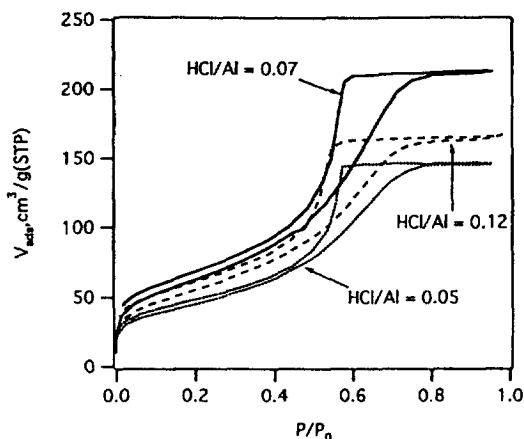
(A) drying at 30°C, (B) calcination at 550°C for 2 hrs

3-2. 비지지 γ -알루미나 막의 구조

지지체 위에 분리막이 코팅된 복합 분리막에서 분리층만의 기공 크기나 결정구조 등을 측정, 분석하기는 매우 어렵다. Leenaars 등[10]은 지지체에 코팅된 분리막 층의 미세구조 및 결정구조는 동일한 조건에서 제조된 비지지막과 비슷함을 보고하였다. 따라서, 본 연구에서는 동일한 조건에서 제조된 비지지막의 구조

Table 3. Characteristics of unsupported γ -alumina membranes

Mole ratio of HCl/Alkoxide	Dried gel shape	Crystalline form	BET surface area(m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Particle diameter(nm)	
					from XRD	from BET
0.03	cracked, opaque	γ -Al ₂ O ₃			3.0	
0.05	cracked, transparent	〃	158	0.23	3.1	10.3
0.07	crack-free, transparent	〃	223	0.33	3.2	7.3
0.09	cracked, transparent	〃			3.0	
0.12	cracked, white flake	〃	194	0.26	3.0	8.4

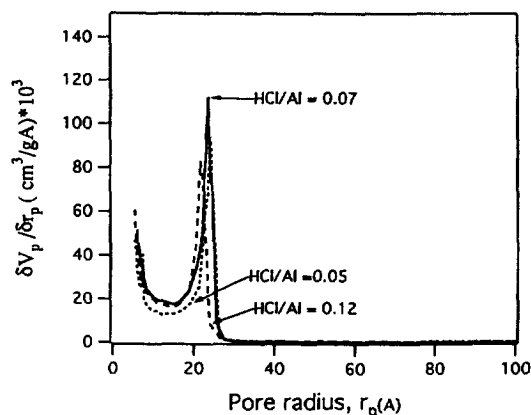
Fig. 5. Adsorption isotherms of N₂ on the γ -alumina membrane at 77 K.

분석을 수행하였으며, 이는 복합 분리막의 구조를 이해하는 참고자료로 활용할 수 있을 것이다.

Fig. 4는 열처리가 비지지막의 구조에 미치는 영향을 보여주는 XRD 데이터이다. 열처리에 의하여 원래의 Boehmite 구조로부터 γ -알루미나로 변화함을 알 수 있다.

Table 3은 본 연구에서 제조한 비지지 γ -알루미나 막을 분석한 결과이다. 이 Table에서 보듯이 투명하고 균열없는 γ -알루미나 막을 제조하기 위해서는 작고 균일한 입자를 가진 솔이 필수적이다. XRD에 의하여 입자의 크기를 측정한 결과 3 nm 정도의 값을 얻었으며, DLS 측정치와 큰 오차를 보이고 있다. 이는 XRD로 측정된 값은 1차입자의 크기이고 DLS는 응집체의 크기이기 때문이라고 생각된다.

