

졸-겔 가압코팅법을 이용한 TiO_2 복합막의 제조 및 기체 투과특성에 관한 연구

전경용 · 김정훈 · 한준영 · 설용건 · 조영일[†]

연세대학교 공과대학 화공생명공학부
(1999년 8월 13일 접수, 2000년 5월 10일 채택)

A Study on the Preparation and Gas Permeation Characteristics of TiO_2 Composite Membrane by Sol-Gel Pressurized Coating Method

Kyoung-Yong Chun, Jeong-Hun Kim, Jun-Young Han, Yong-Gun Shul and Yung-il Joe[†]

School of Chemical Engineering and Biotechnology, Yonsei University, 134 Sudaemun-Ku, Shinchon-Dong, Seoul 120-749, Korea
(Received 13 August 1999; accepted 10 May 2000)

요 약

Acetyl acetone으로 개질한 티타늄 알콕사이드로부터 TiO_2 졸을 제조한 후 다공성 α -알루미나 지지체에 가압코팅법을 사용하여 TiO_2 복합분리막을 제조하였다. Acetyl acetone이 축합반응을 억제함으로써 제조된 졸의 입자크기는 5-10 nm였다. $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}^{4+} \geq 2$ 인 경우에 있어 첨가된 물의 양에 따른 입자크기가 10 nm이하로 나타났다. 또한, 장시간의 숙성시간은 입자성장에는 영향을 주지 못하였다. 350 °C에서 열처리한 분리막층은 균열이 없었고 기공지름은 2-3 nm의 범위였다. 2 bar로 4회 반복하여 졸을 코팅하였을 때 복합막의 수소 및 질소의 기체투과율은 각각 $8.5-99.6 \times 10^{-7}$ 및 $18.2-32.7 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 였다. 또한, 수소 및 질소의 투과율비로부터 계산된 이상적 분리계수가 Knudsen 확산에 의한 분리계수인 3.74와 거의 일치하는 3.76을 얻었다.

Abstract - TiO_2 sol was made from titanium alkoxide modified by acetyl acetone. After that, TiO_2 composite membrane was prepared using the pressurized coating method. As acetyl acetone obstructed condensation reaction, the particle size of the sol was 5-10 nm. The range of the particle diameter was under 10 nm in case of $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}^{4+} \geq 2$. Also, long aging time couldn't affect particle growth. The top layer of separation membranes treated at 350 °C didn't crack and the pore diameter was 2-3 nm. For the membranes, which was prepared by pressurized coating method for 4 times at 2 bar, the range of hydrogen and nitrogen permeance of composite membranes showed $8.5-99.6 \times 10^{-7}$ and $18.2-32.7 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ respectively. And the ideal separation factor from the ratio of the H_2 and N_2 permeance was 3.76, which was in accordance with the value of Knudsen diffusion, 3.74.

Key words: Sol-Gel Pressurized Coating, Knudsen Diffusion, TiO_2 Composite Membrane

1. 서 론

막의 응용이 새로운 국면을 맞게 된 것은 1970대 중반으로 혁신적인 막소재들이 등장하기 시작했고 합성막들의 제조기술이 개발되었으며, 화학공정기술로의 막분리의 통합이 가속화되기 시작하였다. 오늘날 막들은 전통적 화학산업과 석유정제산업에 폭넓게 채택될 뿐 아니라 급속히 발전하는 특수 화학산업들에 있어 새로운 역할을 하고 있다[1-3]. 역삼투, 한외여과 또는 기체분리를 위한 막분리 공정은 증류나 추출과 같은 종래의 분리 공정에 비해 에너지 소모가 적고 분리 공정이 단순한 반면에 높은 분리 효율을 얻을 수 있는 장점들을 갖고 있다. 따라서 막분리 공정은 화학, 제약 및 식품 공업 분야에서의 분리 및 정제, 해수의 담수화, 초순수의 제조, 용수 및 폐수처리에서와 같은 액상분리 공정뿐만 아니라 기상에서의 반응, 분리 및 정제 공정에 이르기까지

광범위하게 이용될 수 있는 잠재력을 지니고 있는 것이다[2, 3].

무기막들의 개발, 특히 견실한 특성과 정밀한 기공크기의 분포를 갖는 세라믹막과 같은 것은 최근 들어 고온 반응기에 대한 응용의 길을 열었다. 유기막에 반하여 무기막은 온도 및 부식성 환경에 대해 높은 저항성과 우수한 기계적 안정성을 갖는다. 또한 축매를 담지함으로써 막 반응기로의 응용이 가능하다. 무기막들이 취성(brittleness), 비싼 가격 및 상대적으로 낮은 선택도 등의 약점을 갖긴 하지만 위와 같은 장점들 때문에 계속적인 연구가 행해지고 있다[1-4]. 무기막은 1940년대에 원자력 산업에서 우라늄 농축용으로 개발된 이후로 1980년대에는 액체의 한외여과, 정밀여과막으로 발전, 이용되어 왔으며 최근에는 기체분리 및 막반응기 등으로 많은 연구가 진행되고 있다[3, 5].

