



## 저작자표시-비영리 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

정 미 원 교수지도

석사학위 청구논문

$Al_2O_3-CuO-ZnO$  분말 제조와  
복합재료 분리막의 수소투과  
특성평가

2011

성신여자대학교 교육대학원

교육학과 화학교육전공

임 섯 별

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO-ZnO}$  분말 제조와  
복합재료 분리막의 수소투과  
특성평가

정 미 원 교수지도

이 논문을 석사학위 논문으로 제출함

2010년 11월

성신여자대학교 교육대학원

교육학과 화학교육전공

임 셋 별

# 인 준 서

임섯별의 석사학위논문을 인준함

심사위원 김충환 (인)

심사위원 김영희 (인)

심사위원 이범우 (인)

성신여자대학교 교육대학원

## 논문 개요

저온에서 합성이 가능하며 합성과정에서 용이하며 고순도 재료를 제조할 수 있는 졸-겔 법을 이용하여 열적 및 화학적으로 안정한 다공성 세라믹 재료인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 바탕으로 한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CuO-ZnO (ACZ) 복합 산화물을 합성하였다. 출발 금속산화물로 Aluminum Isopropoxide (AIP)와 일차증류수를 용매로 하여 산축매 하에서 졸 용액을 합성시키고, 유기고분자인 Span 80과 계면활성제인 CTAB를 첨가하여 ACZ 분말을 제조하였다. 제조한 ACZ분말과 기계적 강도가 크고 연성을 가지는 금속 Co분말을 이용하여 두 분말재료를 기계적 합금화법으로 혼합하고, 열간 압축 성형법을 이용하여 세라믹/금속 복합재료 분리막을 제조하였다. 복합재료 분리막의 세라믹 재료는 비표면적이 크고 녹는점이 높은 점과, 금속재료는 수소 해리 또는 투과 거동에 대한 특성과 세라믹 분리막의 취성을 보완할 수 있는 장점을 가진다. 합성한 분말과 제조한 분리막은 TG/DTA, XRD,  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR, FE-SEM 및 BET를 이용하여 특성평가를 진행하였고, 분리막을 이용한 수소 투과 특성 평가는 다양한 압력과 온도 하에서 수소 가스를 이용하여 진행하였다. ACZ/Co 복합 분리막을 이용한 수소투과 실험 결과 실온, 4 bar의 조건에서  $0.0496 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  와 Pd을 코팅한 복합 분리막은 같은 온도와 압력 조건에서  $0.0776 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  의 투과량을 얻었다.

# 목 차

논문개요

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

<b>I. 서론</b> .....	1
<b>II. 이론적 배경</b> .....	6
1. 알루미늄과 전이금속 산화물의 특성.....	6
2. 졸-겔법.....	9
3. 분리막의 종류와 확산기구.....	13
<b>III. 실험</b> .....	24
1. 시약 및 분석기기.....	24
2. 실험방법.....	29
<b>IV. 결과 및 고찰</b> .....	34
1. ACZ, ACZ+Span 80, ACZ+CTAB 분말의 특성.....	34
2. 복합재료 분리막의 특성.....	59
3. 복합재료 분리막의 수소투과 특성 평가.....	65
<b>V. 결론</b> .....	69

참고 문헌

ABSTRACT

## LIST OF TABLES

Table 1. The main structural types of aluminum oxides and hydroxides .....	8
Table 2. Some advantages and disadvantages of the sol-gel method .....	23
Table 3. Starting materials for experiments.....	25

## LIST OF FIGURES

Fig. 1. Mechanism of membrane separation.....	21
Fig. 2. Solution diffusion mechanism.....	22
Fig. 3 Approximate operative pore size ranges for various mechanisms .....	23
Fig. 4. Schematic of the experimental equipments for hydrogen permeation.....	28
Fig. 5. Schematic diagram of experimental procedures.....	29
Fig. 6. TG-DTA curves of ACZ gel powder.....	36
Fig. 7. TG-DTA curves of ACZ with Span 80 gel powder.....	37
Fig. 8. TG-DTA curves of ACZ with CTAB gel powder.....	38
Fig. 9. X-ray diffraction patterns of ACZ powder at various temperature .....	41
Fig. 10. X-ray diffraction patterns of ACZ with Span 80 powder at various temperature.....	42
Fig. 11. X-ray diffraction patterns of ACZ with CTAB powder at various temperature.....	43
Fig. 12.. X-ray diffraction patterns of ACZ with Span 80 and CTAB powders at 400 °C and 600 °C.....	44
Fig. 13. <sup>27</sup> Al MAS NMR spectra of the ACZ at various temperatures .....	46
Fig. 14. <sup>27</sup> Al MAS NMR spectra of the ACZ with Span 80 at various temperatures.....	47
Fig. 15. <sup>27</sup> Al MAS NMR spectra of the ACZ with CTAB at various	

temperatures.....	48
Fig. 16. FE-SEM micrographs of the ACZ powder heat-treated at (a) 500 °C (b) 700 °C (c) 1200 °C.....	50
Fig. 17. FE-SEM micrographs of the ACZ with Span 80 powder heat-treated at (a) 500 °C (b) 700 °C (c) 1200 °C.....	51
Fig. 18. FE-SEM micrographs of the ACZ with CTAB powder heat-treated at (a) 500 °C (b) 700 °C (c) 1200 °C.....	52
Fig. 19. Surface area of the ACZ powders at various temperature.....	55
Fig. 20. Nitrogen adsorption-desorption isotherms if ACZ powders after heat-treated at 700 °C.....	56
Fig. 21. Pore diameter distribution of ACZ powders after heat-treated at 700 °C.....	57
Fig. 22. Types of hysteresis.....	58
Fig. 23. XRD patterns of the (a) Co powder, (b) ACZ/Co powder following mechanical alloying process and (c) ACZ/Co composite membrane.....	61
Fig. 24. FE-SEM micrographs of the (a) metal Co powder and (b) milled ACZ/Co powder.....	63
Fig. 25. FE-SEM micrographs of the ACZ/Co composite membrane: before the permeability test (a) cross section (b) surface and after the permeability test (c) cross section (b) surface.....	64
Fig. 26. Hydrogen Permselectivity though ACZ/Co composite membrane at various temperatures and pressures.....	67
Fig. 27. Hydrogen Permselectivity though Pd coated ACZ/Co composite membrane at various temperatures and pressures.....	68

# I. 서론

오늘날 에너지는 일을 할 수 있는 능력이라는 의미와 같이 인간의 모든 분야에서 광범위하게 쓰여 진다. 이러한 에너지는 산업혁명 이후 일대의 변화를 겪게 된다. 인류가 주로 사용하고 있는 에너지는 화석 연료로 산업혁명 이후 일대의 변화를 겪으며 지구 온난화, 이상기후 현상과 같은 지구의 환경 문제와 매립자원의 한계로 인하여 고도의 산업사회가 요구하는 에너지의 양을 충족시킬 수 없는 위기상황에 도달하고 있다 [1]. 이 같은 위기를 인식한 국제사회는 이에 대처하고자 온실가스 감축을 위한 협의를 하고 화석연료를 대체할 수 있는 대체에너지를 개발하는 등의 적극적인 행동을 통하여 높은 관심을 보이고 있다. 대체에너지는 태양열, 태양광 발전, 바이오매스, 풍력, 수력, 지열, 수소 에너지 등이 있다. 이 자원들은 청정하며 자연에서 비교적 쉽게 얻을 수 있으므로 미래의 에너지 소비는 이러한 대체에너지가 점유하는 비율이 증가 할 것이다. 그 중에서도 가장 유망한 차세대 에너지원으로서 등장하는 것 중의 하나가 수소에너지이다.

수소는 연료로 사용할 경우에 연소 시 극소량의  $\text{NO}_x$  발생을 제외하면  $\text{CO}_2$ 와 같은 온실효과를 유발하는 물질 발생이 없고  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , 분진 등의 대기오염물질의 방출이 없어 청정하며, 가스나 액체로서 쉽게 수송할 수 있으며, 고압가스, 액체가스, 메탈 하이드라이드 (금속수소화물 또는 수소흡장합금) 등의 다양한 형태로 저장 용이하고, 주변에서 비교적 쉽게 얻을 수 있는 물을 원료로 하여 제조할 수 있으며, 사용 후에는 다시 물로 재순환이 이루어지며, 산업용 기초소재에서부터 일반연료, 자동차, 비행기, 연료전지 등 현재의 에너지시스템에서 사용되는 거의 모든 분야에 응용되어 미래의 에너지시스템에 가장 적합한 에너지원으로 평가되고 있다 [2].

수소에너지는 미래의 에너지원이며, 에너지 매체로서 장차 국가발전과

인류의 지속적인 생존에 중요한 의미를 갖는 분야로 인식되어 세계 각국에서 기술개발을 위한 연구가 시작되었다. 특히 미국·일본·유럽연합(EU) 등 전 세계적으로 수소연료전지에 대한 개발경쟁이 본격화되고 있다. 미국은 1990년 본격적인 계획수립에 착수하여 ‘수소는 미국의 청정에너지의 대안’이라는 비전을 세우고 2030년까지 총 에너지 사용량의 10 %를 수소로 공급하겠다는 계획을 세웠다. 미국은 이미 ‘수소경제 국제 파트너십(IPHE)’을 창설해 수소에너지 개발에 박차를 가하고 있으며, 일본 또한 1993년을 기점으로 기술개발에 착수하여 2020년까지 연료전지 자동차 500만 대, 가정용 연료전지 570만 대 보급을 추진하는 등 수소·연료전지 산업화에 초점을 맞추고 투자를 확대하고 있고, 1980년 대 중반 독일의 수소에너지 관련기술 개발 계획을 필두로 하여 유럽연합도 ‘수소 행동계획 및 로드맵’을 작성하고 범 유럽차원에서 수소와 연료전지를 전략적으로 개발하고 있다. 우리나라는 1980년대 후반부터 수소·연료전지 기술개발을 착수해 기초기술은 일정부분 확보하였으나 선진국에 비해서는 아직 미흡한 상태이다. 그러나 지난 1992년부터 산·학·연이 참여하는 전담사업단을 구성하는 등 정부차원에서 육성을 강화하고 있으며, 수소·연료전지의 체계적인 개발 및 육성을 위해 ‘친환경 수소경제 마스터플랜’을 수립, 대통령이 주재한 국가에너지자문회의에 보고한 바 있다. 수소에너지 마스터플랜에서 정부는 2040년까지 최종 에너지 중 수소소비율을 15 %로, 연료전지산업 규모를 국내총생산(GDP) 5 %까지 끌어 올린다는 비전을 제시하여 가시적 성과를 기대할 수 있는 구체적 목표를 수립하는 정도로 발전하였다 [3-4].

수소에너지 관련기술은 크게 수소의 제조, 저장 및 수송기술로 나누어진다. 특히 수소제조 기술은 화석연료에 의하지 않고 청정에너지 시스템에서 대체에너지를 이용하여 물로부터 수소를 제조하여야 할 것으로 생각되고 있다. 이와 같이 대체에너지를 이용하여 수소를 제조하는 방법은 태양광, 풍력 등을 이용한 물의 직접분해, 바이오메스 분해를 통한 수소제조 등을 들 수

있는데 이러한 대체 에너지를 이용한 수소 제조방법은 인류가 나아가야 할 궁극적인 방향으로 여겨지고 있다. 그러나 대체 에너지를 이용하는 방법은 여러 가지 기술상의 제약조건, 경제성 부족 등의 이유로 향후 수십 년 간은 수소 수요의 대부분은 천연가스와 같은 기존 화석연료의 개질을 통하여 공급될 수밖에 없을 것으로 보고 있다. 화석연료의 개질방법은 석탄이나 코크스를 가스화하거나 나프타 또는 천연가스와 같은 탄화수소의 수증기개질, 부분산화, 열분해를 통하여 수소를 제조하는 방법이 있으며, 특히 탄화수소의 수증기 개질방법은 현재 상업적으로 가장 많이 이용되고 있는 방법이다. 탄화수소 계통의 연료를 수소로 변환시키는 개질공정에는 수증기 개질법과 수성화 가스법이 있는데, 수증기 개질방법은 탄화수소와 고온증기의 증기를 촉매 상에서 반응시켜 수소와 일산화탄소의 혼합가스를 얻는 방법으로 수소 제조 하는 데에 있어서 효율적이고 경제적이므로 많이 사용되고 있다. 혼합가스에는 수소가외의 불순물을 함유하고 있기 때문에 수소만을 분리해내는 방법으로는 심냉법, 흡착법, 금속 분리막에 의한 정제법이 있으며 그 중에서도 핵심 기술은 분리막 기술이다. 금속 분리막을 주로 팔라듐(Pd) 합금을 이용하는데 제조 단가가 높고 비정질 구조로 되어있어 고온에서 사용하게 되면 상변화에 따른 효율저하문제가 생기고 수소취성 (hydrogen embrittlement) 등의 문제를 가지고 있다. 이것을 보완하기 위하여 팔라듐(Pd) 대신 고온안정성을 지닌 비정질 합금을 이용하여 금속 분리막을 제조하는 방법이 새로운 가능성으로 인정받고 실험이 수행되어지고 있다 [5-6]. 부산물 회수법 으로는 석유화학공업의 부생수소, 식염전해 부생수소, 철강 부생수소를 회수하는 방법이며 이 외에도 물을 전기분해 하거나 암모니아의 분해하는 방법이 사용되고 있다. 최근 원자력을 이용하는 방법으로 VHTR(Very High Temperature Reactor)를 이용한 수소제조 방법이 시도되고 있다.

세라믹 재료는 높은 온도에서 제조한 모든 비금속 무기재료를 총칭한다.

내열 내구성은 갖는 구조재로서 세라믹 재료는 오늘날 전자, 전기 및 기계 부품의 기본소재로 널리 이용되고, 최근에는 의학용 생체재료 분야에도 널리 적용되어 사용하고 있다. 그중에서 알루미나는 화학적으로 안정하고 높은 용점, 전기 절연성, 기계적 강도, 그리고 경도 등의 물리적 성질도 탁월하기 때문에 여러 분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 최근에는 여러 가지 특성을 이용한 분리막으로 제조하여 활용되고 있다. 세라믹 분리막은 내화학적, 내마모성이 있고, 고온고압에서 안정하며 수소 투과량이 높은 장점이 있으나 많은 기공이 분리막 내에 존재하여 고순도 수소 정제가 어렵고 재료가 가지는 고유의 성질인 취성을 가지므로 외부 충격에 의한 손상을 피할 수 없다 [7-9].

그러므로 최근에는 경도, 내열성, 내산화성 등의 장점을 가지는 세라믹 재료와 기계적 강도, 강인성의 특징을 가지는 금속재료를 혼합한 서멧(cermet)재료에 주목하고 있다. 서멧은 녹는점이 비교적 높은 금속 분말과 세라믹 분말을 혼합하여 프레스로 굳히고, 이것을 금속이 용융되는 온도로 가열하여 확산을 일으켜 소결하여 얻는다. 서멧재료로 분리막을 제작하게 된다면 세라믹과 금속의 장점을 가지므로 수소투과특성과 내열성, 강도 등이 보완되어 관련 연구가 활발히 진행될 것으로 기대한다 [10].

한편, 수소의 제조와 분리막 기술에 앞서 수소에너지는 안정성이 문제점으로 제시되었다. 수소는 비중이 매우 가벼운 기체이기 때문에 폭발범위가 크고, 착화가 용이하고, 수소의 화염은 무색으로 식별이 어려운 반면 확산 및 화염속도가 빠르다. 헬륨가스의 2배, 천연가스의 6배에 이르는 빠른 확산성과 누출성, 가솔린의 3배에 이르는 폭발성, 폭발 범위 등을 어떻게 측정, 관리할 것인지도 숙제로 남아 있다. 국내 수소 생산, 수송, 저장, 이용 설비의 안전성과 신뢰성 연구는 아직까지 미흡한 상황이다. 만약 수소안전 분야에 대한 연구가 기술개발 단계에서 이루어지지 않을 경우, 향후 실용화 단계에서 원자력과 마찬가지로 사회적 합의 도출에 어려움을 겪어야 하는 등

곧바로 전락할 수 있다. 따라서 수소를 에너지원으로 이용하기 위해서는 측정 인프라와 안전기술을 제공해 신뢰성과 안전성을 확보하는 것이 필수적이다 [11].

본 연구에서는 알루미나를 바탕으로 수소생산을 위한 합성가스 개질 반응뿐만 아니라 부분 산화반응에 좋은 촉매 활성을 나타내는 CuO와 ZnO를 첨가한  $Al_2O_3$ -CuO/ZnO(ACZ) 복합 세라믹 분말을 합성하여 분리막을 제조하였다. 합성과정에서 유기첨가제와 계면활성제를 첨가하여 유기, 무기성분 사이의 상 분리를 제어하고 전구체 분자들 사이에서 형성된 복합 망상 구조 간 반응을 증진시켜 다공성 알루미나 복합체를 형성하도록 하여 비표면적의 증가를 가져오는 효과를 기대하였다. 또한 세라믹 재료의 약점을 보완하고 수소 투과 증대를 위하여 연성을 가지는 금속(Co)을 첨가하여 분리막의 기계적 강도를 증가시키고자 하였다. 분말 재료의 합성방법으로는 저온에서 기공의 부피 및 크기와 같은 물리적인 성질을 비교적 쉽게 변화시킬 수 있고 균일한 다성분계를 손쉽게 얻을 수 있는 장점을 가지는 졸-겔 법을 선택하였고, 출발물질로는 aluminum isopropoxide (AIP), copper (II) nitrate hemi (pentahydrate), zinc (II) nitrate hexahydrate 와 1차 증류수를 사용하고 유기첨가제와 계면활성제는 유기용매에 녹여 합성과정 중에 투입하였다. 분리막 제조는 먼저 기계적 합금화 공정(mechanical alloying, MA)을 통하여 목적분말들을 혼합하였고, 분리막은 열간 압축 성형(hot press sintering, HPS) 공정으로 제작하였다. 합성한 분말과 제조된 복합 재료 분리막의 특성을 평가하고 수소투과 실험을 통하여 투과도와 선택도에 어떤 영향을 미치는지 관찰하고자 하였다.