Fig. 5는 비지지 γ -알루미나 막들의 질소 흡착-탈착 등온선들이다. 이들은 모두 A형의 hysteresis를 가진 제 IV형 등온선들이다. 입자크기가 제일 작은 솔로부터 제조된 비지지막의 흡착량이 가장 많았으며, 표면적도 가장 컸다. 그러나, 탈착곡선에서 흡착량의 급격한 감소가 일어나는 압력(P/P₀)이 비슷하므로 기공 크기는 비슷함을 알 수 있다. 이는 Table 3에 나타난 XRD 데

Fig. 6. Pore size distributions of γ -alumina membranes.

이터로부터 계산된 값들에서도 확인되었다.

Fig. 6은 탈착곡선으로부터 구한 기공 크기분포이다. 세 경우 모두 25Å이하의 작은 기공들이 좁은 분포를 이루고 있음을 알 수 있다. 따라서, 본 연구에서 제조한 복합 알루미나 막도 작은 기공들이 균일한 분포를 가질 가능성이 높다고 본다. 지금까지 타 연구자들[11, 12]에 의하여 제조된 γ -알루미나 비지지막들은 20-100Å의 넓은 분포를 가지고 있었다.

3-3. 복합 알루미나 막의 제조

지지체 A는 침적코팅 방법으로 지지체 겉면에 코팅하였고, 지지체 B는 겉면을 코팅할 때에는 진공코팅법으로, 안쪽 면을 코팅할 때에는 펌프코팅법을 사용하였다. 실제로는 지지체의 표면이 균일하지 않으므로 1차 코팅 만으로는 편홀이 생기게 되므로, 코팅-건조-열처리 과정을 반복하는 다층코팅을 하였다. 코팅-건조과정을 반복한 후 최종적으로 열처리를 한 경우에는 코팅층간의 접착력이 약하며, 코팅층이 두꺼워져서 쉽게 균열이 발생하였다.