기체분리용 무기막으로는 다공성 무기막과 비다공성 무기막이 연구되고 있다[3, 6]. 다공성 무기막은 기공이 커서 투과도가 큰 반면에 기체분리가 주로 Knudsen diffusion에 의해 이루어지기 때문에 선택도가 낮다. 반면 비다공성 무기막은 특정기체에 대해 높은 선택도를 가지지만 기체

[†]E-mail: joo147@bubble.yonsei.ac.kr

투과도가 너무 낮기 때문에 막을 매우 얇게 만들어야 하며, 이 경우 막의 기계적 강도가 저하되는 문제가 있다. 최근에는 다공성 무기막의 높은 투과도와 비다공성막의 높은 선택도를 모두 살려서 다공성 무기막의 기공을 비다공성 물질의 얇은 막으로 덮는 새로운 형태의 복합 무기막이 연구되고 있다. 이러한 복합 무기막은 다공성 무기막이 지지체 역할을 하기 때문에 기계적 강도가 크고 기체의 분리는 비다공성 막막을 통해 이루어지므로 높은 선택도를 가진다. 아직까지는 비교적 쉬운 수소분리용 무기막에 관하여 주로 연구되어 왔으며 CO_2/N_2 와 같이 분자량이 비슷한 기체에 대해서는 아직 만족할만한 연구 성과가 많지 않았다.

입자충진 모델에 의하면 일정한 충전밀도에서, 충전되는 입자가 더 작으면 작을수록 형성되는 기공은 더 작게 된다[3, 7, 8]. 따라서 졸의 입자 크기를 작게 하는 노력이 필요한데[3, 9], 기존의 alkoxide를 직접 가수분해하는 방법으로는 기공조절의 주요 변수인 졸의 입자크기를 조절하는데 한계가 있으므로 다른 방법으로 졸을 합성해야 할 필요가 있다.

본 연구에서는 alkoxide에 강한 킬레이트 리간드들을 titanium alkoxide에 첨가하여 가수분해시 졸을 안정화하고 또 축합반응을 제어하여 졸의 입자크기를 줄이는 시도를 하였고, 합성된 졸을 다공성 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 지지체에 가압코팅함으로써 생성된 TiO_2 막의 자체 특성 및 기체투과특성을 고찰하였다.

3. 실험장치 및 방법

티타늄 알콕사이드로부터 순수 및 혼합 졸을 제조하고 이를 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 지지체에 코팅한 뒤 막의 기체투과 특성을 조사하기 위한 실험과정을 개략적으로 나타내면 Fig. 1과 같다.

3-1. 졸용액의 제조

출발물질로서 금속알콕사이드인 titanium tert-isopropoxide(TTIP, Aldrich Co.)를 사용하였으며, 가수분해 반응을 위해 증류수를 사용했고, 산촉매로는 HNO_3 를 0.01 M 사용하였다. 또한 실험에 사용된 TTIP를 개질하기 위한 친핵성 리간드로는 2,4-pentanedione(Acac, Acros Co.)를 사

용하였으며 졸의 용매로는 Iso-propanol(i-PrOH)을 사용하였다.

TiO_2 졸의 제조방법은 다음과 같다. 먼저 IP 용매중의 TTIP에 Acac를 1:1의 몰비로 첨가하여 상온에서 3시간 정도 교반해 주었다. 이때 첨가되는 TTIP의 농도는 0.1 M로 고정한다. 그 후 상온에서 소량의 증류수를 Ti원자에 대한 물분자의 여러 가지 몰비로 첨가하여 강하게 1시간 정도 교반한다. 졸의 제조가 완성되면 상온인 약 25°C에서 방치함으로써 1주일간의 숙성과정에 들어간다. 비지지막 제조시 졸의 점성을 높이기 위하여 polyethylene glycol(PEG)을 생성된 TiO_2 에 대한 30 wt%의 비율로 첨가하였다. 모든 과정은 상온인 25°C에서 수행되었다.

3-2. 막의 제조

지지체에 코팅한 후에 막의 물성을 분석하기는 어려우므로 지지막 제조와 같은 조건에서 비지지막을 만들어 분석하였다. 각각의 졸을 petri dish에 담아서, 1주일 정도 건조하였다. 건조된 막을 1°C/min로 승온하여 200-450°C에서 3시간 동안 공기중에서 열처리하여 비지지막을 만들었다. 실험에 사용한 코팅용 지지체는 상용 다공성 알루미늄관(Yudong Co., Japan)을 사용하였다. 이 알루미늄관의 세부사항은 다음과 같다. 평균 기공반지름은 0.1 μm , 내부반경은 6.01 mm, 외부 반경은 7.05 mm, 유효길이는 130.7 mm, 기공률은 30.17%, 굴곡률은 2.5이다.