## II. 이론적 배경

### 1. 알루미나와 전이금속 산화물의 특성

알루미나는  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ 와  $\theta$ -상 등의 다양한 결정구조를 가지고 있으며, 화학적으로 안정하고 용점이 높으며 전기 절연성, 기계적 강도, 그리고 경도 등의 물리적 성질도 탁월하기 때문에 화학 공정 및 여러 산업분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 특히 다공성 알루미나는 수소화 반응, 개질반응 및 수소첨가 분해반응, 정류촉매와 배기가스 정화용, 에틸렌 산화물 제조용 등과 같이 화학촉매 및 흡착제로 이용되고 있다. 또한 넓은 비표면적, 촉매 활성, 표면산성, 결정구조내의 결함을 가져 촉매나 촉매지지체로 널리 사용되고 있다. 알루미늄 알콕사이드와 물과의 가수분해 및 중축합 반응에 의해 생성된 보헤마이트 입자는 열처리 온도에 따라  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 상전이를 한다. 알루미나의 종류와 특징은 Table 1에 나타내었다. 알루미나의 전이 특성은 광범위하게 연구되고 있으며, 특히  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 높은 비표면적을 가지는 장점이 있지만 고온에서 열역학적으로 안정한  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 상전이가 일어나면서 급격히 비표면적이 저하된다 [7,12-13].

현재까지 고온에서 안정한 알루미나 제조를 위한 연구는 알루미나 담체에 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류원소, 실리콘, 세륨 등의 금속원소를 주요 결과물 소재로 갖는 포함된 첨가제를 첨가하여 고온에서의 알루미나 결정성장이나 상전이를 지연시킴으로써 고온 내열성을 확보하는 방법이 널리 연구되고 있다 [14]. 또한 알루미나의 열적 안정성과 고온으로 갈수록 비표면적이 감소하는 것을 개선하기 위하여 초거대 분자 지지체를 사용하거나 계면활성제를 첨가하여 다공성을 조절하는 방법에 대한 연구도 다양하게 진

행 중이다 [15]. 알루미나를 합성하는 공정에는 기계적 파쇄 및 합금화, 기상응축반응, 석출, 졸-겔 법, 수열처리 및 연소합성법 등이 있다. 그러나 기계적 합금화 공정은 쉽게 불순물이 섞일 수 있고, 기상응축반응은 기체상의 전구체가 1200 °C 이상의 고온에서만 얻을 수 있고, 석출은 복잡하고 긴 열처리 시간과 세정시간이 요구되므로 많은 시간이 소비된다. 또한 직접적으로 알루미나를 바로 형성시킬 수 있는 수열처리법은 고온, 고압에만 안정한 알루미나를 얻는 문제점이 있으며, 연소합성법은 나노사이즈의 안정한 알루미나 파우더를 얻을 수 있으나 공정제어가 까다로우며 매우 복잡하고 어려운 과정을 거쳐야 하는 단점이 있다.

Table 1. The main structural types of aluminum oxides and hydroxides [16].

Formula	Name	Idealized structure
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Corundum	hcp O with Al in two-thirds of the octahedral sites
$\alpha\text{-AlO(OH)}$	Dispore	hcp O (OH) with chains of octahedral stacked in layers interconnected with H bonds, and Al in certain octahedral sites
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	Bayrite	hcp (OH) with Al in two-thirds of the octahedral sites
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	ccp O defect spinel with Al in $21\frac{1}{3}$ of the 16 octahedral and 8 tetrahedral sites
$\gamma\text{-AlO(OH)}$	Boehmite	ccp O (OH) within layers: details uncertain
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	Gibbsite	ccp OH within layers of edge-shared $\text{Al(OH)}_6$ ; octahedral stacked vertically via H bonds

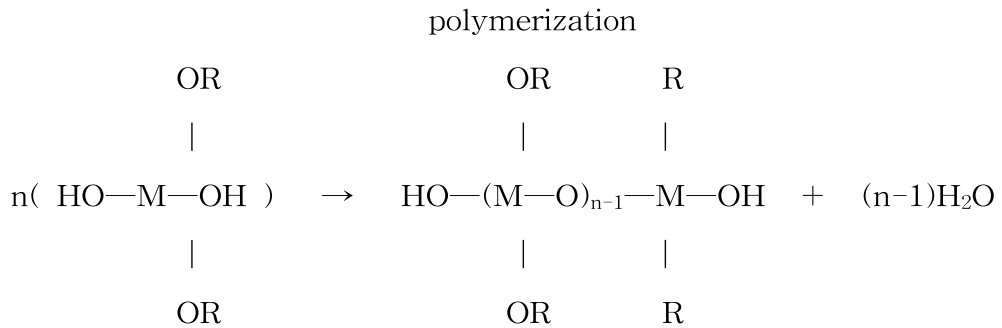
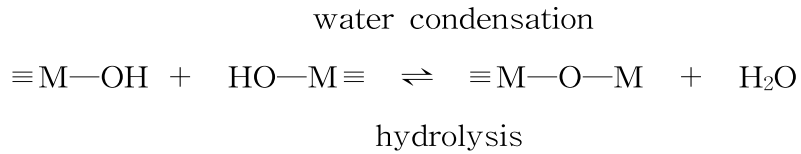
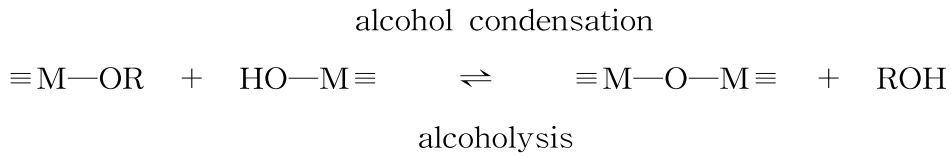
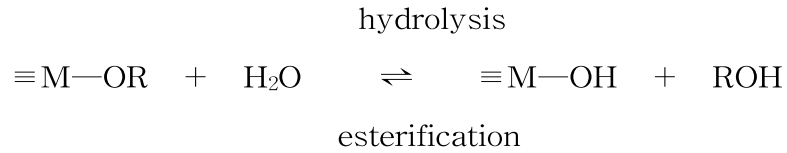
## 2. 졸-겔 법

졸-겔 법은 유리와 세라믹의 제조에 매우 유용한 방법으로 최근에 과학과 공업기술적인 면에서 많은 관심의 대상이 되고 있다. 특히 졸-겔 박막 코팅은 광학재료, 센서, 보호재료, 초전도성 필름, 반도체 재료 그리고 태양 전지 등에 다양하게 사용되고 있고 다성분 혼합계의 제조에도 유용한 방법으로 용액상태의 분자수준에서 여러 성분을 혼합할 수 있다 [17].

졸-겔 법을 이용하여 산화물 박막을 제조할 수 있다는 가능성은 1930년대에 제안되었으며, 출발물질로 금속 알콕사이드(metal alkoxide)를 이용하여 가수분해-축합반응을 통해 무기망목구조(inorganic network structure)를 얻는 공정이다. 출발물질인 금속 알콕사이드는 물과 급격히 반응하므로 반응성을 조절해야 하는데 출발물질과 용매의 성질과 양, 가수분해 반응의 조건, 물농도, 축매, 혼합순서 및 pH 등 여러 가지 물리 화학적 조건이 변수로 작용하게 되므로 가수분해속도를 지연시키기 위해 용매에 희석시켜 사용하거나 pH를 변화시키거나 킬레이트 물질을 첨가한다. 또한 금속 알콕사이드를 원료로 사용하여 졸-겔 공정을 통해 박막을 제조할 경우, 겔이 겔화(gelation)되는 과정에서 만나게 되는 중요한 문제는 파괴, 균열 형성, 잔류 응력, 박막의 불균일, 박막과 기판 계면에서의 반응 등을 들 수 있다. 이와 같은 현상은 용매와 유기첨가제의 적절한 활용으로 용액의 점도, 표면장력, 전구물질(precursor)의 농도 등을 조절하여 극복할 수 있다 [18].

졸-겔 법은 유기 및 무기 금속 화합물로부터 출발하여 용액 중에서 가수분해와 중합반응을 거쳐 금속산화물 또는 수산화물의 미립자가 용해된 졸 용액을 만든 후, 연속적인 반응에 의해 균일한 조성의 겔 용액을 만드는 방법이다. 이 겔 용액을 소성처리하거나 기판에 입히면 각각 겔 분말과 박막을 얻을 수 있고, 후속 열처리 과정을 통하여 다양한 구조의 분말과 박막을 얻을 수 있다. 졸-겔 과정은 가수분해, 알코올 축합, 물 축합, 중합반응으로

이루어지는데 이 과정을 도식화하면 다음과 같다 [19].



졸-겔 법의 출발물질로는 가용성의 알콕사이드, 염, 산화물, 수산화물 및 착물 등이 있지만 주로 금속 알콕사이드를 사용한다. 금속 알콕사이드는 쉽게 가수분해 되고 연이어 중합되어 겔을 형성하며, 일반적인 유기용매에 잘 녹고, 입자가 성장할 때 화학 반응속도를 조절할 수 있는 장점이 있다 [20]. 그러나 대부분의 알콕사이드 화합물은 가수분해가 빨라 반응속도를 조

절해야 하고, 또 가격이 비싼 것이 단점이다. 가수분해 반응을 조절하면 입도 분포가 균일한 구형의 분말 입자를 합성할 수 있다.

졸-겔 법은 출발 물질의 가수 분해반응과 축합 반응이 저온의 액상에서 일어나는 등 기존의 기능성 재료의 합성에 사용되고 있는 화학기상 증착법이나 sputtering 등에 비하여 효율을 높일 수 있다는 장점을 가지고 있다 [Table 2].

Table 2. Some advantages and disadvantages of the sol-gel method [21].

Advantages	Disadvantages
High purity	High cost of raw materials
New non-crystalline solid	Large shrinkage during processing
Highly homogeneous multicomponent gels and glasses	Long processing time
Micro-controllable structure	Residual hydroxyl
Much lower processing temperature	Residual carbon
Near net shape casting	Residual fine pores

### 3. 분리막의 종류와 확산기구

#### (1) 주요 분리막

분리막은 두 상 사이에 위치하여 특정 물질을 선택적으로 이동시키는 역할을 한다. 분리막을 이용한 기체 분리 공정은 특별히 다른 물질을 첨가하지 않고 낮은 온도에서도 혼합물질을 분리하는데 용이하며, 다른 공정에 비해 에너지 소비가 적고 친환경 공정이라는 장점을 가지고 있다. 분리막의 소재로는 크게 유기 고분자와 산화물·세라믹·금속과 같은 무기 재료가 있으며 이들 소재를 이용하여 기체 분리막에 도입한다 [22-23].

##### ① 고분자 분리막

고분자 분리막을 이용한 기체 투과는 막을 구성하고 있는 고분자 사슬의 분자간 간격 및 열운동에 의하여 생성된 자유부피를 통하여 이루어진다. 기체 분자의 이동경로가 되는 자유부피의 생성 확률은 막을 구성하는 고분자 자체의 물성 및 기체와 고분자의 상호작용에 따라 결정된다. 실용적으로 고분자 분리막을 이용하기 위해서는 고분자 재료가 기체에 대한 선택성이 높고 투과성이 커야하며 기계적 강도, 화학적 안정성, 내열성이 높아야 하며, 이와 관련하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 기체 분리막을 위한 고분자 재료로는 polysulfonate, polycarbonate, silicone polymer, polyvinyls, polyacetylenes 그리고 polyimides 그룹 등이 있으며, 각각의 기능 고리의 치환기를 변화시키면서 투과계수와 선택성에 대한 연구가 진행되고 있다. 하지만 고분자 분리막의 경우, 화학성분을 포함하고 있는 기체 분리에서는 분리막을 내화학성으로 만들거나 분리막 공정 전에 기체의 화학성분을 제거해야 하며, 높은 온도에서는 쉽게 파괴되기 때문에 100~300 °C 이하로 냉각시켜 사용해야 하는 단점이 있다.

## ② 무기 분리막

무기 분리막은 소재에 따라 세라믹과 금속 재료가 막의 제조에 사용됨으로써 세라믹 분리막과 금속 분리막으로 구분된다. 금속 분리막을 이용한 수소기체 분리의 경우, 수소기체의 해리에 용이한 팔라듐, 백금과 같은 금속으로 분리막을 제조하여 이용하거나, 다른 저가 금속과 합금을 제조하여 분리막으로 이용한다. 하지만 팔라듐과 백금은 매우 고가의 금속이므로 경제적으로 비효율적이고, 고온에서의 열적 안정성이 떨어지며 수소화물이 생성됨으로써 내구성이 떨어진다는 단점이 있다.

반면, 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 타이타니아 같은 세라믹 막은 다음과 같은 장점을 가지면서 실용화를 위한 연구가 활발히 진행 중에 있다.

### 1) 열적 안정성

고온에서도 막의 미세구조가 변하지 않고 열 충격 저항성이 크다. 그러므로 고온 촉매 반응이나 석탄-기화 공정에서 수소와 같은 생성가스의 분리포집, 연소가스의 정화 등에 이용된다. 유기 고분자 막의 사용온도인 100 ~ 300 °C에 비하여 훨씬 높은 1000 °C 내외 정도 하에 적용 가능하다.

### 2) 화학적 안정성

유기용매나 산/알칼리 용액에 장시간 노출시켜도 막이 침식되거나 부식되지 않으며, 오염된 막을 세척 사용하여 재생시킬 수 있기 때문에 막의 수명을 연장시킬 수도 있다.

### 3) 기계적 안정성

무기 분리막은 높은 조업압력 하에서도 기계적 강도가 커서 막의 미세구조가 변형 또는 파괴되지 않기 때문에 비교적 일정한 투과율과 분리효율을 유지시킬 수 있다.

한편, 무기 분리막은 구조에 따라 다공성 분리막과 치밀질 분리막으로 나눌 수 있다. 다공성 분리막은 기계적 강도 유지를 위해 금속이나 세라믹 담체위에 올려서 사용하며, 지지체는 가능한 한 물질전달 방해가 작아야 한

다. 다공성 분리막은 기공 크기에 따라 마이크로 (< 2 nm), 메조 (2 ~ 50 nm) 그리고 매크로 (> 50 nm)로 나눌 수 있다. 분리막 표면을 개질하는 것이 가장 일반화 된 분리막 효율 증진 방법이며 평균 기공 크기 조절과 투과되는 가스와 분리막 간의 결합을 증진시키는 물질을 첨가하는 방법으로도 분리막 효율을 증진시킬 수 있다. 기공이 없는 치밀질 분리막은 팔라듐이나 팔라듐 합금과 같은 금속의 얇은 층으로 구성되어 있다. 이러한 분리막은 수소나 산소의 분리에 효과적이며 용해 확산 방법을 따른다.

## (2) 분리막의 확산 메커니즘

분리막을 통한 기체투과는 막의 구조에 따라 다르며, 이들은 분리막의 기공 크기에 의한 분리(Fig. 1)가 일어날 뿐만 아니라 온도, 압력 그리고 확산계수 등의 변수에 의해서도 일어난다.

### ① Knudsen 확산 (Knudsen diffusion)

기체의 평균 자유 경로 ( $\lambda$ )가 막의 기공크기 ( $r$ )에 비해 매우 클 때에는 기체 분자들간의 자체충돌은 무시할 수 있을 정도로 작은 반면, 기공 벽면과 기체 분자들 간의 충돌이 지배적이다. 이 경우 기체는 기공벽면과 충돌하면서 이동하게 되는데 이런 흐름을 Knudsen 유동 또는 자유분자 유동 (free molecular flow)이라고 한다. 일반적으로 Knudsen number ( $NKn = \lambda/r$ )가 1보다 작을 때에는 액체 유동성이 지배적이고 10 이상일 때에는 Knudsen 유동이 지배적인 반면에 이들 중간 범위에서는 두 가지 흐름이 동시에 작용하여 전이유동 (transition flow)이 일어난다고 할 수 있다. Knudsen 유동에 의한 기체의 평균 분자속도  $V$  (단위=m/s)는 식 (1)과 같이 기체 투과량  $M$ 의 제곱근에 반비례하며 이러한 메커니즘에 의한 기체투과량  $F_{Kn}$ 는 식 (2)와 같다.

$$V = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \text{-----}(1)$$

$$F_{Kn} = \frac{8r(P_1 - P_2)}{3L(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}}} \frac{\epsilon}{\kappa_t} \text{-----}(2)$$

Knudsen 유동에 의한 투과량은 압력차에 대한 원점을 통과하는 직선 형태로 증가하므로 투과량을 압력차 ( $P_1 - P_2$ )로 나눈 투과율은 가해 준 압력에 무관하게 일정한 값을 갖게 되지만 온도에 대해서는  $\sqrt{T}$ 에 반비례하게 된다. 반면에 분리막의 기공이 크거나 균열이 존재하여 점성유동이 일어날 경우에는 가해준 압력이 클수록 투과율 또한 증가하므로 분리막의 투과율 측정은 막의 균열 존재 유무를 판별하는 기준으로 사용될 수 있다.

$$q_{Kn} = \frac{8r}{3L(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}}} \frac{\epsilon}{\kappa_t} \text{-----}(3)$$

이성분 혼합기체의 경우 Knudsen 이상분리계수  $\alpha_{Kn(a/b)}$  (Knudsen ideal separation factor)는 다음과 같이 기체분자량 비의 제곱근으로 나타내어 질 수 있으며, 가벼운 기체 분자가 무거운 것에 비해 더 빨리 막을 통과하므로 기체혼합물의 분자량 차이가 클수록 이 메카니즘에 의한 높은 분리효율을 기대할 수 있다.

$$\alpha_{Kn(a/b)} = \sqrt{M_b/M_a} \text{-----}(4)$$

## ② 분자체분리 (Molecular sieving)

분자체는 엄밀한 의미에서 말하면 특정 크기나 모양을 갖는 분자들은 전혀 통과되지 않고 분자 크기가 작거나 다른 모양을 갖는 분자들은 자유롭게 통과하는 현상을 말한다. Fig. 1와 같이 기공 크기보다 큰 분자는 전혀 투과하지 않으므로 분리 계수 측면에서는 가장 이상적이지만, 투과 속도가 너무 낮다. 이

것은 제올라이트에서 가장 명확히 관찰되며, 이외에도 molecular siever carbon처럼 크기가 비슷한 분자들에 대해 큰 투과도 차이를 갖게 하는 물질들이 있다. 이는 또한 기공 크기가 분자 크기 수준으로 작아지면서 활성 확산에 의한 영향도 받게 된다. 기공의 공간은 아주 좁아져서 기체상에 존재하는 분자와 표면에 흡착된 분자들과의 구분이 명확치 않게 되고 기공 벽면들이 서로 아주 근접해 있기 때문에 interaction potential이 증첩되어 증폭되므로써 기공내의 분자들은 더욱 큰 potential을 갖게 된다. 즉 기체 분자들은 기공 벽면의 강한 인력을 받는 상태에서 좁고 긴 통로를 따라 이동하게 되는데 interaction potential이 크게 증폭되어 있기 때문에 기체 분자들이 이동하기 위해서는 activation energy barrier를 극복해야 한다. 이것이 분자체나 제올라이트에서 나타나는 현상이며 이러한 분리막에서는 기체의 분자크기가 결정적인 인자로 작용한다. 작은 분자들은 (또는 작은 기공 내에서는) potential이 커지게 되고 확산계수는 감소하게 된다. 즉 이러한 경우에 있어서는 확산계수가 기체분자의 kinetic diameter에 의해 결정된다. 활성 확산(activated diffusion)은 표면 확산과 유사한 식으로 표현되는데 확산계수는 다음과 같은 활성화에너지(activation energy,  $E_a$ )와 상수  $D_0$ 를 갖는 Arrhenius형태의 식으로 나타내진다.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

많은 경우, 분리막의 기공크기 분포에 의해 서로 다른 투과 메커니즘이 동시에 작용하게 된다.