3-3-1. 침적코팅

Fig. 7은 AlOOH 솔로 침적한 후, 건조, 열처리 과정을

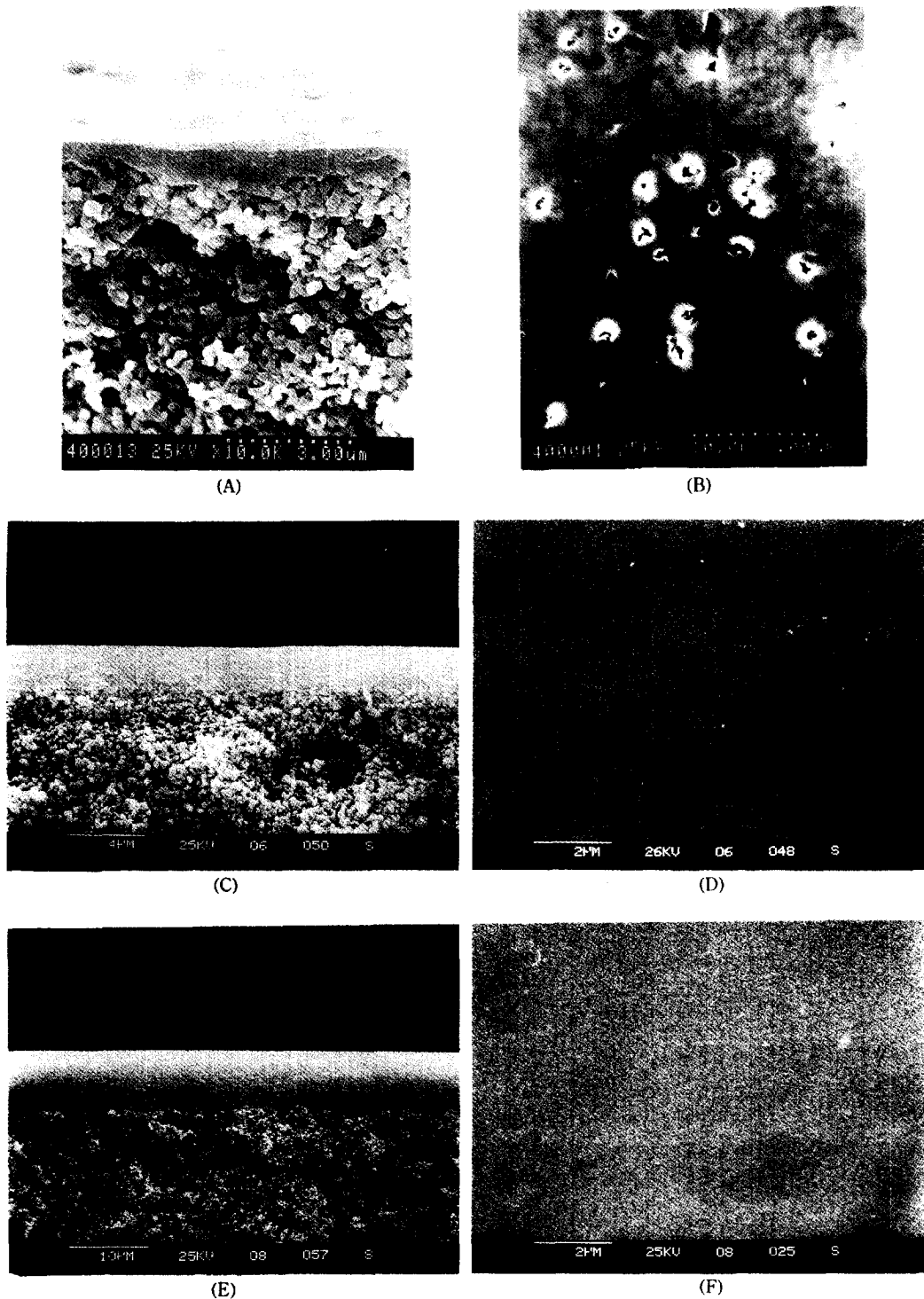


Fig. 7. SEM photographs of alumina composite membranes(support A, after 3rd dip coating cycles).

(A) 0.5 M sol, fracture surface, (B) 0.5 M sol, top surface, (C) 0.8 M sol, fracture surface, (D) 0.8 M sol, top surface, (E) 1.2 M sol, fracture surface, (F) 1.2 M sol, top surface

Table 4. Vacuum coating conditions(Support B, 0.8 M sol)

ΔP (mmHg)	Coating time (sec)	No. of coating	Membrane thickness
100	180	1	peeling
200	180	1	peeling
300	180	1	peeling
200	15	1	pinhole
200	30	1	pinhole
200	60	1	pinhole
200	15	3	2 μm
200	30	3	5 μm
200	60	3	7 μm

3회 반복하여 제조한 복합 알루미늄 막의 SEM 사진이다. 0.5 M의 솔을 사용한 경우에는 약 0.4 μm 의 코팅층이 형성되었으나, 핀홀이 다수 남아 있었다. 0.8 M 솔의 경우에는 2.1 μm 의 코팅층이 생겼으며, 막 표면도 균일하고 핀홀은 발견되지 않았다. 1.2 M 솔의 경우에는 7.3 μm 의 핀홀이 없는 균일한 코팅층이 형성되었으나, 코팅층이 너무 두꺼워서 코팅층이 쉽게 떨어져 나갈 염려가 있었다. 따라서, 지지체 A를 침적코팅할 때에는 0.8 M의 솔로 1분씩 3회정도 코팅하는 것이 적합하였다.

3-3-2. 진공코팅

지지체의 기공 크기에 비해 솔 입자의 크기가 매우 작거나 농도가 묽은 경우, 지지체의 기공 입구에서 솔의 젤화 농도에 도달하지 않아 코팅이 잘 되지 않는 경우가 발생한다. 이 경우 지지체의 반대쪽에 진공을 걸어주어 솔이 지지체의 기공속으로 잘 침투하도록 하여 코팅을 할 수 있다. 진공코팅의 경우에도 솔의 농도는 중요한 변수였다. 0.5 M 솔은 전혀 코팅이 되지 않았고, 0.8 M 솔의 경우는 진공의 정도, 코팅의 시간 및 횟수에 따라서

코팅층의 형성이 큰 영향을 받고 있었다. Table 4에 진공코팅 실험의 결과를 요약하였다.