침지코팅의 경우에는 졸입자가 거의 표면에 침착하게 된다. 이 경우 균일한 코팅층을 얻기 어려우며 열처리시 균열이 발생하기 쉽다. 대안적인 방법으로 졸의 입자를 지지체의 기공속으로 삽입하는 개념이 이용되고 있다. 본 실험에서도 질소기체의 적당한 압력으로 졸 용액을 지지체속으로 채우는 가압코팅법을 사용하였다. 코팅은 다양한 압력으로 100 ml의 졸을 전부 코팅하였다. 1 bar에서 4 bar까지의 압력을 변화시켜 코팅한 결과 2 bar에서 코팅한 것이 시간과 졸 입자의 점착성이 우수한 것으로 나타나 2 bar로 고정하여 실험하였다. 한번의 코팅으로 완성된 막을 얻을 수 없었기 때문에 열처리를 포함한 반복 코팅을 수행하였다. 가압코팅의 초기에는 졸 용액이 지지체의 기공을 통과하여 배출되는 시간이 상대적으로 짧았으나 코팅횟수가 반복될수록 그 시간이 길어졌다. 4회째의 코팅까지는 코팅시간이 길지 않았으나 5회째 부터는 상당히 긴 시간이 걸렸다. 따라서 본 실험은 1회부터 4회까지 코팅하여 실험하였다. 건조 및 열처리 조건은 비지지막의 제조 조건과 같다.

3-3. 기체투과

Fig. 2는 기체투과 실험에 사용한 장치의 개념도이다. 압력조절기 및 배출구쪽 두 개의 유량계로 유량을 조절하였으며, 상온에서 실험이 수행되었다. 투과셀에서 기체의 유출을 확인하기 위하여 항온조 속에 방치하였다. 투과기체는 순도 99.9%이상의 수소 및 질소를 사용하였다. 막의 바깥쪽은 1 bar이고, 안쪽압력은 역압력 조절기(back pressure regulator)로 1-3 bar까지 조절하였다. 투과된 기체는 기체유량계로 측정하였다.

3-4. 물성측정 및 분석

졸 용액중에 있는 입자의 크기를 측정하기 위하여 DLS(Dynamic Light Scattering, Zeta Plus, Brookhaven Instrument Corporation)을 이용하였으며, Transmission Electron Microcopy(TEM, Model H-600, Hitachi, Japan)을 활용하여 현상학적 구조를 확인하였다. TTIP를 개질하기 위하여 반응시킨 Acac가 TTIP와 결합이 이루어졌는지를 확인하기 위하여 TTIP 및 TTIP+Acac, 그리고 TTIP+Acac+ H_2O 의 용액을 FT-IR(ATI Mattson Genesis series)로 확인하였다. 제조된 TiO_2 비지지막의 결정상을 확인하기 위하여 XRD(X-ray diffraction, D-Max3, Rigaku, Japan)을 사용하여 2 θ 가 10°에서 70°까지 측정하였으며 분석조건은 다음과 같다.

Target: CuK α ,	Filter: Ni,	Power: 30 kV-15 mA
Scanning speed: 10°/min		Full scale: 1000 cps

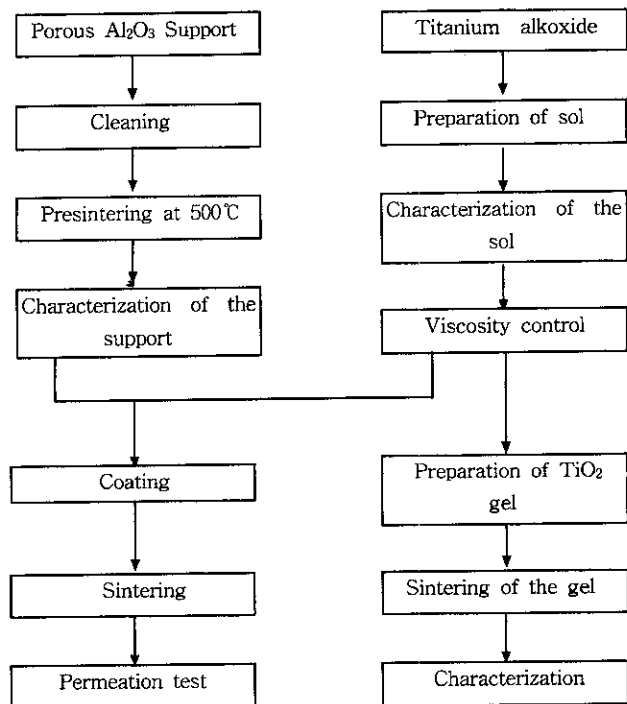


Fig. 1. Overall experimental flowchart.