### ③ 용해 확산 (Solution diffusion)

용해 확산은 막을 경계로 하여 막 양쪽에 일정한 압력차의 기체로 접해 있을 때, 고압측의 기체가 막 표면에서 해리한 뒤 막을 통해 확산되고, 저압측의 반대쪽 막 표면에서 기체 분자로 탈착되는 과정으로, 다음과 같은 단계로 나눌 수 있다 (Fig. 2).

- 1) 고압측 막 표면에서 기체 분자가 흡착 (Adsorption)
- 2) 고압측 막 표면으로부터 기체 분자의 용해 (Solution)
- 3) 용해한 기체분자가 막 내부의 자유부피를 통해서 확산 (Diffusion)
- 4) 저압측 막 표면에서의 용해로부터 기체가 이탈 (Release)
- 5) 저압측 막 표면에서 기체 분자로 탈착 (Desorption)

팔라듐과 같은 금속막에서의 수소 투과가 용해 확산 메카니즘으로 적용되며, 금속막에서 수소의 이동 현상은 식 (1)에서 볼 수 있듯이 확산계수와 농도구배로부터 예상할 수 있다.

$$N_H = -D_M \frac{\Delta C_H}{d_M} \text{-----(1)}$$

여기서  $N_H$ 는 수소 원자의 플럭스,  $D_M$ 은 금속에서 수소의 확산계수,  $\Delta C_H$ 는 막을 투과하는 수소 원자의 농도 변화, 그리고  $d_M$ 은 막의 두께를 나타낸다. 만약 용해된 수소 원자가 수소 분자와 함께 빠르게 평형상태에 도달하게 되면 식(2)에서와 같이  $C_H$ 는 Sievert의 열역학 관계로부터 막의 양쪽면에 해당하는 수소의 압력에 관계한다.

$$C_H = K_S \sqrt{P} \text{-----(2)}$$

여기에서  $K_S$ 는 Sievert 상수,  $P$ 는 평형상태에서 수소의 부분 압력을 나타내며 제곱근은 각 수소 분자가 두 개의 독립된 원자로 해리됨으로써 유도된 값이다. 위의 두 식을 합쳐 다시 나타내면 Richardsons 식으로 알려져 있는 다음과 같은 식으로 표현되며 대괄호 안의 형태는 수소의 투과계수를 나타낸다.

$$N = - \left[ \frac{D_M K_s}{2} \right] \frac{\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}}{d_M} \text{-----}(3)$$

투과 기체의 선택적투과성(selective permeability)은 분리계수(separation factor)를 의미하며 이는 특정 온도에서 순수한 기체의 투과 계수의 비로 정의할 수 있다.

금속막에서의 수소 용해도와 부분압은 수소의 농도에 영향을 받으므로 단위 면적당 수소투과 속도는 Fick의 제 1법칙을 이용하여 표현할 수 있다.

$$J_{H_2} = \frac{Q(P_{in}^n - P_{out}^n)}{l} \text{-----}(4)$$

여기에서  $J_{H_2}$ 는 수소 투과 플럭스(hydrogen permeation flux),  $Q$ 는 수소 투과계수(hydrogen permeability),  $l$ 은 막의 두께,  $P_{in}$ 과  $P_{out}$ 은 각각 막의 상단부와 하단부에서의 압력,  $n$ 은 압력 지수 값을 나타낸다. 상수  $n$ 은 일반적으로 0.5인 것으로 알려져 있는데 이것은 기체 투과 과정에서 팔라듐 내부에서의 벌크 확산(bulk diffusion)이 율속 지배단계가 되며, 용해된 수소의 농도는 수소 압력의 제곱근에 비례한다는 Sievert 법칙에 따른다. 즉, 막 내부에서 수소가 원자형태로 존재한다는 것을 의미한다. Hurlbert [24] 등에 의하면 팔라듐 막의 두께가 20  $\mu\text{m}$  이상인 경우는 수소 투과에 있어 벌크 확산 과정이 율속 지배단계가 된다고 보고하고 있다. 하지만 막의 두께가 감소하여 2~3  $\mu\text{m}$  이하의 얇은 막의 경우는 수소 투과 현상에 있어서 수소 플럭스는 수소 압력의 제곱근의 차에 비례하는 것이 아니라 압력 자체의 차에 비례한다고 볼 수 있다. 이 경우에는 막의 두께가 감소함에 따라 압력지수는 거의 1에 가까운 값을 가지며 이는 수소 이동 현상에 있어서 막 표면에서의 화학 흡착과 표면 반응이 중요한 역할을 알려준다 [25]. 용해 확산

메커니즘에 의해서가 아니라 표면 반응 메커니즘에 의한 투과 현상이 두드러진 팔라듐 박막의 물리적 성질은 미세구조에 의한 영향을 많이 받게 된다. 또한 팔라듐 박막을 투과하는 수소 기체의 이동 현상은 팔라듐 격자를 통해서 투과하기 보다는 grain surface를 통해 투과하게 된다. 팔라듐 박막에서의 grain size가 작을수록 grain boundary 부피 분율이 커짐으로 인해 보다 큰 grain size를 갖는 박막에 비해 수소 기체의 투과도가 크다는 것은 많이 알려진 사실이다. [26] 따라서 팔라듐 박막의 grain들을 nano 단위로 제조하여 보다 큰 표면적을 가짐으로써 높은 수소 기체 투과도를 가질 것을 기대할 수 있다 .

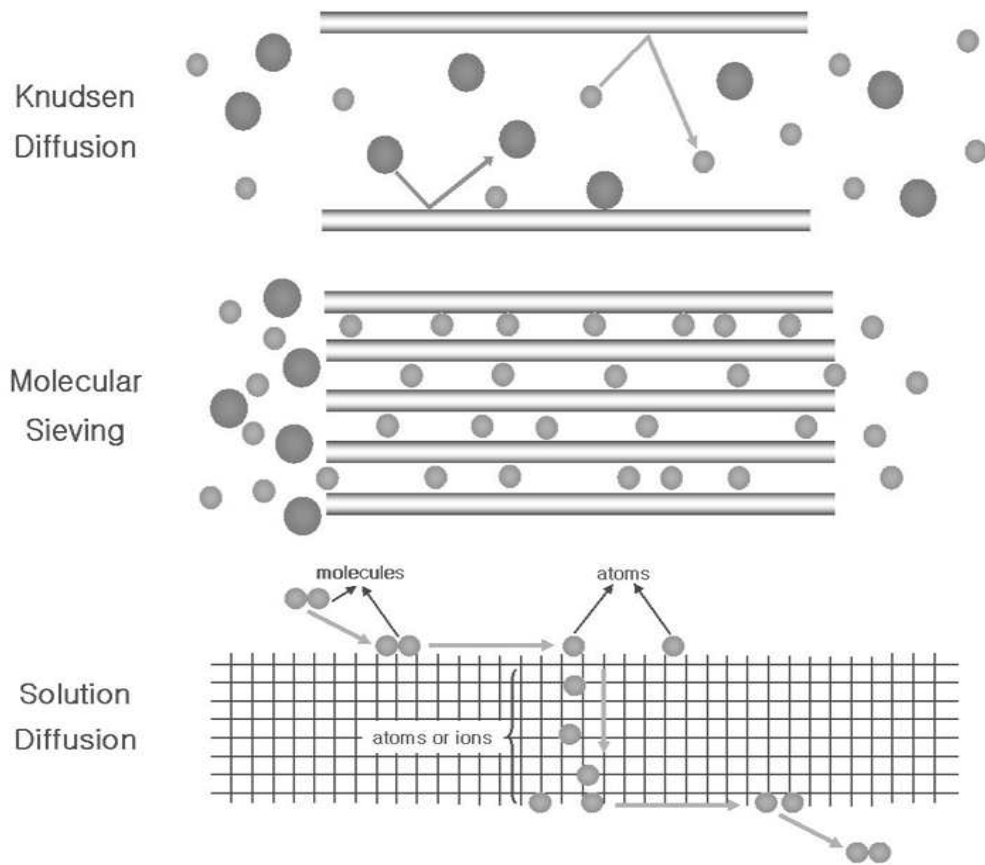


Fig. 1. Mechanism of membrane separation

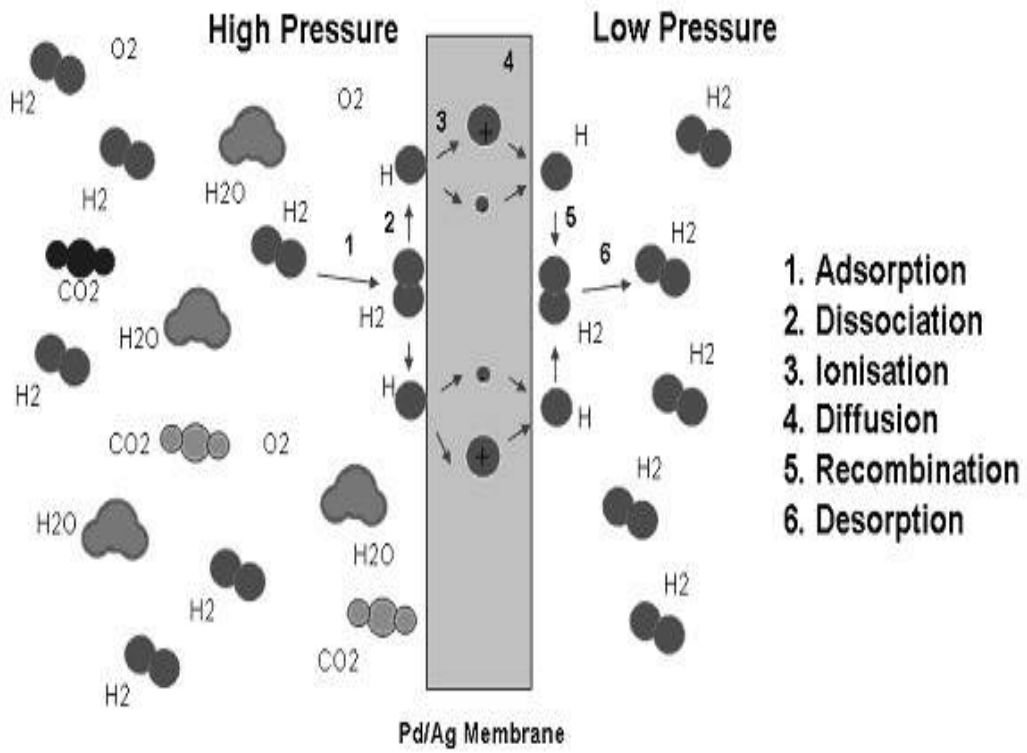


Fig. 2. Solution diffusion mechanism.

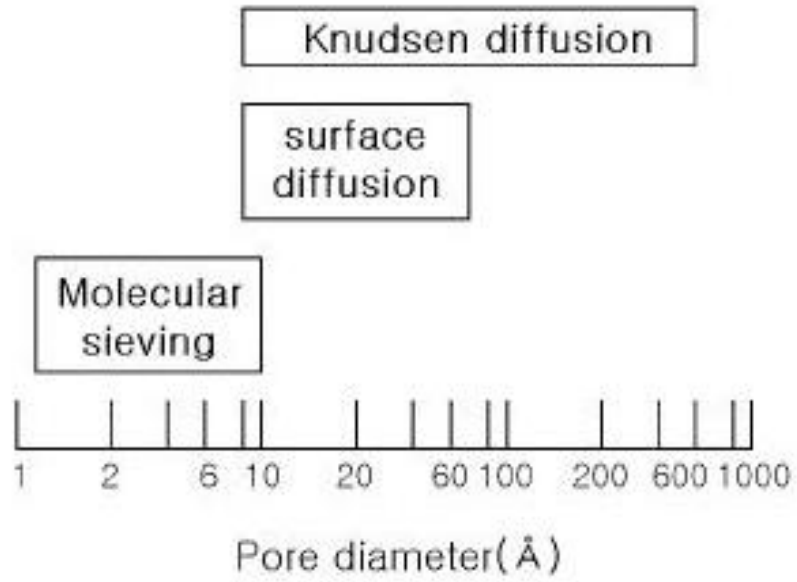


Fig. 3. Approximate operative pore size ranges for various mechanisms.

### Ⅲ. 실험

#### 1. 시약 및 분석기기

##### (1) 시약

출발물질로 금속 알콕사이드인 aluminum isopropoxide 분말을, 용매로는 일차 증류수를 사용하였다. 유기첨가제인 Span 80 과 계면활성제인 CTAB 를 분말에 첨가하였다. 또한 복합 분리막을 제조하기 위하여 금속 Co분말을 사용하였다. 실험에 사용한 시약들은 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Starting materials for experiments.

Starting materials	Chemical formular	M.W.	Purity(%)	Source
Aluminum isopropoxide	$\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$	204.25	98	Aldrich
Copper (II) nitrate hemi(pentahydrate)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	232.59	98	Aldrich
Zinc (II) nitrate hexahydrate	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297.47	99	Aldrich
Cobalt	Co	58.933	99up	Kojundo
Sorbitan (Z)-mono-9-octadecenoate (Span 80)	$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$	428.62		Aldrich
Headecyltrimethylammomnium bromide (CTAB)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	36404 5	98up	Aldrich

## (2) 분석기기

### ☀ 열분석 (TG/DTA) 측정 :

합성 분말의 조성변화에 의한 시편의 중량 및 열량변화와 상의 전이과정을 분석하기 위하여 TG-DTA (Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis, NETZSCH STA490PC)를 사용하였다. 분석 조건으로는 상온에서부터 1350 °C까지 승온율 10 °C/min으로 공기 중에서 수행하였다.

### ☀ X-선 회절 분석 :

합성 분말 및 분리막에 대한 결정 구조를 확인하기 위해 X-선 회절 분석기(X-ray Diffractometer, Bruker D8 Focus)의 detector type은 LynxEye, detectors는 PSD로 CuK $\alpha$ , 40 kV, 40 mA, 주사범위  $2\theta = 10\sim 80^\circ$ , scan step  $0.02^\circ$  간격으로  $6^\circ/\text{min}$ 의 속도로 측정하였다.

### ☀ 입자 및 표면 특성 분석 :

합성 분말과 분리막의 입자형태, 분포, 표면 등을 알아보기 위해서 전계방사 주사 전자 현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope, JEOL-JSM 7500F)으로 가속전압 10 ~ 15 kV에서 측정하였다.

### ☀ 비표면적 분석 :

합성 분말의 표면적 및 기공 크기를 알아보기 위하여 비표면적분석기(Brunauer-Emmett-Teller Surface Analyzer, BELSORP-mini II)로 측정하였다.

### ☀ $^{27}\text{Al}$ MAS-NMR 측정 :

합성 분말의 Al의 배위체를 알아보기 위하여 NMR(Nuclear Magnetic

Resonance, Varian NMR System 500 MHz, solid state, 자기장: 11.74T)로 Spinning Speed: 9~15 kHz에서 측정하였다.

☀ 수소 투과 특성 :

수소투과도 측정을 위해 자체 제작한 수소 분리막 장치를 사용하였다 (Fig. 3). 투과 실험장치는 MFC (Mass Flow Controller), 압력조절장치, heat system, 투과셀로 구성되어 있으며, 투과셀은 고온에서 견디기 위한 stainless steel 재질의 0.25 inch tube로 제작되었다. 제조된 복합재료 분리막을 셀에 장착한 뒤 온도조절을 위해 가열로 안에 설치하고 진공 상태에서 승온 하였다. 시편과 공기 중에 방치한 막의 표면에 존재하는 산화층을 제거하기 위해 1시간동안 수소분위기에서 활성화 처리를 하였다. 수소 분리막의 열충격에 의한 균열을 피하기 위해 승온 속도를 분당 5 °C 이하로 낮게 하여 분리막이 장착된 셀을 가열하였다. GC (Gas Chromatography, Acme6000, Younglin)를 이용하여 투과된 수소기체의 농도를 계산하였다. GC장치에서 수소의 농도는 운반 가스인 질소와 측정성분의 열전도도 차이를 측정할 수 있는 TCD (Thermal Conductivity Detector) 검출기를 사용하여 측정하였다.