진공코팅법과 유사한 것으로 가압코팅법이 있다[13, 14]. 실리카 솔의 경우 7 μm 의 코팅층을 형성하기 위하여 300-600 KPa의 압력에서 0.5-3시간 동안 가압하여야 함이 보고되었으나[14], 본 연구의 진공코팅법으로는 30초씩 2회 코팅하여 5 μm 의 코팅층을 형성할 수 있었다.

3-3-3. 펌프코팅

지지체 B의 내부를 0.5 M 솔을 사용하여 펌프코팅할 경우, 4회 코팅 후에도 전혀 코팅층이 형성되지 않았으나, 0.8 M 솔의 경우에는 Fig. 8에서 보듯이 3회 코팅 후에는 핀홀이 없는 균일한 막이 형성되었다. 1.2 M 솔로 코팅하는 경우에는 2회 코팅 후에 이미 5.1 μm 의 코팅층이 형성되었으나, 표면이 거칠고 지지체와의 접착이 좋지 않았다. 따라서, 지지체 B는 0.8 M 솔로 5회 코팅하는 것이 적합하였다.

Table 5는 3가지 코팅 방법에 따른 코팅층 형성의 결과를 종합한 것이며, 코팅에 적합한 솔의 농도는 0.8 M 정도임을 알 수 있었다.

3-3-4. 복합 알루미늄 막의 표면개질

분리막의 기공이 1-5 nm 정도가 되면, 기체가 막의 기공벽에 흡착되어 이동하는 표면확산이 지배적인 전달 메카니즘이 된다. 따라서, 크기가 비슷한 기체 분자들을(예를 들면, 질소와 이산화탄소) 분리하는 데에 이 현상을 이용할 수 있다. 즉, 기공의 표면을 개질하여 특정한 기체(이산화탄소)를 선택적으로 흡착시킴으로써 이산화탄소의 투과량을 질소의 투과량에 비하여 증가시킬 수 있다.

알루미늄 막에 솔-젤법으로 제조한 실리카의 막을 코팅할 경우 이산화탄소에 대한 선택도가 향상됨이 보고

Table 5. Results of various coating techniques(*: optimum)

Membrane	Coating method	Concentration of AlOOH sol		
		0.5 M	0.8 M	1.2 M
Support A : outside	dipping(1 min)	3 times-0.5 μm	1 times-too thin to measure	1 times-1.1 μm
	→drying	6 times-2.6 μm	3 times-2.1 μm *	3 times-7.3 μm
	→calcination	pinhole	pinhole free	pinhole free
Support B : inside	pump coating	no coating	3 times-2.0 μm	1 times-3.3 μm
	(10 min)		4 times-3.2 μm	2 times-5.1 μm
	→drying		5 times-4.8 μm *	
Support B : outside	→calcination		pinhole free	pinhole free
	vacuum coating		(15 sec)3 times-2.0 μm	
	(ΔP =200 mmHg)		(30 sec)3 times-5.0 μm *	
	→drying		(1 min)3 times-7.0 μm	
	→calcination		pinhole free	