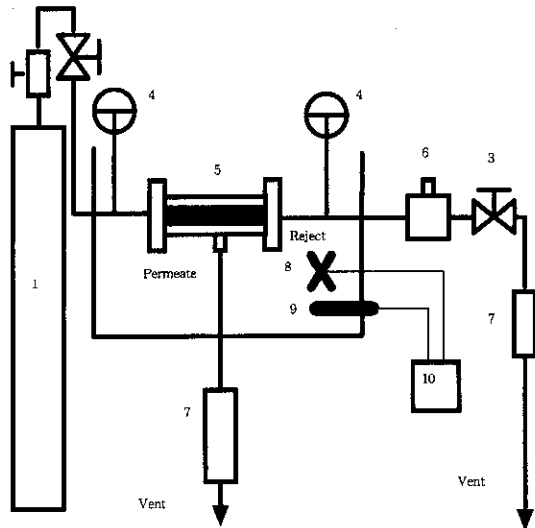


Fig. 2. Schematic diagram of the gas permeability measurement apparatus.

- | | |
|-----------------------|----------------------------|
| 1. Gas bomb | 6. Back pressure regulator |
| 2. Pressure regulator | 7. Flowmeter |
| 3. Valve | 8. Heater |
| 4. Pressure gauge | 9. Thermocouple |
| 5. Membrane cell | 10. Controller |

지지체 및 비지지막의 기공크기 및 비표면적 등의 기공구조를 확인하기 위하여 Mercury Porosimeter(Fisons) 및 BET 측정장치(Fisons)를 사용하였다. 제조된 복합막의 구조를 현상학적으로 관찰하기 위하여 Scanning Electron Microscopy(SEM, JEOL, JSM-5410LV)을 사용하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 알콕사이드의 개질 및 졸 용액의 입자크기

부분전하 모델에 근거하여 착안한 전구체의 개질이 코팅용 졸의 입자크기에 미치는 영향을 우선 고찰하였다. Acac를 IP용매에서 TTIP에 첨가하였는데 그 비율은 1:1(몰비)이었다. 그 이유는 배위수 6인 Ti 원자가 Acac와 결합할 경우 1:2의 비율로 선형적인 구조를 나타낸다. 이것은 무기섬유를 제조할 경우에 유리한 구조가 된다. 따라서 망사형 구조가 가능한 1:1의 비율로 반응을 시켰다. TTIP에 첨가된 Acac가 TTIP와 안정한 화학적 결합을 이루고 있는지를 FT-IR로 확인할 수 있었다. Fig. 3은 전구체인 TTIP, 개질시킨 TTIP+Acac 및 가수분해가 이루어진 TTIP+Acac+ H_2O 의 순서로 나타낸 FT-IR이다. 스펙트럼의 (A)에서 620 cm^{-1} 의 넓은 피크는 $\nu(\text{Ti-O-Pr})$ 구조를 나타낸다. (B)에서 $1,590$ 및 $1,530\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 Ti-Acac 결합을 나타낸다. 따라서 TTIP에 Acac를 첨가하였을 때 안정한 결합이 이루어짐을 확인할 수 있었다. 졸의 제조단계에서 개질된 전구체에 물을 첨가하여 가수분해시켰을 때 Ti-O-Pr 구조를 나타내는 피크가 사라지는 반면에 Ti-Acac 구조를 나타내는 피크는 유지됨을 알 수 있었다. 이것은 개질이 이루어진 경우 Acac의 부분전하가 강한 음전하를 띠므로 강한 양전하를 띠는 Ti원자에 안정하게 결합되었기 때문이고, 또한 물이 첨가되었을 때에도 역시 Acac의 부분전하가 강한 음전하이므로 결합이 유지되고 있기 때문이다.

분리막의 미세구조는 코팅용 졸의 입자크기와 코팅특성에 의하여 좌우된다. 따라서 개질된 전구체에서 출발하여 제조된 졸의 입자크기를 첨가된 물의 양 및 숙성시간에 따라 고찰하였다. Fig. 4는 개질된 전구체에서 제조된 졸의 입자크기를 첨가된 물의 양에 따른 입자크기의 변화를 나타낸다. 여기서 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}^{4+}=1$ 인 경우에는 입자크기가 상대적으로