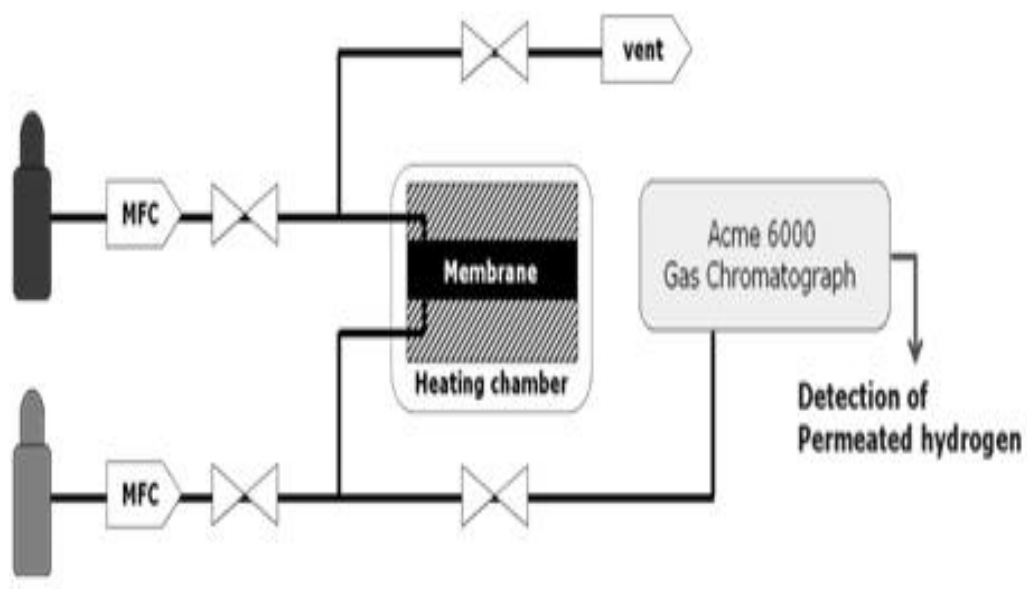


Fig. 4. Schematic of the experimental equipments for hydrogen permeation.

## 2. 실험방법

### 2.1 용액 합성 및 분말 제조

#### 2.1.1 ACZ with Span 80 or CTAB

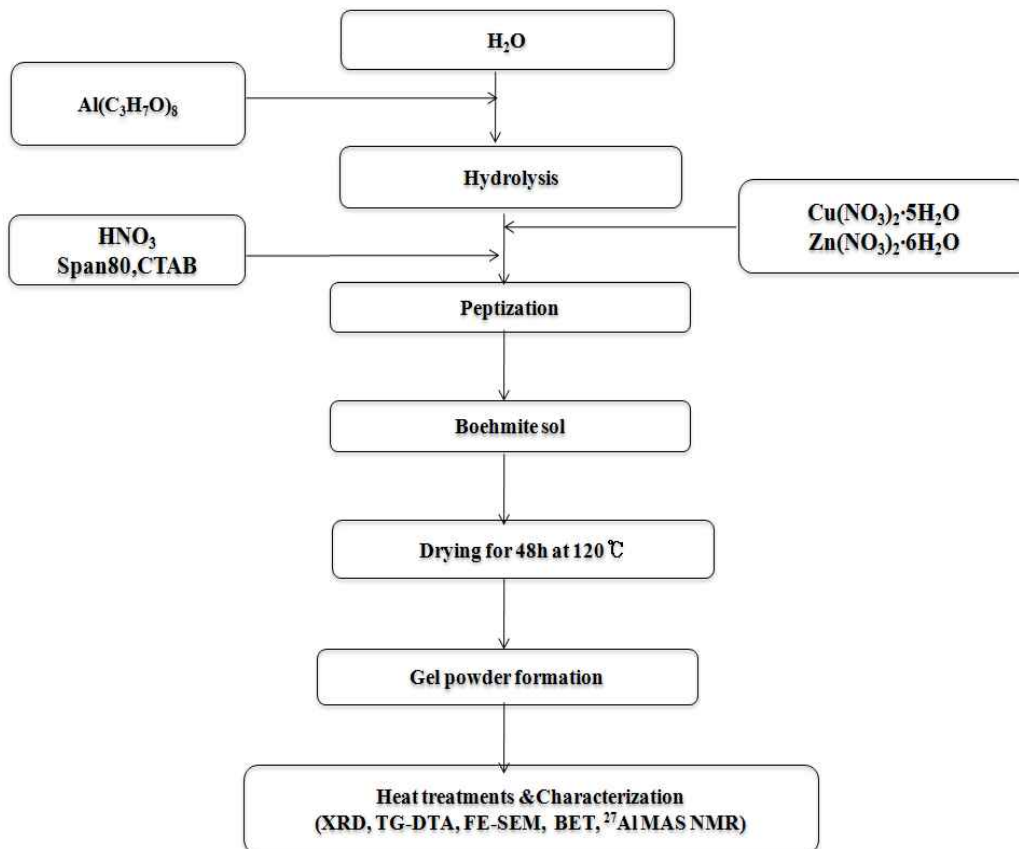


Fig. 5. Schematic diagram of experimental procedures.

## (1) ACZ

### ① ACZ 용액의 합성

용액 제조를 위한 전구체로 aluminum isopropoxide 8.17 g (0.05 mol)를 일차 증류수 72 mL (5 mol)에 첨가 하여 80 °C에서 30 분 동안 환류 시킨 후 aluminum isopropoxide, copper (II) nitrate hemi(pentahydrate), 그리고 zinc (II) nitrate hexahydrate를 각각 8 : 1 : 1 의 몰비율로 첨가 한다. 이 용액을 3 시간 동안 온도를 유지하며 교반 시킨 후 HNO<sub>3</sub> (0.008 mol)을 가하여 산촉매 조건하에서 반응을 진행시켰다. 이 용액을 80 °C에서 10분 동안 교반시킨 후 다시 실온에서 24 시간 교반시켜 불투명한 졸 용액을 얻었다.

### ② ACZ 분말 합성

안정한 졸 용액을 120 °C drying oven에서 48 시간 동안 건조시켜 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 미세하게 분쇄한 후 승온 속도 15 °C/min으로 하여 500, 700, 900, 1100, 그리고 1200 °C 에서 1 ~ 3 시간 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 열적특성, 분말의 결정상, 표면적, 미세구조를 조사하기 위하여 XRD, TG/DTA, BET, FE-SEM 및 <sup>27</sup>Al MAS NMR 등을 이용하였다.

## (2) ACZ with Span 80

### ① Span 80이 첨가된 용액 합성

Span 80이 첨가된 ACZ용액을 제조를 위해서 aluminum isopropoxide 8.17 g (0.05 mol)를 일차 증류수 72 mL (5 mol)에 첨가 하여 80 °C에서 30 분 동안 환류 시킨 후 aluminum isopropoxide, copper (II) nitrate hemi(pentahydrate), 그리고 zinc (II) nitrate hexahydrate를 각각 8 : 1 : 1의 몰비율로 첨가 한다. 이 용액을 3 시간 동안 온도를 유지하며 교반 시킨 후 10 mol% Span 80을 가하고, 10분정도 유지하고 HNO<sub>3</sub> (0.008 mol)을 가하여 산촉매 조건하에서 반응을 진행시켰다. 이 용액을 80 °C에서 10분 동안 교반시킨 후 다시 실온에서 24 시간 교반시켜 불투명한 졸 용액을 얻었다.

### ② Span 80이 첨가된 분말 합성

안정한 졸 용액을 120 °C drying oven에서 12시간 동안 건조시켜 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 미세하게 분쇄한 후 승온 속도 15 °C/min으로 하여 500, 700, 900, 1100, 그리고 1200 °C 에서 1 ~ 3 시간 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 열적특성, 분말의 결정상, 표면적, 미세구조를 조사하기 위하여 XRD, TG/DTA, BET, FE-SEM 및 <sup>27</sup>Al MAS NMR 등을 이용하였다.

### (3) ACZ with Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)

#### ① CTAB가 첨가된 용액 합성

CTAB가 첨가된 ACZ용액을 제조를 위해서 aluminum isopropoxide 8.17 g (0.05 mol)를 일차 증류수 72 mL (5 mol)에 첨가 하여 80 °C에서 30 분 동안 환류 시킨 후 aluminum isopropoxide, copper (II) nitrate hemi(pentahydrate), 그리고 zinc (II) nitrate hexahydrate를 각각 8 : 1 : 1의 몰비율로 첨가 한다. 이 용액을 3 시간 동안 온도를 유지하며 교반 시킨 후 10 mol% CTAB를 가하고, 10분정도 유지하고 HNO<sub>3</sub> (0.008 mol)을 가하여 산축매 조건하에서 반응을 진행시켰다. 이 용액을 80 °C에서 10분 동안 교반시킨 후 다시 실온에서 24 시간 교반시켜 불투명한 졸 용액을 얻었다.

#### ② CTAB가 첨가된 분말 합성

안정한 졸 용액을 120 °C drying oven에서 24시간 동안 건조시켜 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 미세하게 분쇄한 후 승온 속도 15 °C/min으로 하여 500, 700, 900, 1100, 그리고 1200 °C 에서 1 ~ 3 시간 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 열적특성, 분말의 결정상, 표면적, 미세구조를 조사하기 위하여 XRD, TG/DTA, BET, FE-SEM, <sup>27</sup>Al MAS NMR 등을 이용하였다.

## 2.2 복합 분리막 제조

### (1) 분말의 혼합

졸-겔법으로 합성하여 700 °C에서 열처리하여 얻은 ACZ 분말과 금속 Co 분말을 기계적 합금화법으로 혼합하여 복합재료 분말을 제조하였다. 복합재료 분말을 합성하기 위하여 세라믹 분말인 ACZ 분말과 금속 분말인 Co 분말을 50 : 50의 무게비로 섞은 후 지르코니아 용기에 지르코니아 볼과 복합재료 분말을 20 : 1의 비율로 하여 1시간 동안 건식밀링 하였다.

### (2) ACZ/Co 복합 분리막 제조

혼합한 복합재료 분말을 40 MPa 압력의 양축 프레스를 이용하여 디스크 형태의 시료를 획득하였다. ACZ/Co 복합재료 분말의 소성변형과 상변화 과정을 동시 수반하는 열간 압축 성형법 (Hot Press Sintering, HPS)을 사용하였다. 이때의 열처리 및 소성변형의 공정 조건은 진공분위기의 챔버 내에서 일축방향으로 15Mpa의 압력을 가하면서 1000 °C 온도에서 2시간 유지하여 수행하였다. 승온속도는 상온에서부터 1000 °C까지 5 °C/min으로 하였다. 분리막의 결함을 방지하기 위하여 상온으로의 냉각 과정까지 압력을 유지시켰다. 제조된 복합 분리막은 표면의 세라믹 표면연마기를 이용하여 표면 조도를 매끄럽게 하였다. Pd코팅한 ACZ/Co 복합 분리막은 획득한 ACZ/Co 분리막에 DC sputter를 이용하여 Pd을 30 min간 증착시키는 방법으로 제조 하였다. Pd 코팅층의 두께는 10 nm로 하였다.

## VI. 결과 및 고찰

### 1. ACZ, ACZ+Span 80 및 ACZ+CTAB 분말의 특성

#### 1.1 분말의 열적 특성

Fig. 6에서 Fig. 8까지 합성한 졸 용액을 120 °C에서 48 시간동안 건조시켜 얻은 ACZ 분말에 대한 상형성 과정과 유기물의 분해에 따른 시편의 중량 및 시차 열분석결과를 나타내었다.

Fig. 6에서는 200 °C 이하에서 나타나는 무게변화를 동반한 흡열 거동은 건조 후에도 남아있는 분말의 수분과 전구체로부터 발생하는 알코올기 및 유기리간드 제거되기 때문에 생긴다. 그 이후 400 °C까지의 무게감소는 보헤마이트의 분해 및 금속산화물의 생성으로 인한 질산염의 분해 때문에 나타난다. 1200 °C 부근에서 보이는 무게 감소는 알루미나의  $\alpha$ 상으로의 상전에 의하여 나타난다. DTA는 500 °C 부근에서 발열 피크가 나타났다. 이는 보헤마이트가  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로의 상전이를 하기 때문에 나타나는 것으로 보이며, 1100 °C 부근에서 관찰된 발열 피크는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 상전이에 의하여 나타난 것으로 여겨진다.

Fig. 7과 Fig. 8에서도 200 °C 부근과 400 °C 부근의 무게감소는 Fig. 6와 유사한 거동을 보인다. 800 °C 부근에서 일어나는 무게감소는  $\gamma$ 에서  $\delta$ 로,  $\delta$ 에서  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로의 상전이에 의한 것이며, 1000 °C 부근에서 무게감소는  $\alpha$ 상으로의 상전이에 의해 일어나는 것으로 사료된다. DTA도 역시 전체적으로 아치형으로 나타나고 있으나 Span 80 과 CTAB가 ACZ의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 상전이에 영향을 주어 약한 흡열 및 발열피크들이 불규칙적으로 보이고 있으며 변곡점의 전체적인 경향이 Fig. 6 보다 더 낮은 400 °C 부근에서 나타났다. 이는 Span 80 과 CTAB가  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 일반적인 상전이에서 벗어나게 하고, CuO와 ZnO의

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 와의 반응에 의한 새로운 복합상 형성을 촉진하여 이동된 것으로 사료된다 [27]. 1100 °C 부근에서 변곡점은 상전이에 따른 흡열 피크가 나타나는 것으로  $\alpha$ 상으로의 전이에 의한 것을 보여주는 것이다.

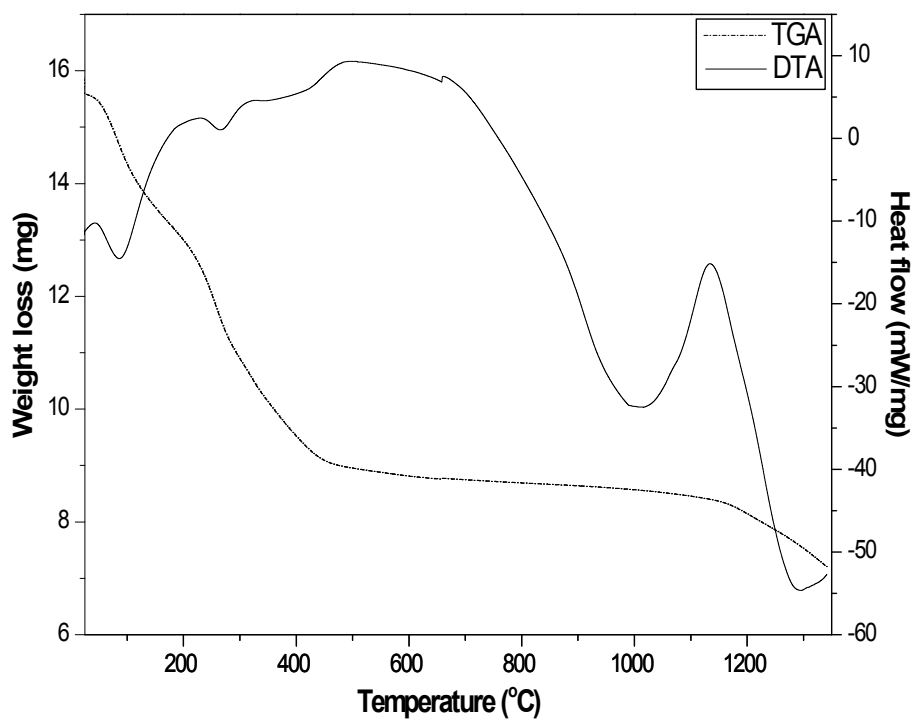


Fig. 6. TG-DTA curves of ACZ gel powder.

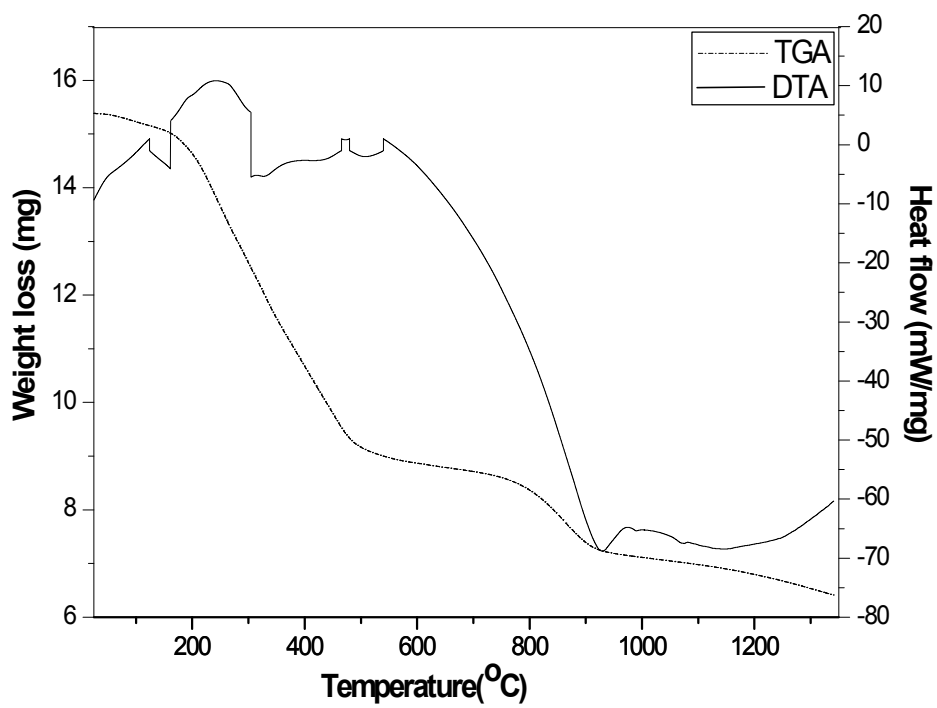


Fig. 7. TG-DTA curves of ACZ with Span 80 gel powder.