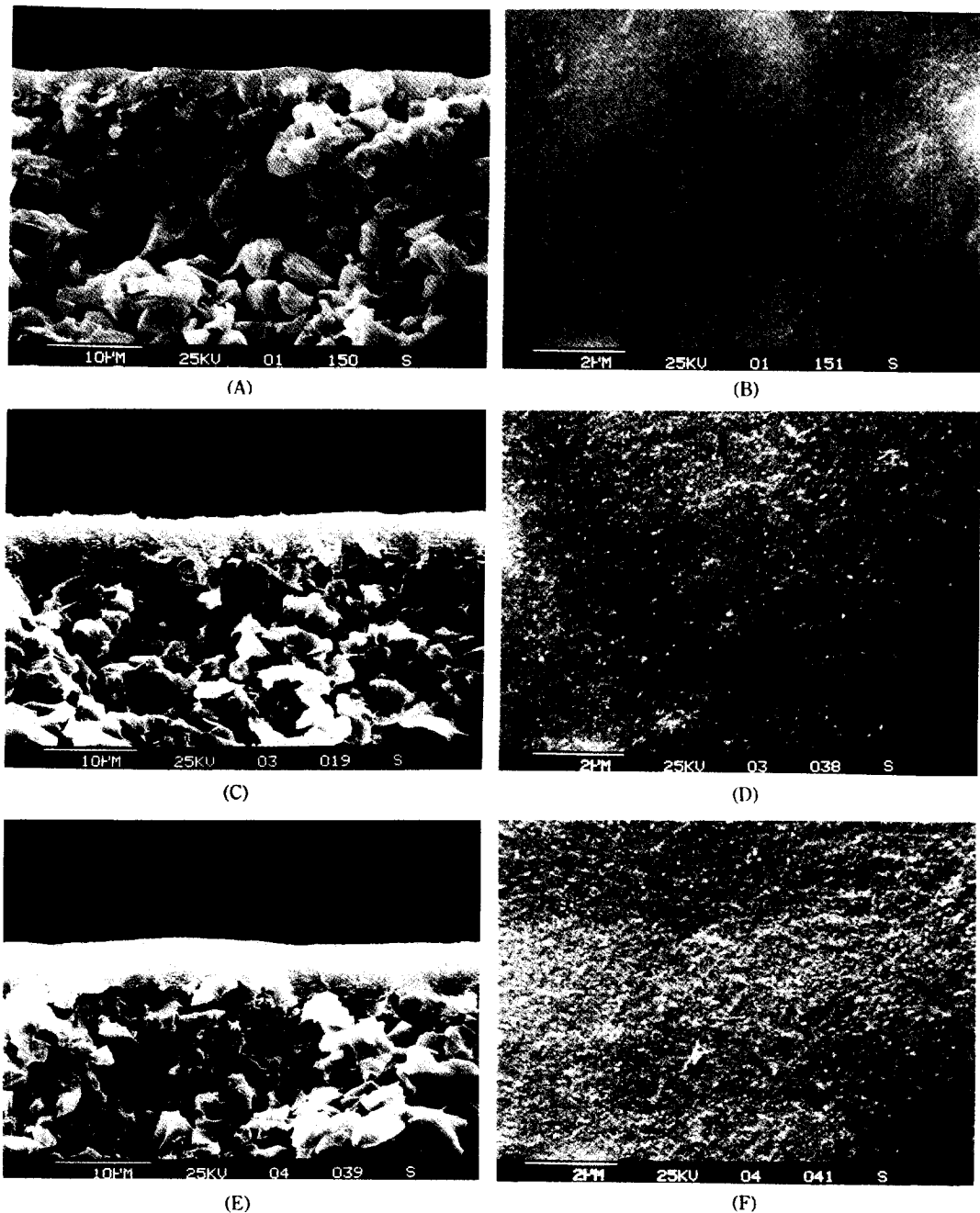


Fig. 8. SEM photographs of alumina composite membranes(support B, 0.8 M sol, 10 min pump coating).

(A) 1st coating, fracture surface, (B) 1st coating, top surface, (C) 3rd coating, fracture surface, (D) 3rd coating, top surface, (E) 5th coating, fracture surface, (F) 5th coating, top surface

되었다[15, 16]. Fig. 9는 본 연구에서 제조한 복합 알루미나 막을 실리카 솔로 표면개질한 것의 단면이다.