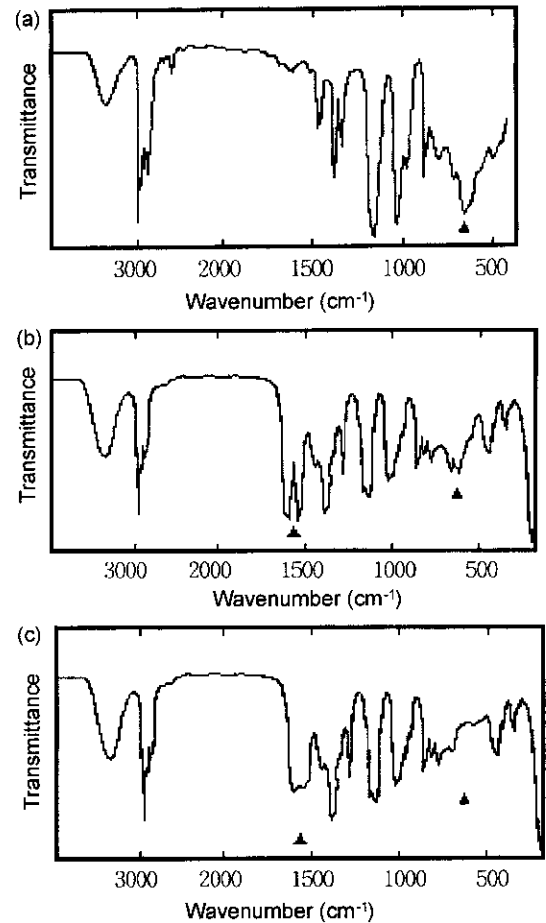


Fig. 3. FT-IR spectra of (A) $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, (B) $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4+(\text{acac})$, and (C) $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4+(\text{acac})+\text{H}_2\text{O}$.

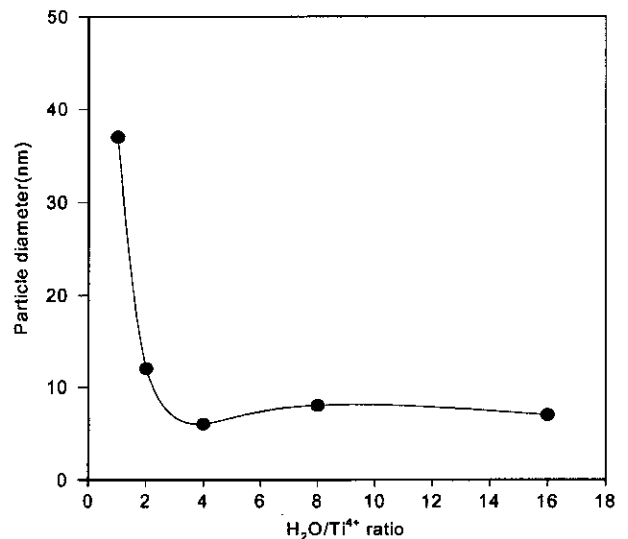


Fig. 4. Particle diameter according to the content of H_2O added to Acac-modified TTIP(1 : 1 mole ratio).

크게 나타났는데, 이것은 첨가된 물의 양으로는 $(\text{OPr}^i)_4$ 가 완전히 이 탈되지 않기 때문에 용액내의 다른 분자와 결합을 일으키게 되어 거대 입자를 생성하게 되기 때문이다. 실험적으로도 다른 샘플은 투명한 옐렌색이었으나 이것은 불투명하였다. $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}^{4+} \geq 2$ 인 경우에 있어 첨가

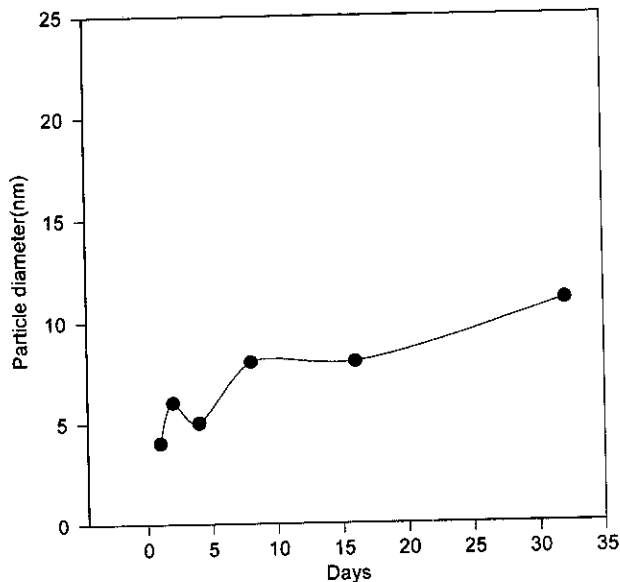


Fig. 5. Particle diameter according to the aging time.

된 물의 양에 따른 입자크기가 10 nm 이하로 나타났다. 이것은 titanium 원자에 결합된 Acac분자가 가수분해시에도 이탈하지 않고 오랫동안 결합을 유지하기 때문에 축합과정에서 그 속도가 매우 느려지기 때문이다. 첨가되는 물의 양이 커져도 그 크기가 증가하지 않는 것은 titanium 원자와 Acac분자와의 결합은 H_2O 에 의한 친핵성 치환반응보다 더 강하기 때문이다. 첨가된 물의 양에 따른 입자크기가 큰 차이가 없으므로 $H_2O/Ti^{4+}=8$ 인 졸을 실험에서 사용하였다. Fig. 5는 숙성시간에 따른 입자크기의 변화를 비교한 것이다. Acac로 개질한 것은 약 30일 동안 입자크기의 변화가 약 5-10 nm로 변화가 거의 없었다. 이것은 개질된 분자가 가수분해에 이어 발생하는 축합반응의 과정에서 그 속도가 매우 저하되었다고 할 수 있다. 역시 Ti원자에 결합된 Acac분자가 쉽게 이탈하지 않는 것에 기인하는 것이다. Fig. 6은 $H_2O/Ti^{4+}=8$ 인 졸을 30일 숙성시켜 TEM으로 촬영한 결과이다.