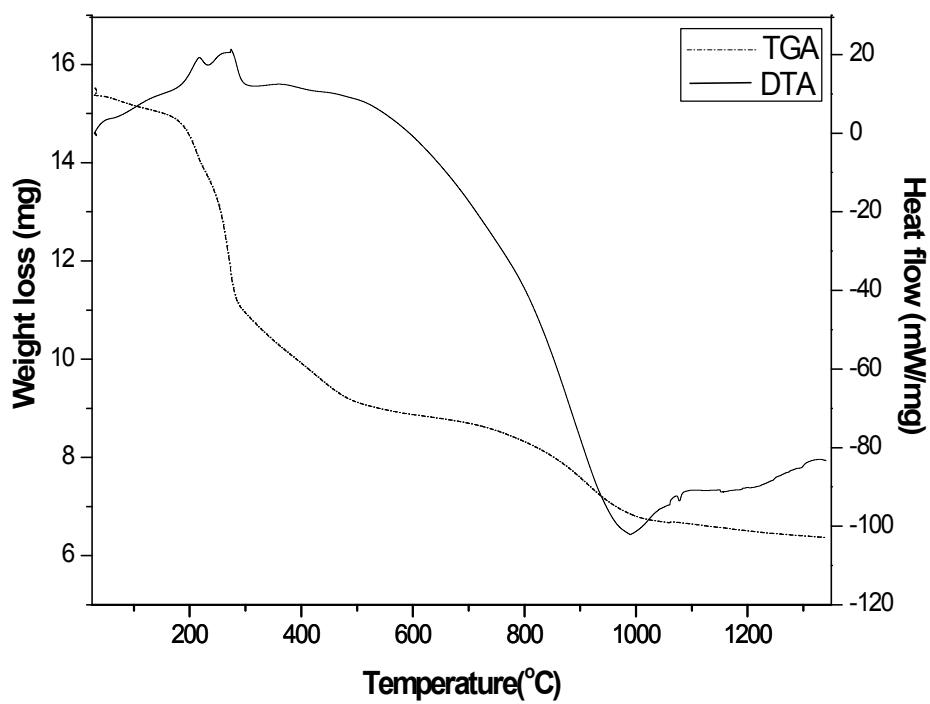


Fig. 8. TG-DTA curves of ACZ with CTAB gel powder.

## 1.2. X-선 회절 분광학에 의한 분말의 특성

첨가제에 따른 ACZ 분말에 대한 결정의 구조를 분석하기 위하여 X-선 회절분석기로 측정하였다. Fig. 9에서 Fig. 11은 ACZ 분말을 120 °C 에서 1200 °C까지 열처리한 분말의 분석결과이다. 120 °C에서 건조시킨 분말은 보헤마이트(B)와 첨가한 질산구리와 질산아연에 의한 수산화물 ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  /  $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$  ▲) 피크와 CuO (●) 피크가 나타났다. 500 °C에서 이 CuO (●) 피크는 조금 더 강해지며 700 °C에서 뚜렷한 tenorite 결정구조가 관찰되었다. spinel구조의 구리/아연복합산화물 ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  /  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ■) 피크는 500 °C에서부터 나타난다. 구리/아연복합산화물 ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  /  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ■) 피크는 900 °C로 열처리 온도가 높아지면서 상 전체에 걸쳐서 나타나게 되고, CuO (●) 피크는 사라졌다.

한편, 첨가제를 첨가한 Fig. 10 와 Fig. 11 에서는 700 °C에서 CuO (●) 피크는 사라지고 구리/아연복합산화물 ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  /  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ■) 피크가 관찰되었다. 일반적으로 CuO는 불안정하여 촉매활성을 감소시키고,  $\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CuAl}_2\text{O}_4$ 의 과정을 거치면서 복합산화물이 형성한다. Bolt [28] 등의 연구에 따르면  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 전이금속산화물 간의 반응으로 복합산화물이 형성되는데 이 성질은 오직 전이금속원소의 반응성에 매우 의존적이다. 금속원소와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 간의 반응성은 Fe, Ni, Co, Cu의 순으로 증가한다. 알루미늄은 700 ~ 900 °C에서  $\gamma$ 상으로 전이가 이루어지는데, 이  $\gamma$ 상의 피크들은 매우 작고 broad한 성질을 가지므로 ACZ 분말에서는 관찰이 어렵다. 이는 구리/아연복합산화물이  $\gamma$ 상의 안정한 spinel구조에 존재하는 4면체와 8면체의 빈자리에, 반응성이 좋은 구리/아연산화물이 먼저 차지하게 되면서 형성이 된다 [29-31]. 형성된 구리/아연복합산화물의 구조는  $\gamma$ 상과 매우 유사한 spinel구조이므로  $\gamma$ 상의 피크와 오버랩 되었기 때문이다. 또한 1100 °C 에서는 다시 spinel구조의 구리/아연복합산화물의 피크 ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  /  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ■)가  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 피크와 함께 뚜렷하게 관찰

된다. 1200 °C에서도 마찬가지로 1100 °C와 비슷한 비율로 구리/아연복합산화물 ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  /  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ■)과  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 피크가 나타났다. 또한 온도가 올라갈수록 구리/아연 복합산화물과  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  피크의 강도가 커짐에 따라 결정의 크기가 증가함을 확인할 수 있었다.

다음 Fig. 12은 CuO (●) 피크가 몇 °C에서 사라지는지 관찰하기 위하여 400 °C 와 600 °C에서 열처리한 분말에 대하여도 측정된 결과이다. ACZ와 Span 80, CTAB를 첨가한 분말을 각각 400 °C와 600 °C에서 열처리하여 얻은 결과이다. 앞에서 언급하였듯이 Span 80을 첨가한 경우 CuO (●) 피크가 유지되다가 600 °C에서 피크의 강도가 약해지면서 700 °C사이에서 사라지고 구리/아연 복합산화물 ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  /  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ■) 피크가 형성 되었다. 한편, CTAB를 첨가한 분말의 경우에는 400 °C와 500 °C에서 CuO (●) 피크가 관찰되었고 600 °C에서 사라지는 것을 관찰하였다. CuO (●) 피크는 900 °C 이상의 높은 온도에서 사라지지만, 첨가제를 주입함으로써 700 °C에서 먼저 사라지고 복합산화물이 형성하는 것에 기여를 한 것으로 사료된다. [32]

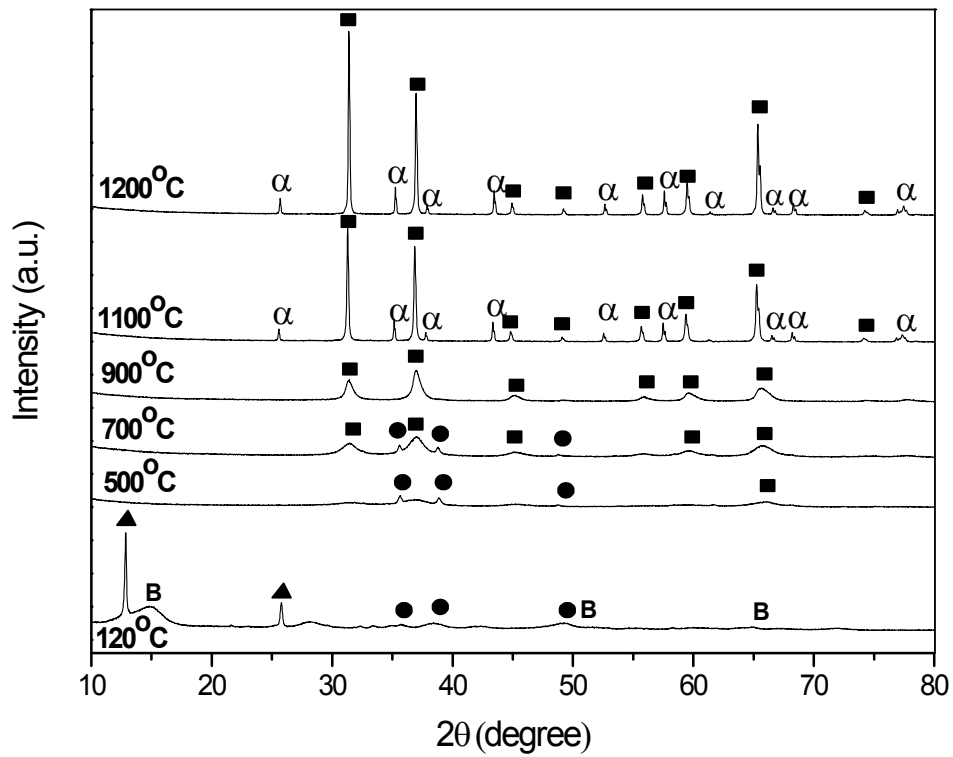


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of ACZ powder at various temperature.  
 ( ■ :  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , JCPDS 01-078-1605 /  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , JCPDS 01-082-1043, ● :  
 $\text{CuO}$ , JCPDS 00-045-0937, ▲ :  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  JCPDS 00-015-0014 /  
 $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$  JCPDS 01-070-1361,  $\alpha$ -alumina : alpha alumina, JCPDS  
 00-046-1212 )

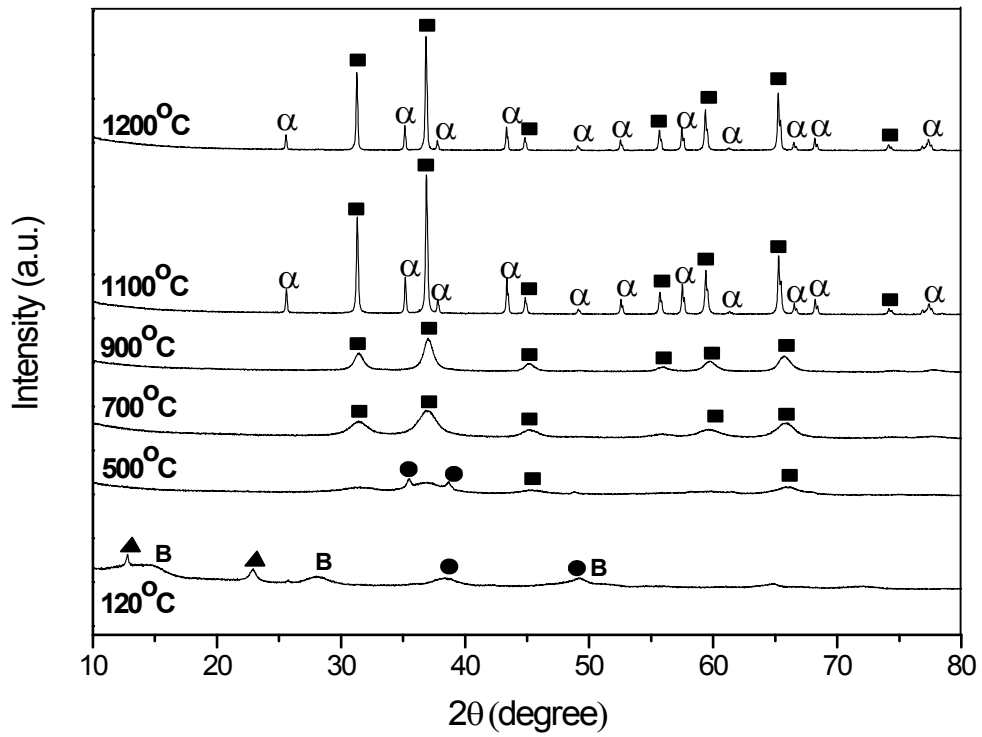


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of ACZ with Span 80 powder at various temperature.

( ■ :  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , JCPDS 01-078-1605 /  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , JCPDS 01-082-1043, ● :  $\text{CuO}$ , JCPDS 00-045-0937, ▲ :  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  JCPDS 00-015-0014 /  $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$  JCPDS 01-070-1361, **α-alumina** : alpha alumina, JCPDS 00-046-1212 )

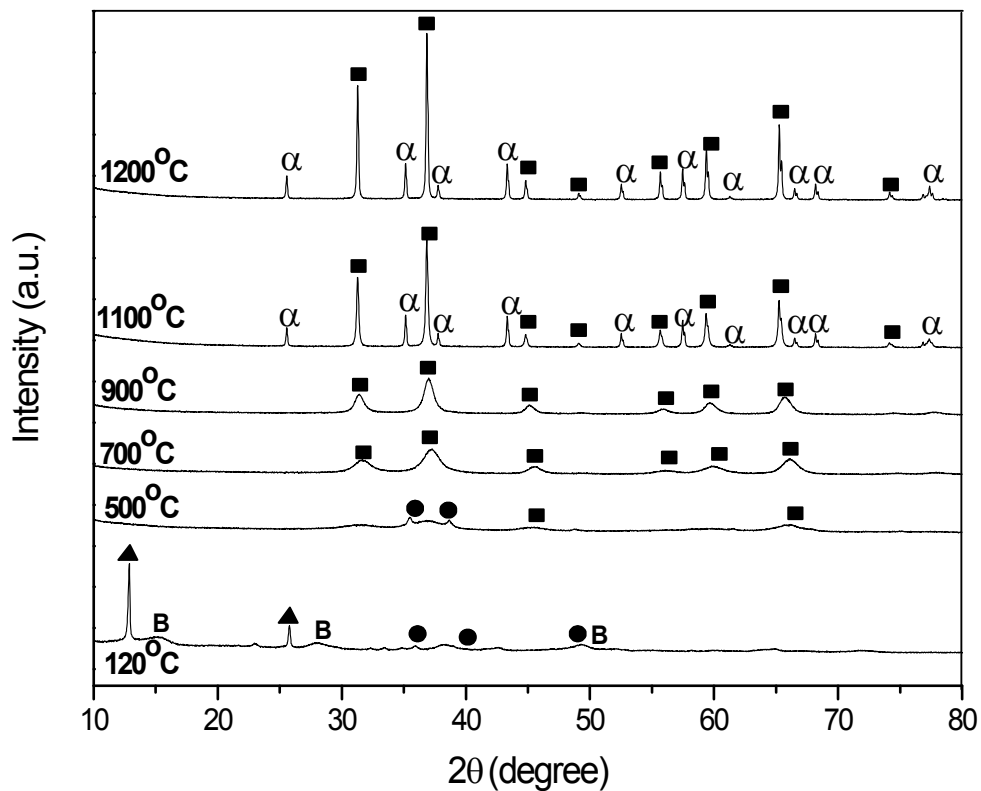


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of ACZ with CTAB powder at various temperature.

( ■ :  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , JCPDS 01-078-1605 /  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , JCPDS 01-082-1043, ● :  $\text{CuO}$ , JCPDS 00-045-0937, ▲ :  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  JCPDS 00-015-0014 /  $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$  JCPDS 01-070-1361, **α-alumina** : alpha alumina, JCPDS 00-046-1212 )

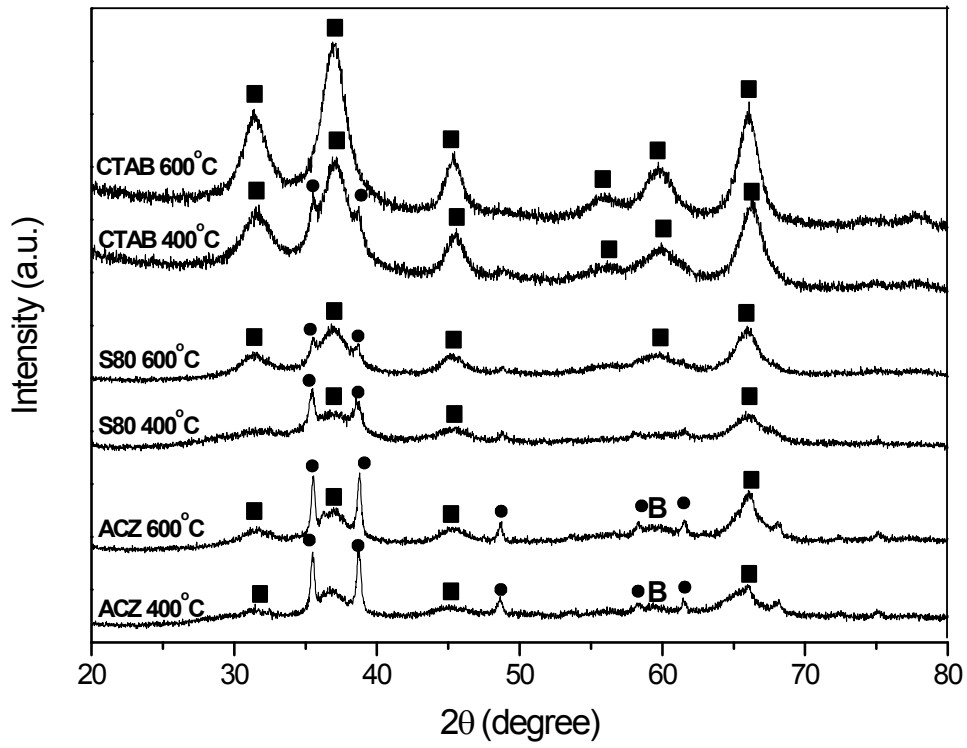


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of ACZ with Span 80 and CTAB powders at 400 °C and 600 °C.