단면의 EPMA 사진은 실리카가 γ -알루미나 막 뿐만 아니라 α -알루미나 지지체에도 고르게 분포하고 있음을

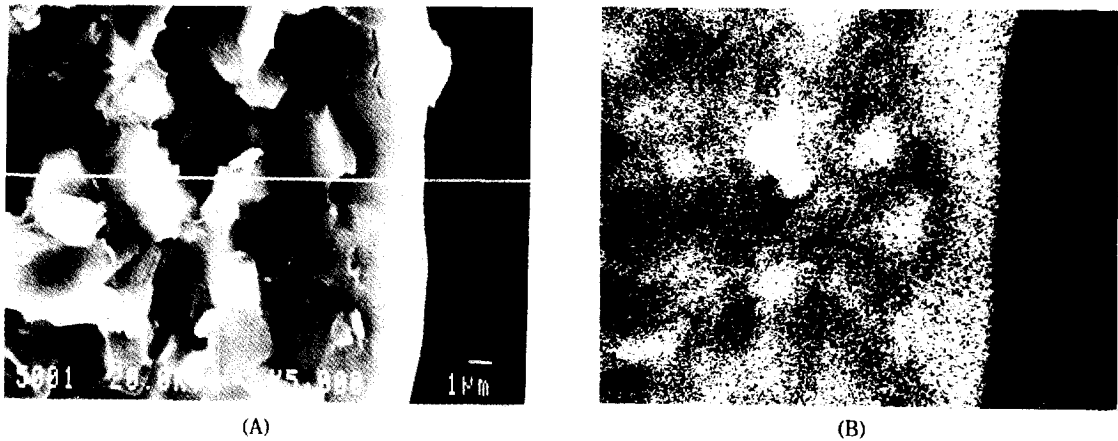


Fig. 9. The cross-section of the surface-modified alumina composite membrane(silica sol, 10 min pump coating).
(A) SEM photograph, (B) Si map

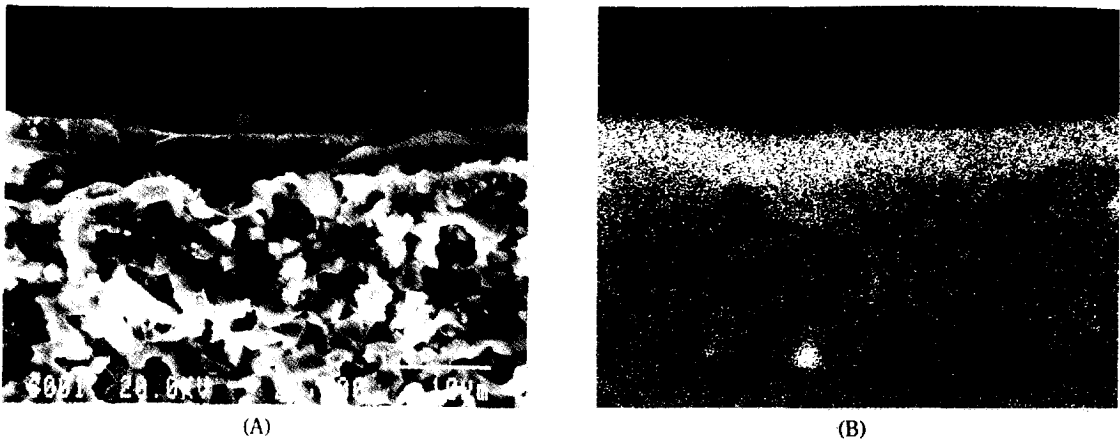


Fig. 10. The cross-section of the surface-modified alumina composite membranes(after 6th impregnation of CaO).
(A) SEM photograph, (B) Ca map

보여주고 있다. 이는 코팅에 사용한 실리카 솔의 점도가 낮아서 젤이 형성되기 전에 지지체에까지 실리카 솔이 침투하였기 때문으로 생각된다. 따라서, 점도가 큰 실리카 솔로 표면 개질을 할 경우에는, γ -알루미나 막 위에 실리카의 코팅층이 형성될 것으로 예상된다.