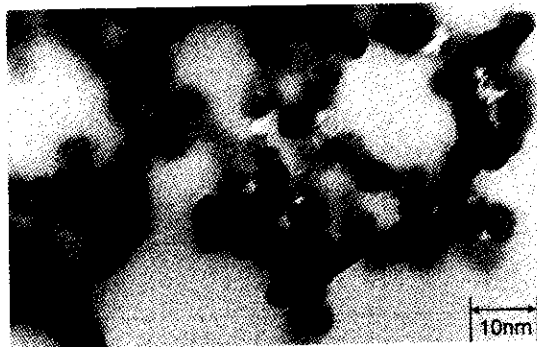


Fig. 6. TEM photograph of the particle of the TiO_2 sol.

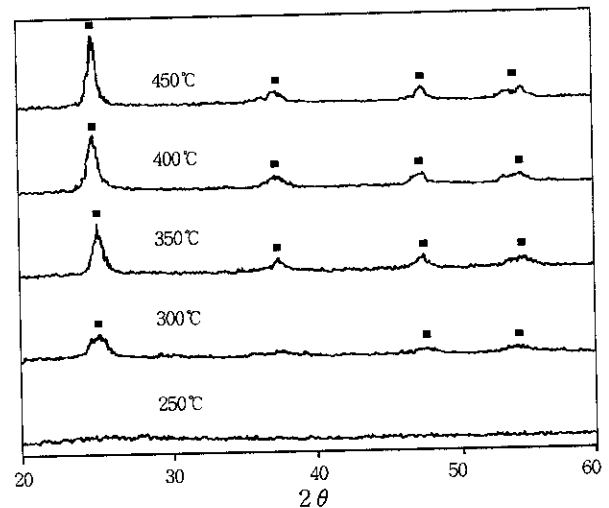


Fig. 7. XRD patterns of the TiO_2 gel after heat treatment under air atmosphere.

4-2. 복합막의 제조 및 기체투과특성

지지체에 졸을 코팅한 복합막의 경우에는 기공특성 및 결정특성을 확인하기가 쉽지 않기 때문에 복합막 제조와 같은 조건으로 비지지막을 제조하였다. 건조 및 열처리된 TiO_2 비지지막의 특성을 Table 1에서 나타내었다. 첨가하는 물 및 PEG의 양과 열처리 시간을 일정하게 유지하면서 열처리 온도를 변화시킨 비지지막의 특성을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 비표면적은 감소하지만 기공의 크기는 증가하였다. 또한 350°C까지는 열처리된 비지지막의 경우 균열이 발견되지 않았다. 각각의 온도에서 열처리된 겔의 XRD를 이용한 결정상의 특성을 Fig. 7에서 나타내었다. 결정상 특성을 살펴보면 250°C까지는 무정형이지만 300°C 이상의 온도에서 열처리를 할 경우에는 anatase상이 나타나기 시작하는 것을 확인할 수 있었다.

이전까지 살펴본 막의 기체투과특성을 평가하기 위하여 $\alpha-Al_2O_3$ 관형 지지체에 제조한 졸을 코팅함으로써 복합막을 제조한 후 질소 및 수소에 대한 막의 투과율 및 이상적 분리도를 고찰하였다. 코팅은 가압코팅법으로 졸을 지지체에 코팅하였다. 질소가스를 2 bar의 압력으로 가하여 100 ml의 졸을 코팅하였다. 한 번의 코팅으로 만족할 만한 막을 얻을 수 없었기 때문에 350°C에서의 열처리를 포함한 반복코팅을 수행하였다. 가압코팅의 초기에는 졸 용액이 지지체의 기공을 통과하여 배출되는 시간이 상대적으로 짧았으나 코팅횟수가 반복될수록 그 시간이 길어졌다. 본 실험에서는 가압코팅의 횟수가 증가할수록 각 기체의 투과율이 감소하였으며 4번째 코팅한 경우 투과율이 다른 것에 비해 상당히 감소함을 알 수 있었다. 이 경우에 졸에 압력을 가하여 코팅할 경우 입자들이 지지체 기공내부에 충전되어 지지체의 기공을 작게 하는 역할을 충실히 했다고 생각된다. 본 실험에서는 4회 반복까지 코팅하였다. Fig. 8은 가압코팅에 의한 TiO_2 복합분리막의 파단면의 SEM 사진으로 지지체의 표면에서 가까운 기공내부까지 졸입자가 코팅됨을 확인할 수 있었다. Fig. 9는 4회 코팅으로 제조된 복합막에 상온에서

Table 1. Characteristics of unsupported membranes

Calcination temperature(°C)	Calcination time(h)	Gel shape after calcination	Crystalline form	BET surface area(m ² /g)	Mean pore radius(nm)
250	3	Crack-free	Amorphous	198	1.2
300	3	Crack-free	Anatase	137	1.3
350	3	Crack-free	Anatase	113	1.5
400	3	Cracked	Anatase	96	1.7
450	3	Cracked	Anatase	83	2.2