( ■ :  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , JCPDS 01-078-1605 /  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , JCPDS 01-082-1043, ● :  $\text{CuO}$ , JCPDS 00-045-0937 )

### 1.3. $^{27}\text{Al}$ MAS-NMR을 통한 분말의 관찰

Fig. 13에서 Fig. 15까지는 ACZ와 각각 Span 80과 CTAB를 첨가한 분말에 대하여 120, 500, 700, 900, 1100, 그리고 1200 °C에서 소결한 뒤 XRD 자료와 함께 비교하여 구조 확인을 하고 Al과 주변원소간의 배위를 관찰하기 위하여  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR로 측정하여 얻은 결과이다. Kanto chemical 사의 6배위  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 외부 기준물질로 사용하였다. 일반적으로 4~6배위를 갖는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 알루미늄과 근접한 산소원자의 수에 의해 결정된다. 보통 Al-O의 배위의 범위는  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 의 6배위(\*)  $\pm 0\sim 20$  ppm, 4배위(#)  $\pm 50\sim 80$  ppm에서 나타난다고 알려져 있다 [33-34]. Fig. 13은 ACZ 분말로 500 °C에 열처리한 분말의 경우 넓고 강한 4배위 범위의 피크가 나타나는데 이는 CuO가 생성되고,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 빈자리 중 8면체 빈자리를 채우며 6배위 구조를 형성하므로, 이에 상대적으로 4배위가 많이 형성된 결과라고 짐작된다. 한편, Fig. 14와 Fig. 15에서는 500, 700, 그리고 900 °C에서 열처리한 분말에서 나타나는 4배위의 피크는 Fig. 13의 ACZ 분말보다 약해졌다. 이는 500 °C와 600 °C에서 서서히 CuO피크가 약해지고 700 °C에서 피크가 사라진 앞의 XRD 결과에서 볼 수 있듯이 첨가제인 Span 80과 CTAB가 불안정한 CuO의 형성을 억제시키는 역할을 한 것으로 사료된다. 1100 °C에서는 Fig. 13에서 Fig. 15까지 0 ppm 부근으로 주피크가 이동한 것을 관찰할 수 있는데 이는 XRD결과에서 1100 °C에서 부터  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 피크가 관찰된 것과 연관이 있음을 짐작할 수 있다. Fig. 13에서는 Fig. 14와 Fig. 15의 결과와 달리 1100 °C에서 아직 결정화 되지 않고 잔존하고 있는  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  상에 의한 4배위의 피크가 확인된다. 1200 °C에서는 주피크가 0 ppm으로 조금 더 이동한 강한 피크를 관찰할 수 있는데 ACZ는 순수한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와는 다르게  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 6배위와  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  /  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 와 같은 복합 산화물에서의 Al도 6배위의 구조를 가지고 있으므로 나타나는 현상이라고 판단된다.

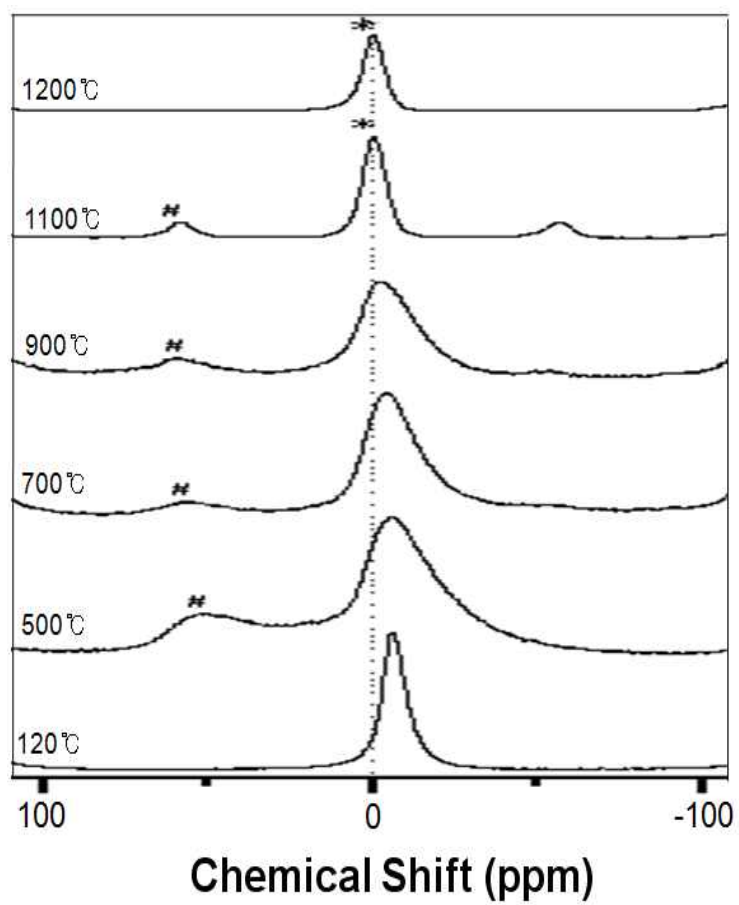


Fig. 13.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of the ACZ at various temperatures.  
 ( # hexa-coordination; \*, tetra-coordination; #)

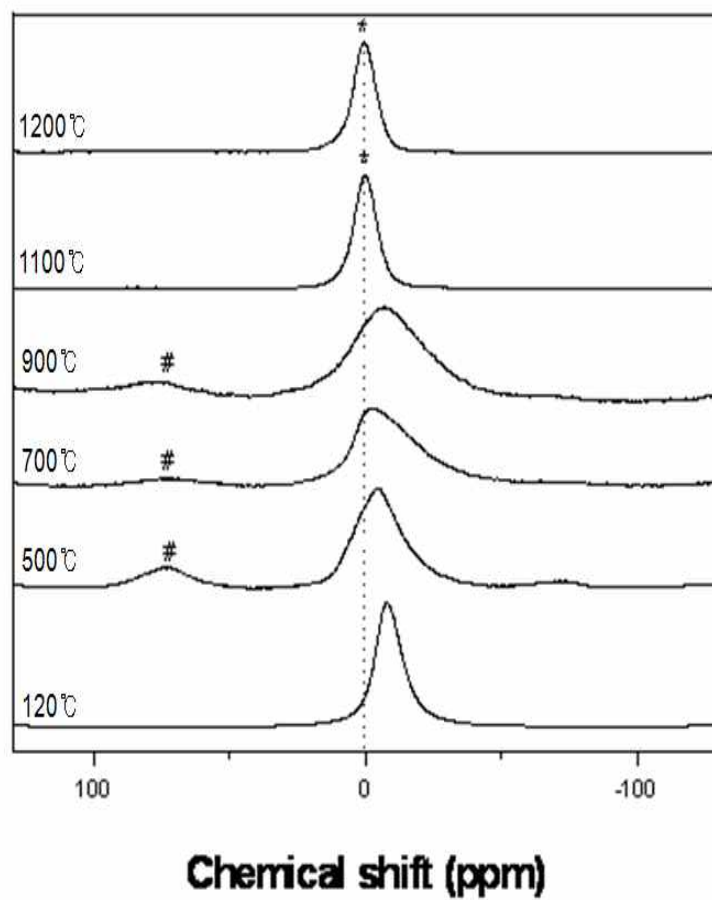


Fig. 14.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of the ACZ with Span 80 at various temperatures. ( # hexa-coordination; \*, tetra-coordination; #)

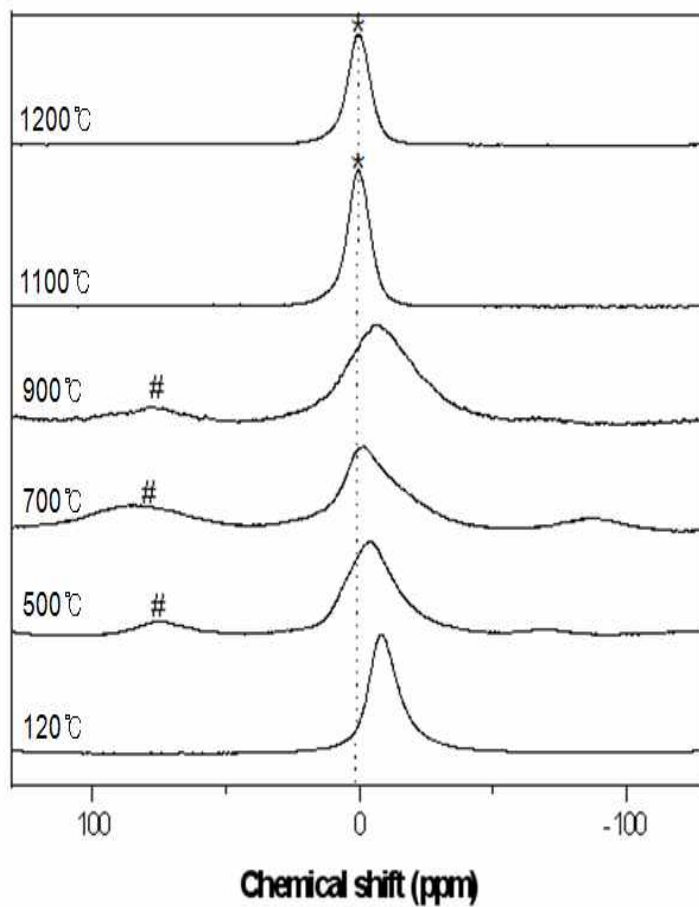


Fig. 15.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of the ACZ with CTAB at various temperatures. ( hexa-coordination; \*, tetra-coordination; #)

#### 1.4. FE-SEM을 통한 분말의 미세구조 관찰

분말의 미세구조를 알아보기 위하여 FE-SEM을 이용해 각각의 분말을 500, 700 그리고 1200 °C에서 열처리하여 50,000 배율로 관찰한 결과를 Fig. 16에서 Fig. 18에 나타내었다.

Fig. 16은 첨가하지 않는 ACZ 분말의 미세구조로, 500 °C와 700 °C의 분말에서 명확히 구분할 수는 없지만 나노단위의 매우 미세한 입자들이 각각의 경계를 가지는 것을 관찰할 수 있었다. 1200 °C에서도 여전히 입자간 경계를 유지하고 있었으며 입자의 크기도 마이크로 단위로 성장하였다. 이는 구리/아연복합산화물이 생성되면서 보이는 현상이다.

Fig. 17은 Span 80을 첨가한 분말로 500 °C와 700 °C에서는 경계를 가지면서 입자의 크기가 성장한 것을 볼 수 있다. 1200 °C에서는 회합이 일어나 입자간 경계가 사라지고 빈 공간이 생겼음을 관찰할 수 있다. 이는 모두 첨가한 Span 80에 의한 영향으로 졸 용액 내에서 미세 에멀전을 형성하여 입자 성장에 의하여 경계가 뚜렷해지고 에멀전이 회합하여 열처리과정의 탈착에 의하여 빈공간이 발생한 것으로 사료된다. 1,300 배율로 관찰한 (d)를 보면, 입자에 마이크로 단위의 기공이 분포되어 있는 것으로 에멀전 형성을 뒷받침 할 수 있다.

Fig. 18은 CTAB를 첨가한 분말로 500 °C와 700 °C에서 역시 경계가 관찰되나 ACZ 분말과 유사한 형태의 결과가 나타나며 입자의 크기는 성장하지 않았음을 알 수 있다. 1200 °C의 고온에서는 Span 80을 첨가한 분말과 마찬가지로 입자가 회합하여 300 nm의 크기로 성장했음을 관찰할 수 있었다.

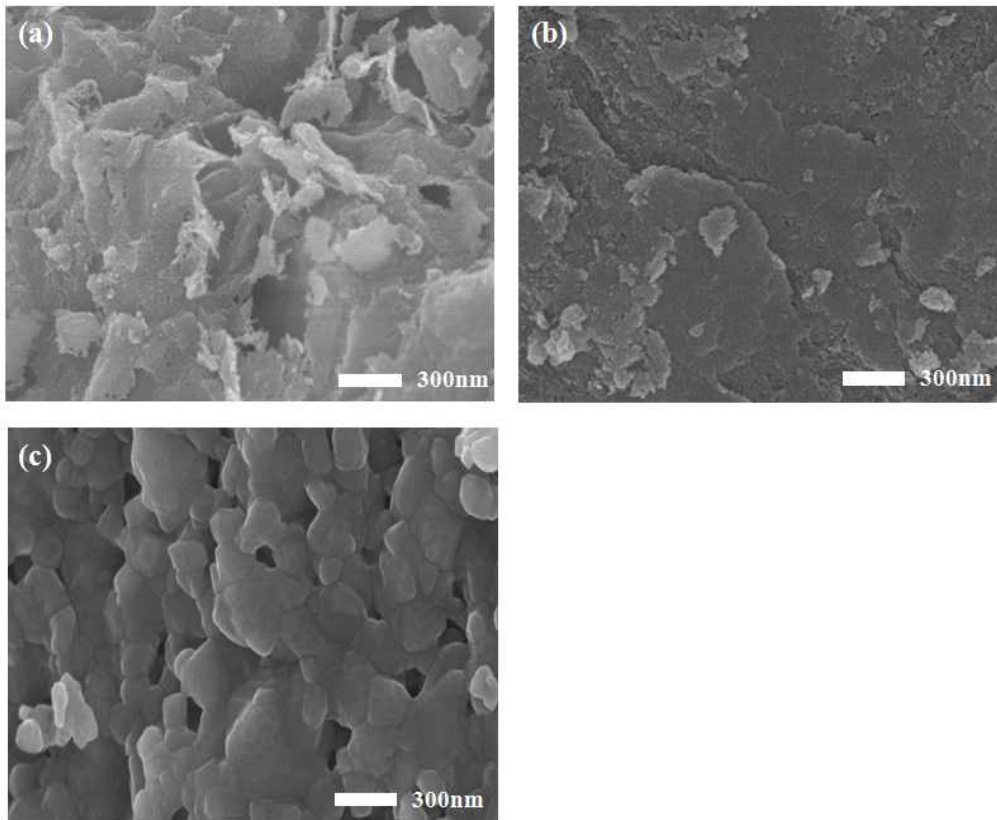


Fig. 16. FE-SEM micrographs of the ACZ powder heat-treated at (a) 500 °C (b) 700 °C (c) 1200 °C.

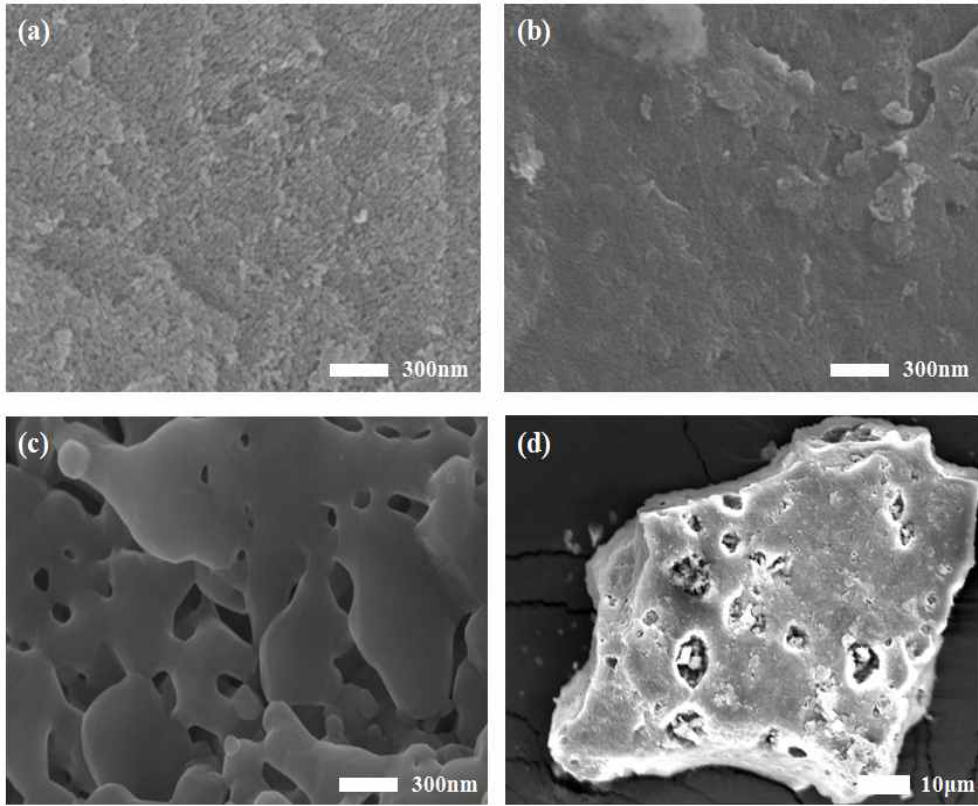


Fig. 17. FE-SEM micrographs of the ACZ with Span 80 powder heat-treated at (a) 500 °C (b) 700 °C (c) 1200 °C (d) 700 °C x1200.

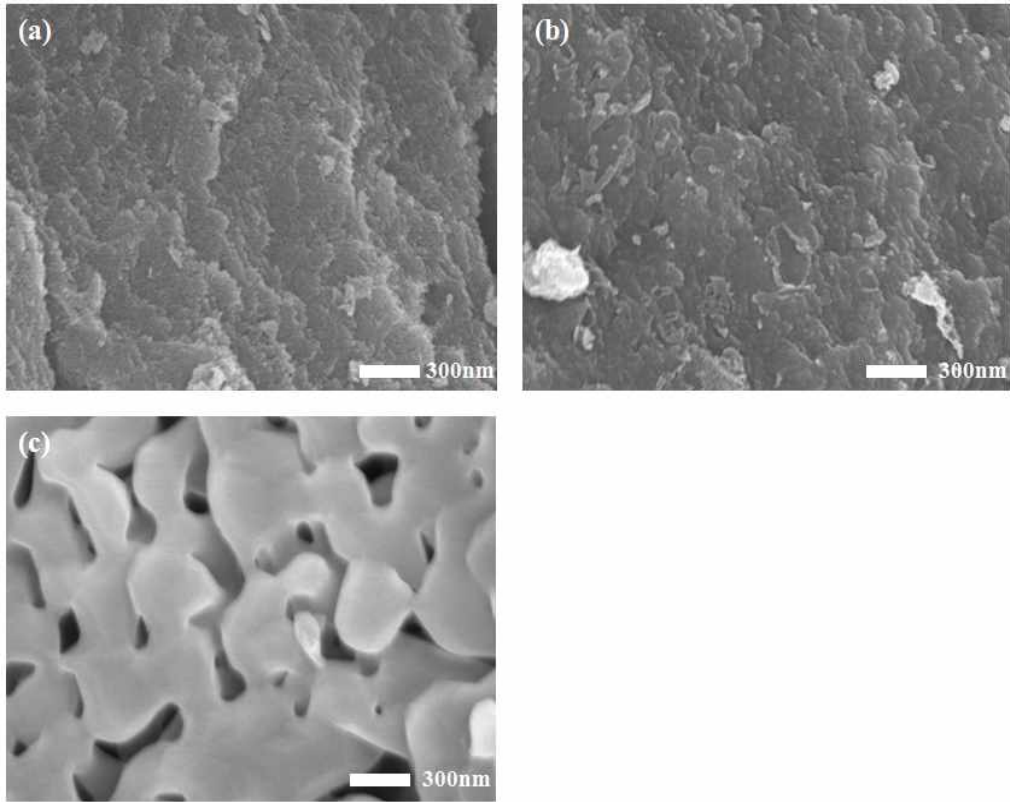


Fig. 18. FE-SEM micrographs of the ACZ with CTAB powder heat-treated at (a) 500 °C (b) 700 °C (c) 1200 °C.