Fig. 10은 본 연구에서 제조한 복합 알루미나 막을 CaO로 개질한 것의 단면이다. 단면의 EPMA 사진에서 보듯이 Ca는 기공의 크기가 작은 γ -알루미나 막에 주로 분포하고 있으며, α -알루미나 지지체에는 존재량이 많지 않았다. Table 6은 Ca의 상대적인 양을 EDAX로 분석한 결과이다. Ca의 함침량은 함침횟수에 따라서 증가하였으며, 6회 함침 후 CaO의 존재량은 약 8.8%(무게)이었다.

Table 6. Loads of CaO in alumina composite membranes (0.1 M solution)

Impregnation cycles	Load			
	atom %		oxide %	
	Ca	Al	CaO	Al ₂ O ₃
×2	1.929	38.457	5.228	94.773
×4	3.008	37.109	8.092	90.749
×6	3.286	36.787	8.822	89.782

4. 결 론

솔-젤법에 의하여 코팅용 AlOOH 솔을 제조하였다. 솔에 첨가하는 산의 양이 증가함에 따라서 솔 입자의

크기는 감소하다가 다시 증가하였다. 최소의 크기를 가지는 술이 가장 안정하였으며, 코팅 및 열처리에 의하여 γ -알루미나 막을 형성하는 데에도 유리하였다.

3가지의 코팅방법을 사용하여 AlOOH 술을 α -알루미나 지지체에 코팅하였다. 농도가 낮은 술은 코팅이 불가능하였으며 농도가 높은 술은 코팅층이 벗겨지는 경향이 있어, 코팅에 적합한 농도의 범위가 존재하였다.

α -알루미나 지지체 및 γ -알루미나 분리층으로 구성된 복합 알루미늄 막을 실리카 및 CaO로 처리하여, 막의 표면을 이산화탄소에 친화성을 가지도록 개질할 수 있었으며, 이 방법은 다른 성분의 첨가에도 쉽게 적용이 가능하다.

감 사

본 연구는 산업과학기술연구소 및 POSCO의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 저자들은 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 조윤경: 석사논문, 포항공과대학교, 포항, 한국, 4 (1994).
2. 차동세: "환경과 기업", 럭키금성 경제연구소, 64 (1992).
3. Keizer, K., Uhlhorn, R. J. R., van Vuren, R. J. and Burggraaf, A. J.: *J. Mem. Sci.*, **39**, 285(1988).
4. Uhlhorn, R. J. R., Keizer, K. and Burggraaf, A. J.: *J. Mem. Sci.*, **46**, 225(1989).
5. Ma, Y. H., Becker, Y. L., Moser, W. R. and Dixon, A. G.: *Key Eng. Mat.*, **61&62**, 337(1991).
6. Kusakabe, K., Ichiki, K. and Morooka, S.: *J. Mem. Sci.*, **95**, 171(1994).
7. Cho, Y.-K., Han, K. and Lee, K.-H.: *J. Mem. Sci.*, **104**, 219(1995).
8. Brinker, C. J., Keefer, K. D., Scherer, D. W. and Ashley, C. S.: *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 47(1982).
9. Yoldas, B. E.: *Cer. Bull.*, **54**(3), 289(1975).
10. Leenaars, A. F. M., Keizer, K. and Burggraaf, A. J.: *J. Coll. Interf. Sci.*, **105**(1), 27(1985).
11. Lombardi, T. and Klein, L. C.: *Adv. Cer. Mat.*, **3**(2), 167(1988).
12. Albani, M. I. D. and Arciprete, C. P.: *J. Mem. Sci.*, **69**, 21(1992).
13. 현상훈, 강범석, 최두진: *J. Kor. Cer. Soc.*, **29**(12), 970(1992).
14. 현상훈, 윤성필, 김준학: *J. Kor. Cer. Soc.*, **30**(3), 189 (1992).
15. 諸岡 成治, 草壁 克己, 山木 健之: FC report 11, 1 (1993).
16. Uhlhorn, R. J. R., Huis In't Veld, M. H. B. J., Keizer, K. and Burggraaf, A. J.: *J. Mat. Sci. Lett.*, **8**, 1135 (1989).