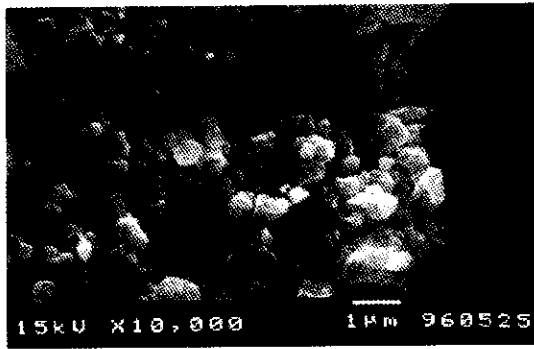


Fig. 8. SEM photograph of the fracture surface of TiO₂ membrane.

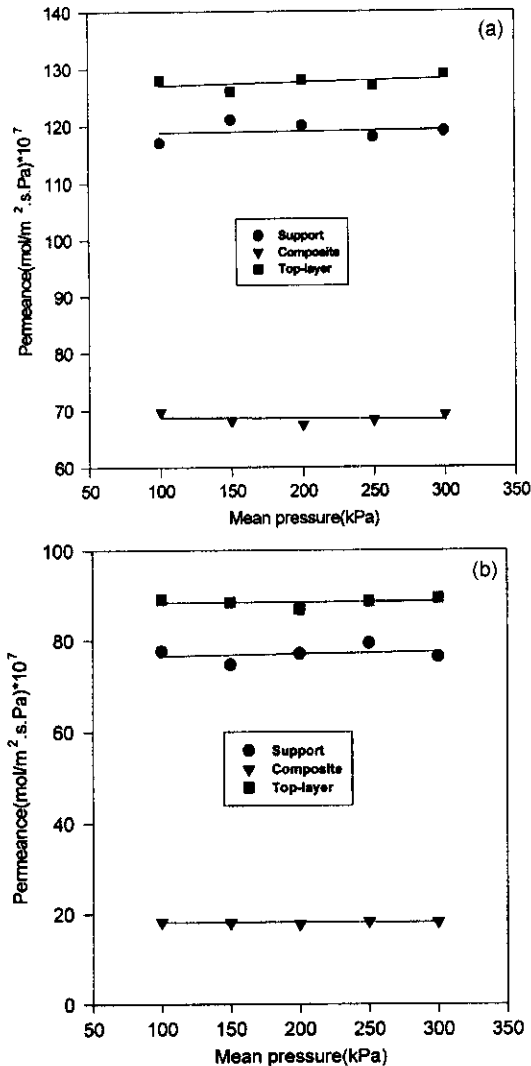


Fig. 9. Permeance of the TiO₂ membrane prepared by the pressurized coating method.

(a) H₂, (b) N₂

수소 및 질소를 투과하였을 때 평균 압력에 따른 각각의 투과율을 나타내고 있다. 분리막층만을 통한 수소 및 질소기체의 투과율은 막에 대한 지지체 투과율 데이터를 이용하여 투과율 분석법으로 계산하였다 [10]. 복합막의 경우 수소 및 질소의 기체투과율은 각각 $8.5\sim99.6\times10^{-7}$ 및 $18.2\sim32.7\times10^{-7}$ mol/(m²·s·Pa)의 범위였다. 또한 분리막층의 투과율이 수소와 질소 모두 복합막 뿐만 아니라 지지체 자체의 투과율보

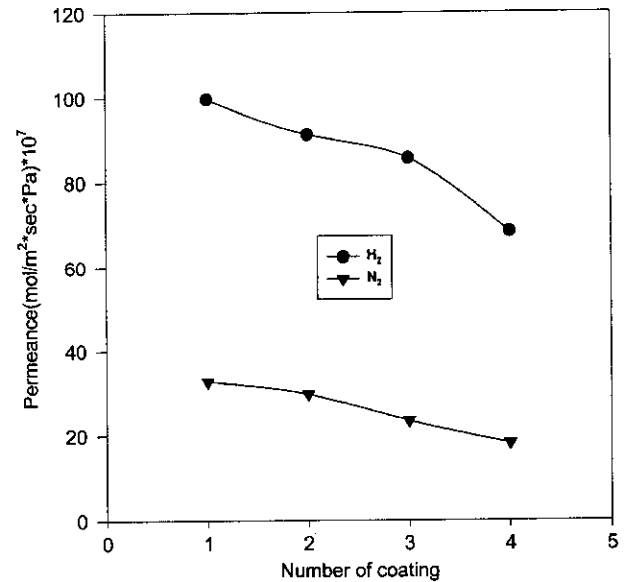


Fig. 10. Average permeance of the TiO₂ membrane prepared by the pressurized coating method (coated at 2 bar).