### 1.5. BET를 통한 분말의 관찰

Fig. 19는 ACZ에 Span 80, CTAB가 첨가된 분말을 각각의 온도에서 열처리하여 비표면적을 측정한 결과이다. 세 가지 분말 모두 500 °C, 700 °C, 900 °C 그리고 1200 °C 까지 소결온도가 증가함에 따라 비표면적이 감소하는 경향을 보인다. 이러한 현상은 Fig. 16부터 Fig. 18의 결과에서도 분말입자의 크기가 소결온도가 증가함에 따라 커지는 것과도 연관지어 생각해 볼 수 있다. 이는 분말의 소결과정 중에 나타나는 상변화와 입자의 성장이 발생하면서 남아있던 첨가제 유기분자들이 제거되었기 때문이다. 순수한  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 216 m<sup>2</sup>/g으로 비교적 큰 비표면적을 가지고 [35], 구리/아연산화물은 메탄올 개질 반응, 일산화탄소 산화 반응, 수성 가스 이동 반응 및 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>와 같은 유해가스 분해 등과 같은 여러 가지 반응에서 유용하게 사용되는 것으로 알려져 있으므로 비표면적이 비교적 높은 알루미늄과 구리/아연산화물을 합성시키면 촉매활성과 비표면적이 더 커질 것으로 예상했으나 알루미늄에 대해 첨가한 금속산화물의 비율이 증가할수록 비표면적이 감소한다고 보고한 Xiaoyuon [36]의 연구와 같이 본 연구에서도 700 °C에서 열처리한 ACZ의 BET값도 105 m<sup>2</sup>/g으로 순수한  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비하여 낮게 나타났다. 한편 계면활성제 CTAB와 유기첨가제인 Span 80을 첨가 후 700 °C에서 열처리한 ACZ의 비표면적은 각각 118 m<sup>2</sup>/g, 142 m<sup>2</sup>/g으로 다소 증가하였다. 이는 Fig. 20의 700 °C에서 소성한 ACZ 분말들의 질소 흡·탈착 등온곡선에서도 알 수 있다. 질소의 흡착량을 비교해보면  $P/P_0 < 0.7$ 에서부터는 고분자첨가제를 첨가한 두 복합물의 흡착 정도가 다소 증가하는 것으로 나타났다. Span 80과 CTAB같은 계면활성제의 첨가는 용매의 증발속도를 늦추어 가수분해 및 축합 반응 속도를 느리게 하여 유기, 무기성분 사이의 상 분리를 제어하고 전구체 분자들 사이에서 형성된 복합 망상 구조 간 반응을 증진시켜 다공성 알루미늄 복합체를 형성하도록 하여 비표면적의 증가를 가져오게 되었을 것이라고 사료된다 [37]. 세 가지 ACZ

분말들은 입자크기를 예측하기 위한 BDDT [38] 가 분류한 5가지 대표적인 흡착등온선 중에서 mesoporous ( $2\text{nm} <\text{diameter}> 50\text{nm}$ )의 특성을 나타내는 S자형의 흡착등온선이 나타났음을 알 수 있다. 또한 hysteresis의 형태는 de Boer [39] 가 분류한 대표적인 5가지 중에서 Type A에 해당되는 열린 실린더 모양의 기공을 나타내고 있다. 또한 첨가제를 넣은 분말의 탈착곡선에서 기울기가 가파른 것을 볼 수 있는데 이것은 기공의 직경이 균일하게 분포하고 있음을 예측할 수 있다. 이는 Fig. 21의 평균기공경 분포에서 관찰할 수 있듯이 첨가제를 넣은 ACZ 분말의 경우에 약 200 nm 전 후의 기공경이 고르게 분포한 것을 알 수 있었고, 첨가하지 않은 ACZ 분말의 경우는 50 nm 내외의 기공경이 분포하였다.

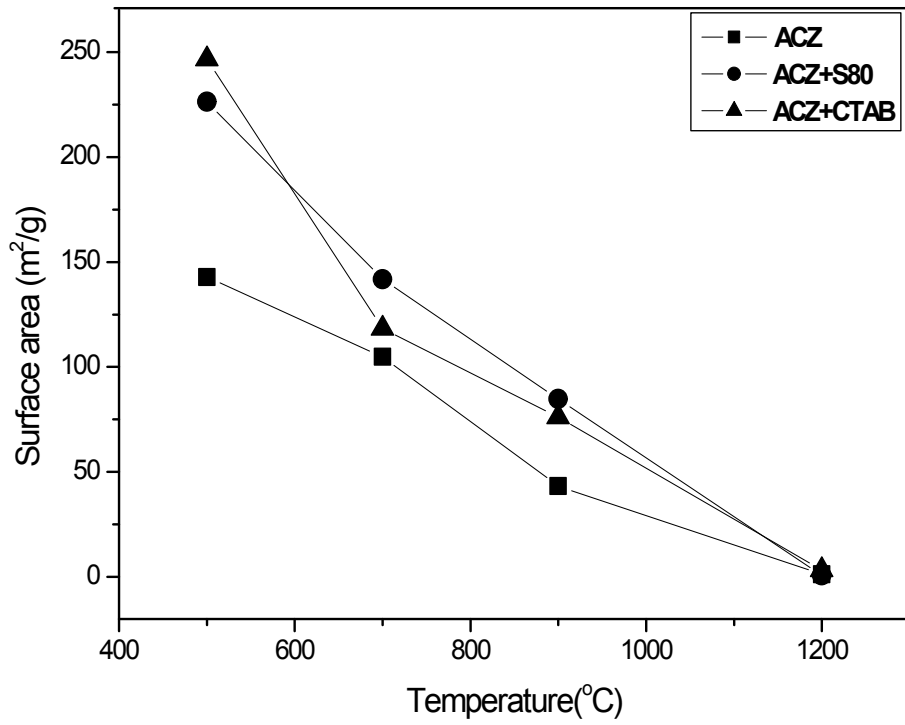


Fig. 19. Surface area of the ACZ powders heat-treated at various temperature.

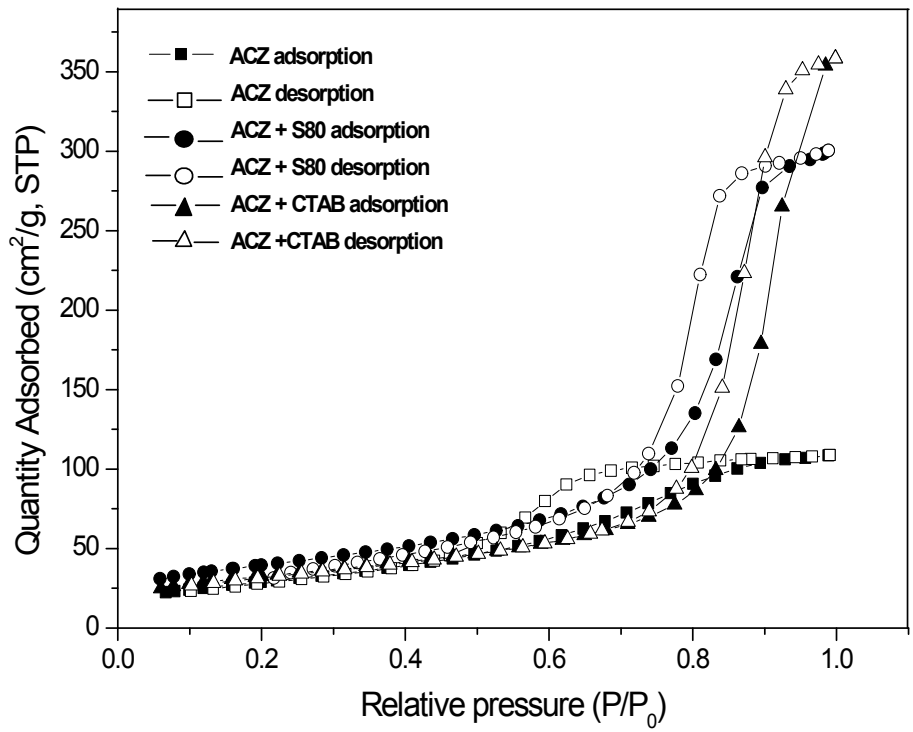


Fig. 20. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of ACZ powders after heat-treated at 700 °C.

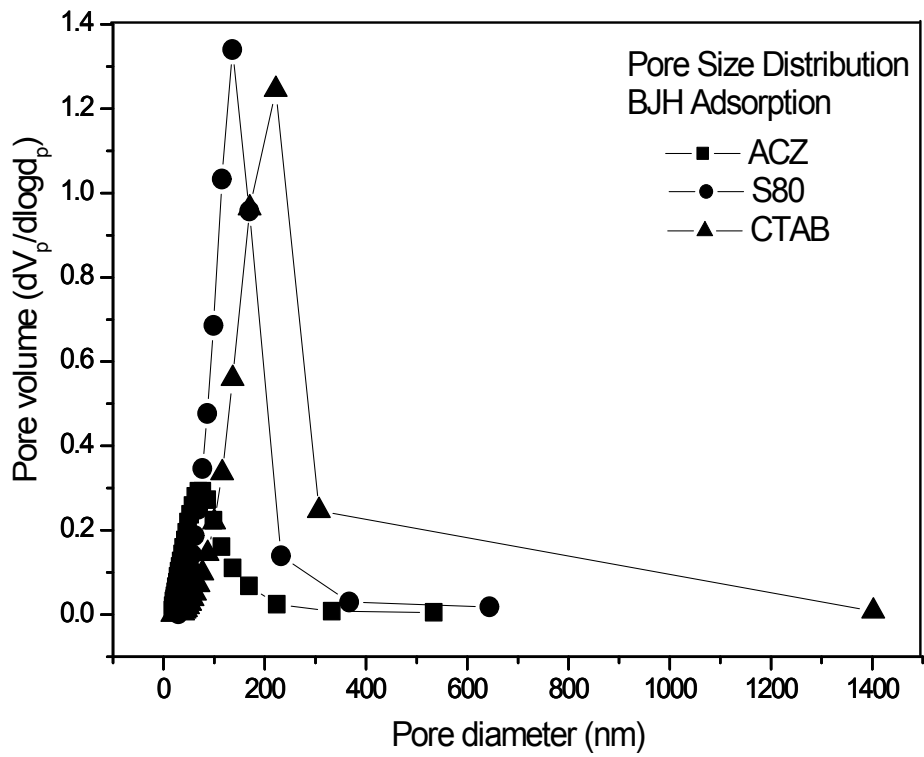


Fig. 21. Pore diameter distribution of ACZ powders after heat-treated at 700 °C.

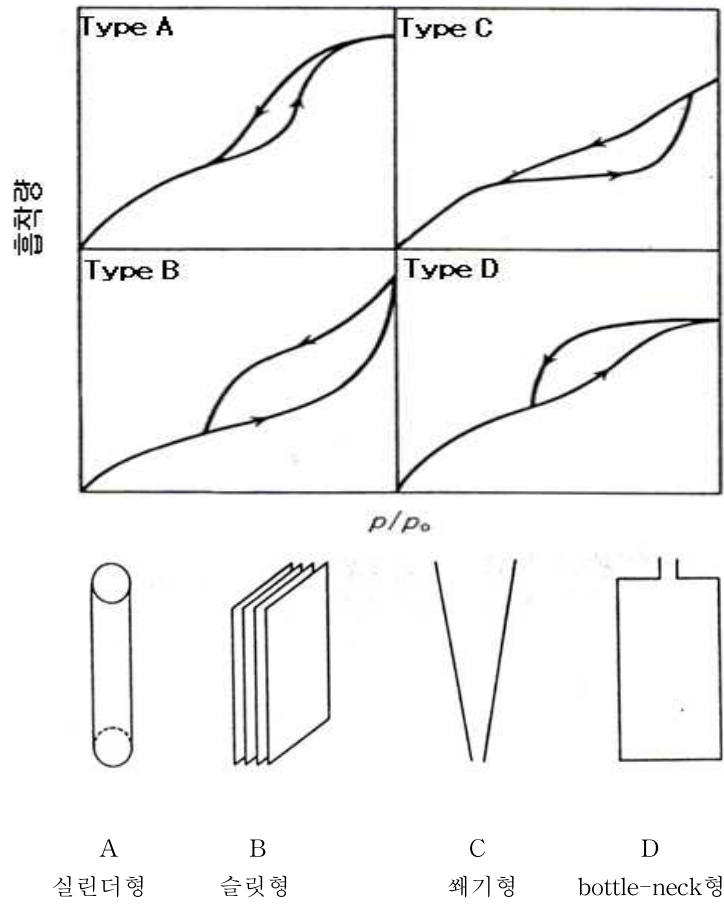


Fig. 22. Types of hysteresis. [37]

## 2. 복합재료 분리막의 특성

### 2.1 X-선 회절 분광학에 의한 특성

Fig. 21(a)는 ACZ와 혼합하기 위해 사용된 순수한 금속 Co 분말에 대한 X-선 회절 패턴이다. 결정질의 sharp한 Co (▼) 피크가 뚜렷하게 나타나고 있으며, 이것은 다른 결과에서 Co 피크를 찾기 위한 참고결과로도 이용할 수 있다. Fig. 21(b)는 분리막 제작 전 기계적 합금화 공정을 이용하여 700 °C에서 열처리한 ACZ분말과 금속 Co분말 혼합하여 얻은 분말에 대한 X-선 회절 패턴이다. 주로 구리/아연복합산화물 ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4 / \text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ■) 피크와 혼합한 Co (▼)의 피크가 나타났다. Fig. 9의 700 °C에서 열처리한 ACZ 분말의 결과와 비교하여 보았을 때 피크의 강도가 약하게 나타나는 경향을 관찰할 수 있었다. 이는 기계적 합금화 공정에서 각각의 입자의 크기가 다른 분말들을 밀링을 통하여 분쇄되어 혼합이 이루어지므로 발생하는 입자크기의 감소에서 비롯된 것으로 볼 수 있다.

Fig. 21(c)는 ACZ/Co 복합 분리막에 대한 X-선 회절 패턴 결과로, Fig. 21(a)의 결과와 동일한 상의 피크들이 관찰되었으며, Co (▼) 피크의 강도가 증가하였고,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (□) 피크도 관찰 되었다. 이는 혼합한 Co는 불안정하여 CuO와 마찬가지로 반응성이 좋으므로 산소와 우선적으로 결합하여 나타나는 현상이라고 사료된다. 추가적으로,  $\alpha$ 상의 알루미나 피크도 관찰되었는데 이는 분리막 제조를 위하여 선택한 HPS 공정과정이 1000 °C, 15 Mpa의 고온·고압의 소결조건 하에서 이루어지기 때문에 알루미나의 상전이가 이루어진 것을 알 수 있고, 또한 그 밖의 다른 모든 피크의 강도와 결정성에도 영향을 준 것으로 판단된다. 분리막의 비표면적인 부분에 대하여 생각해 본다면  $\gamma$ 상 상태를 유지하여 제작하는 것이 좋겠지만, 이를 유지하는 온도와 압력조건이 낮아 분리막의 강도유지가 힘들어 약한 압력에도 쉽게 파손되었다. 또한 분리막의 강도유지 목적으로 혼합한 Co의 녹는점 (1494 °C)이 때

우 높아 이것이 용융되어 의도한 역할을 하도록 하기 위해서도 고온유지가 필요하다. 따라서 고온·고압의 조건에서 분리막 제작 공정이 이루어진 것이다.

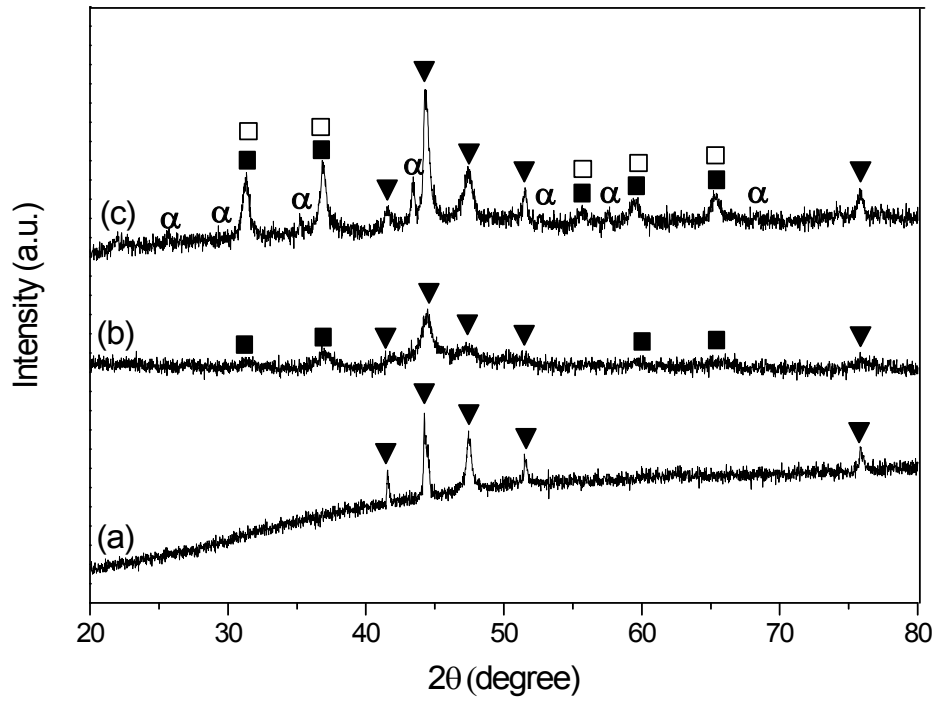


Fig. 23. XRD patterns of the (a) Co powder, (b) ACZ/Co powder following mechanical alloying process and (c) ACZ/Co composite membrane.