다도 크게 나타난다. 이것은 지지체의 기공내부에 입자가 충전되어 지지체 내부쪽으로 충을 형성한 결과 충전층의 기공크기가 지지체보다 작지만 두께가 훨씬 얇기 때문에 저항이 감소되었기 때문이다. 이것으로 보아 가압코팅시 그 입자들이 지지체 기공 전체에 충전되는 것이 아니라 기공의 입구쪽에만 충전됨을 알 수 있었다. 또한 투과율 그래프의 기울기가 거의 0에 가깝게 나타난 것으로 보아 충전된 분리막층 내에 균열이 없음을 확인할 수 있었다.

Fig. 10에 2 bar로 제조되어 350 °C에서 열처리된 TiO₂ 복합분리막의 코팅횟수에 따른 수소 및 질소의 상온에서의 기체투과율을 나타내었다. 가압코팅의 횟수가 증가됨에 따라 각 기체의 투과율은 감소하였으며, 4 번째 코팅한 막의 경우 투과율이 다른 것에 비해 상당히 감소함을 알 수 있었다. 따라서 줄에 압력을 가하여 코팅할 경우 입자들이 지지체 기공내부에 충전되어 지지체의 기공의 크기를 감소시키는 역할을 했다고 할 수 있다. 열처리 온도가 높아질수록 기공의 크기가 커졌듯이 기체투과율은 점차로 증가한 반면 분리계수는 감소하였다. Table 2에 가압코팅법으로 제조된 TiO₂막의 이상적인 분리계수를 나타내었다. 가압코팅 횟수가 2 bar로 4회 반복하여 코팅하였을 때 수소 및 질소 각각의 투과량으로부터 계산된 이상적 분리계수는 Knudsen 확산에 의한 분리계수인 3.74와 거의 일치하는 3.76이었다.

5. 결 론

기체분리를 목적으로 하는 TiO₂ 복합분리막을 제조하는 실험 및 특성분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

TTIP(Titanium(IV) isopropoxide)를 강한 킬레이트성 리간드인 acetyl acetone(2-4 pentanedion)로 개질한 TiO₂ 졸의 전구체로 이용하여 졸을 제조하였을 때 입자크기를 5-10 nm 정도까지 상당히 작게 줄일 수 있

Table 2. Average ideal separation factor of the TiO₂ membranes prepared by pressurized coating method (coated at 2 bar)

Number of coating	1	2	3	4
Separation factor for N ₂ and H ₂ ($\alpha=P_{H_2}/P_{N_2}$)	3.04	3.16	3.65	3.76

었다. $H_2O/Ti^{4+} \geq 2$ 인 경우에 있어 첨가된 물의 양에 따른 입자크기가 10 nm이하로 나타났다. 또한 장기간의 시간이 지나도 입자크기는 변화하지 않음을 확인할 수 있었다. 제조된 막을 건조하여 열처리한 결과 평균기공지름은 약 2-3 nm이었다. 최대 열처리 온도는 350 °C가 될 때까지는 막의 외형적인 균열은 볼 수 없었으며, 이때의 TiO_2 의 결정상은 anatase를 이루었다. 제조된 졸을 2 bar로 가압하여 코팅하였을 때 우수한 기체투과 특성을 나타내는 막을 제조할 수 있었다. 기체투과 모델에 의하여 투과율을 측정하여 본 결과 2 bar로 4회 반복하여 코팅하였을 때 수소 및 질소 각각의 투과량으로부터 계산된 이상적 분리계수가 Knudsen 확산에 의한 분리계수인 3.74와 거의 일치하는 3.76을 얻었다.

감 사

본 연구는 1999년 (주)SK의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lonsdale, H. K.: *J. Mem. Sci.*, **10**, 10(1985).
2. Anderson, M. A., Gieselmann, M. J., Qunyin, Xu.: *J. Mem. Sci.*, **39**,

243(1988).

3. Bhavé, R. R.: "Inorganic Membranes Synthesis: Characteristics and Applications," Van Nostrand Reinhold, New York(1991).
4. Anderson, M. A., Gieselmann, M. J. and Qunyin, Xu.: *J. Mem. Sci.*, **39**, 243(1988).
5. Gieselmann, M. J., Hill, C. G., Anderson, M. A. and Moosemiller, M. D.: *Sep. Sci. Tec.*, **23**, 1695(1988).
6. Keizer, K., Uhlhorn, R. J. R., Vanvuren, R. J. and Burggraaf, A. J.: *J. Mem. Sci.*, **39**, 285(1988).
7. Uhlhorn, R. J. R., Keizer, K. and Burggraaf, A. J.: *J. Mem. Sci.*, **46**, 225(1989).
8. Uhlhorn, R. J. R., Zaspalis, V. T., Keizer, K. and Burggraaf, A. J.: *J. Mater. Sci.*, **27**, 538(1992).
9. Davis, M. E.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1675(1991).
10. Kim, J. M.: M. S. Thesis, Chem. Eng., Yonsei Univ.(1996).