( □ :  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , JCPDS 00-042-1467, ■ :  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , JCPDS 01-078-1605 /  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , JCPDS 01-082-1043, ▼ : Co, JCPDS 00-005-0727 )

## 2.2 FE-SEM을 통한 분리막의 미세구조 관찰

Fig. 24(a)는 금속 Co 분말의 미세구조 사진이다. 입자의 크기가  $\mu\text{m}$ 단위로 비교적 크고 이는 Fig. 23(a)의 결과에서 뚜렷하고 강도가 튼 금속 Co 피크가 관찰된 것과는 연관지어 생각해 볼 수 있다. Fig. 24(b)는 분리막 제작 전 기계적 합금화 공정을 이용하여 얻은 ACZ/Co 복합분말의 미세구조를 관찰한 결과이다. 입자들은 다양한 형태들로 뭉쳐져 있으며 입자의 크기도 Fig. 24(a)의 Co 입자크기보다 현저하게 감소했음을 관찰할 수 있었다. 이는 Fig. 23의 결과에서도 언급하였듯이 밀링에 의한 분말의 분쇄과정으로 입자의 크기가 줄어든 것으로 설명될 수 있다.

한편, Fig. 25는 수소 투과도 테스트 전과 후의 ACZ/Co 복합 분리막 단면과 표면에 대한 미세구조 관찰 결과이다. 수소투과도 테스트를 하기 전의 단면(a)과 표면(b)에서는 ACZ 분말과 Co 분말 사이이 경계없이 뭉쳐 있는 것으로 관찰되었다. 이는 열간 성형 압축법을 이용하여 복합 분리막을 제조하는 과정에서 연성을 가지는 Co가 용융되면서 ACZ 분말의 사이에 퍼지고 입자들을 단단하게 고정하는 역할을 하였기 때문으로 사료된다. 그러므로 세라믹 분리막이 가지는 강도에 대한 약점을 보완할 수 있는 것이다. 반면에 수소투과도 테스트 후의 단면(c)은 수소투과도 테스트 전의 단면(a)보다 더 희미하게 경계가 나타나지만 입자의 크기도 300 nm 이상으로 성장한 것으로 관찰되었다. 그리고 표면 (d)에서는 20 nm 이하로 분명하게 경계면들이 발생한 것을 관찰 할 수 있다. 이는 수소투과도 테스트 이후 구리/아연복합산화물이나 Co와 수소가 결합하여 수소화물이 발생하였기 때문으로 사료된다.

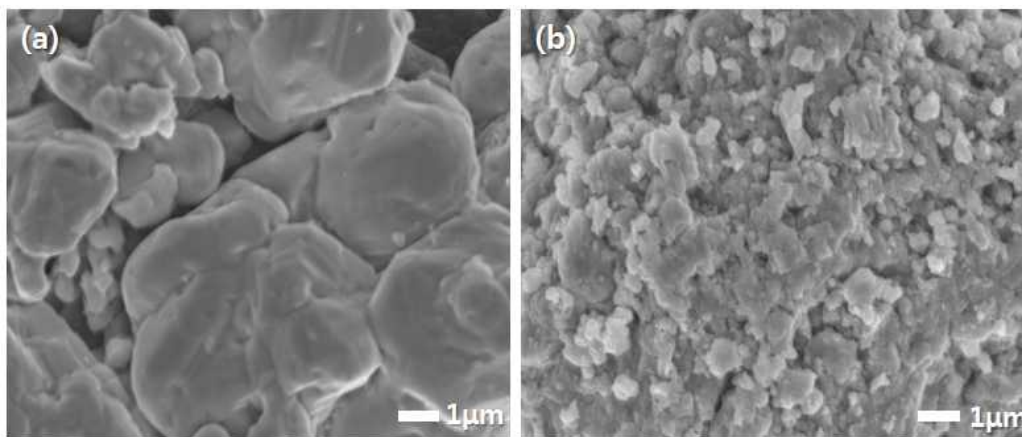


Fig. 24. FE-SEM micrographs of the (a) metal Co powder and (b) milled ACZ/Co powder.

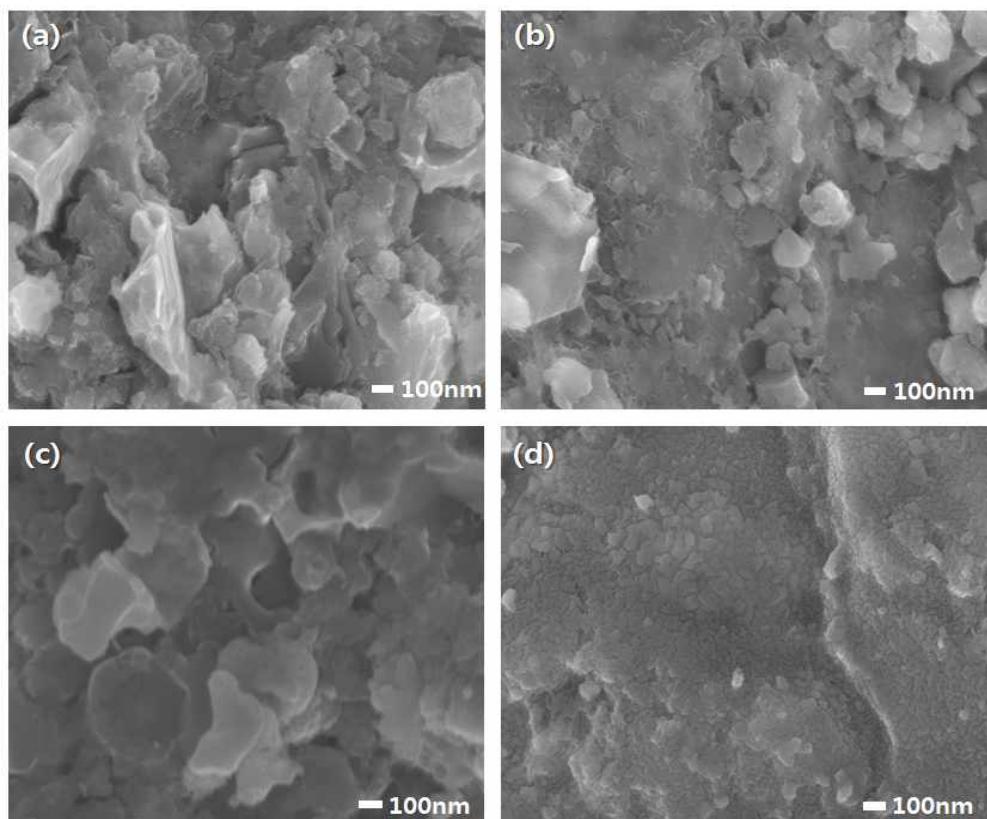


Fig. 25. FE-SEM micrographs of the ACZ/Co composite membrane: before the permeability test (a) cross section (b) surface and after the permeability test (c) cross section (d) surface.

### 3. 복합재료 분리막 수소투과 특성 평가

다음은 ACZ/Co 복합 분리막과 Pd를 코팅하여 얻은 수소선택도에 대한 결과를 Fig. 26과 Fig. 27에 나타내었다. Pd는 수소 분해능이 우수하여 높은 수소 선택도를 가지며, 산화반응의 영향을 비교적 적게 받아 수소 분리막에서 많이 이용하고 있는 금속이다. 그러나 귀금속류에 포함되어 높은 가격으로 인하여 Pd 사용량을 줄이고자 얇게 코팅하여 이용하는 경우가 많다 [40-41]. 분리막을 통한 가스 이동 과정은 분자체 가름, 용해 확산 및 Knudsen확산으로 나누고 있다. 이 과정들은 분리막의 기공 크기에 의존하며, 구체적으로는 마이크로단위는 분자체 가름, 메조단위는 용해확산, 매크로 단위는 Knudsen 확산으로 각각의 가스 이동과정이 진행된다. 일반적 세라믹 분리막의 경우에는 기공의 크기가 매크로 단위의 기공을 가지므로 압력에 무관하며 온도와 반비례하는 Knudsen 확산을 한다고 알려져 있다. Fig. 22와 Fig. 23에서의 수소투과량은 온도와는 반비례하는 경향을 볼 수 있으므로 Knudsen확산 거동을 보이고 있음을 알 수 있다. Fig 23은 Pd를 코팅하였으므로 일반적으로 Pd계열 분리막에서 나타나는 용해확산을 할 것으로 예상하였으나, 투과실험 결과는 온도에 반비례하는 Knudsen확산 거동을 보이고 있다. 이는 다공성 분리막에 Pd를 코팅할 경우 온도가 증가함에 따라 코팅층이 쉽게 파괴되어 기공을 형성하였기 때문으로 사료된다 [42]. 투과실험은 ACZ/Co 분리막의 경우, 상온에서 400 °C까지의 온도와 2에서 4 bar의 압력 하에 진행되었으며, Pd코팅한 ACZ/Co 분리막은 상온에서 200 °C까지의 같은 압력조건 하에서 이루어졌다. ACZ/Co 복합 분리막을 이용한 수소투과량은 실온에서  $0.0496 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  이고, 팔라듐을 코팅한 ACZ/Co 분리막의 수소투과량은 같은 온도조건 하에서  $0.0776 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 의 결과를 얻었다. 이는 Ermst 등의 Ni/cermic 복합 분리막의 연구 ( $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , 600 °C) [43]와 Zhan 등의 세라믹 분리막의 연구 ( $7.6 \times 10^{-4} \text{ mol$

$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [44] 보다 좋은 결과를 보였다. 반면 Guo 등의 Pd-Ag 합금 분리막의 연구 ( $0.759 \text{ mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [45] 결과 보다는 낮은 투과량을 보였다. 비록 ACZ 복합분리막의 결과가 언급한 Pd-Ag 합금 분리막의 결과보다 낮은 투과량을 보이지만, 가격이나, 온도조건 그리고 투과량 측면에서 수소 분해능이 좋은 팔라듐을 사용하지 않은 것, 1 wt.% 이내로 소량 코팅하여 제작한 세라믹/금속 복합분리막이라는 점을 고려한다면 결코 뒤지지 않는 결과라고 판단된다. 그러나, Pd은 외부의 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 기체에 의한 탄소 피독(poisoning)에 민감한 특성을 가지고 있으므로 이러한 특성에 대한 고려가 필요하다.

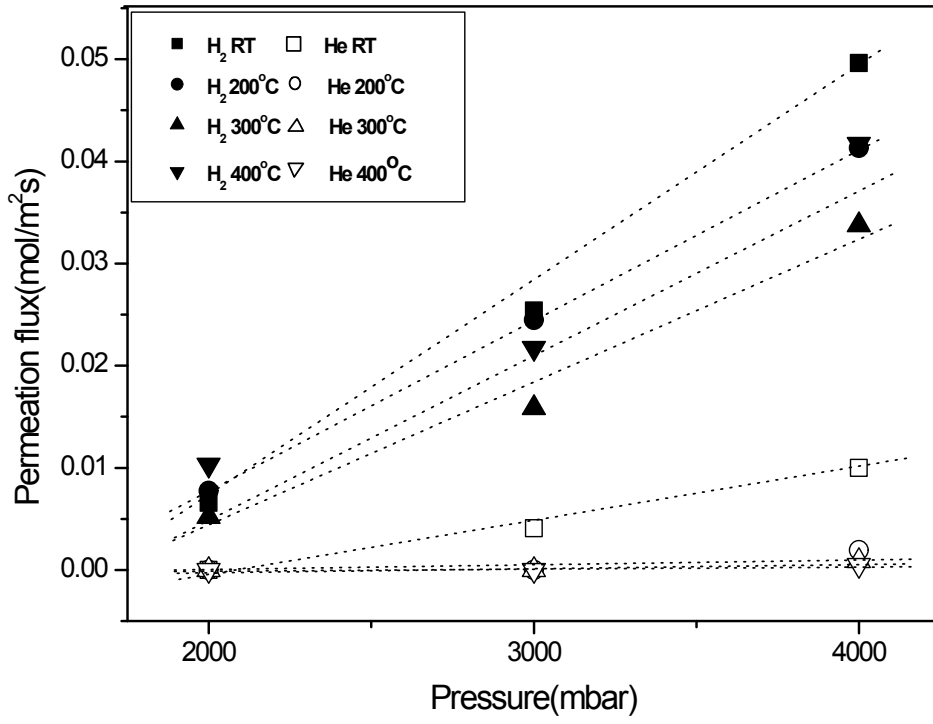


Fig. 26. Hydrogen Permselectivity through ACZ/Co composite membrane at various temperatures and pressures.

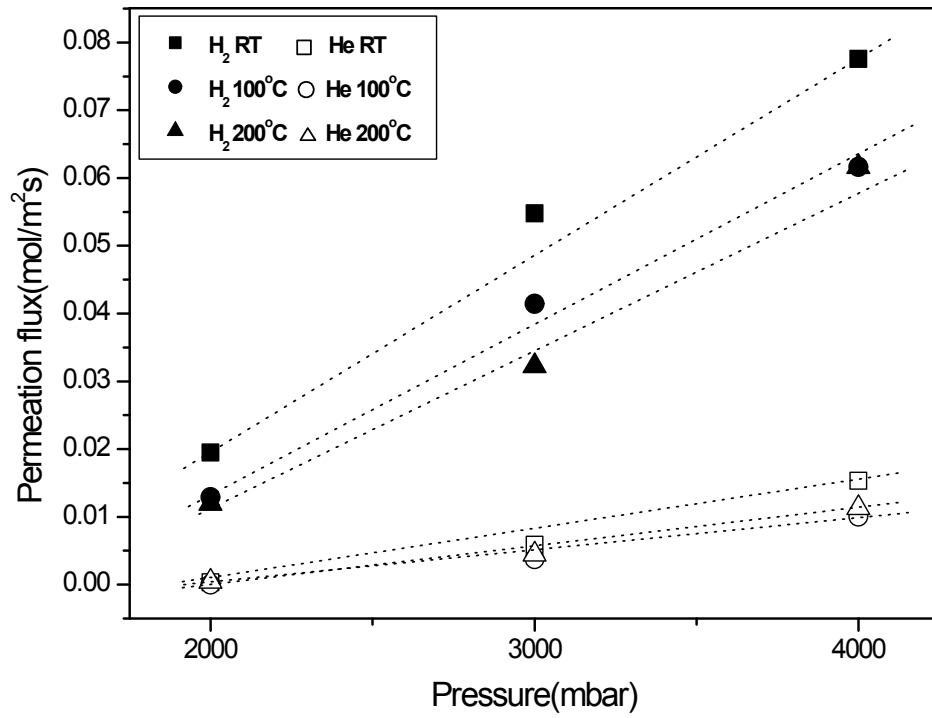


Fig. 27. Hydrogen Permselectivity through Pd coated ACZ/Co composite membrane at various temperatures and pressures.

## V . 결 론

줄-겔 법으로 ACZ에 유기첨가제 Span 80과 계면활성제 CTAB를 첨가하여 합성하여 얻은 줄 용액으로부터 ACZ분말의 소결 온도에 따른 상전이 변화 및 특성을 관찰하였다. 또한 합성한 분말을 이용하여 금속 분말과 혼합시켜 복합재료 분리막을 제조하여 특성을 분석하고, 제조한 분리막을 이용한 수소 투과 특성 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 줄-겔 법으로 합성한 ACZ 분말들에 대한 TG/DTA 분석 결과, 120 °C의 온도에서 12 ~ 48 시간 동안 건조시켜 얻은 분말에 아직 남아있는 수분과 유기물들의 제거와 전이 과정을 통한 분해 과정 등에 의한 무게 변화가 500 ~ 600 °C를 전후로 하여 나타났다.

2. ACZ 분말의 X-선 회절 분석결과 뚜렷한  $Al_2O_3$ 의 상전리와 같은 뚜렷한 현상을 확인할 수 없었으나 1100 °C의 소결 온도에서부터 생성되는  $\alpha-Al_2O_3$ 를 확인하였으며, CuO와 ZnO의 첨가에 따라 1) 700 °C 이하의 소결 온도에서는 CuO와 함께  $CuAl_2O_4$  및  $ZnAl_2O_4$ 와 같은 복합상이 나타났고, 2) 이 복합상들은 고온 소결에 의해  $\alpha-Al_2O_3$ 와 함께 회절 강도가 증가하였다. Span 80 과 CTAB를 첨가한 분말에서는 400 ~ 600 °C에서 CuO가 생성되거나 소멸 되어  $CuAl_2O_4$  및  $ZnAl_2O_4$ 의 복합상 형성이 더 빨라졌다. 또한  $^{27}Al$  MAS-NMR을 통하여 4배위에서 6배위 구조로의 이동을 확인함으로써 합성한 분말들의 상전이를 XRD 결과와 함께 확인할 수 있었다.

3. 줄-겔 법으로 합성한 ACZ 분말들에 대한 BET 분석 결과, 소결 온도에 따라 비표면적이 감소하는 것을 확인할 수 있었고 메조포러스의 특성을 나

타내었다. Span 80과 CTAB를 첨가하여 기존의 ACZ보다 비표면적 증대의 효과를 가져왔다. 이는 FE-SEM을 통한 형상에서 첨가제를 넣은 분말에서 기공과 이자의 회합에 의한 결정크기가 증가 한 점 등으로 확인할 수 있다. 700 °C에서 열처리한 ACZ , Span 80, CTAB 첨가분말의 BET 측정 결과 각각 105 m<sup>2</sup>/g, 118 m<sup>2</sup>/g, 142 m<sup>2</sup>/g 을 얻었다.

4. ACZ/Co 복합재료 분리막과 Pd 코팅한 분리막 통한 수소선택도 측정 결과, 각각 실온에서 0.0496 mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> , 0.0776 mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> 의 투과량을 나타냈으며, 투과량은 온도와 반비례하는 Knudsen 확산 거동을 하는 것을 확인하였다.

5. ACZ+Span 80 과 ACZ+CTAB 분말에 대하여서도 복합 분리막을 제조하여 비표면적 증대효과와 수소선택도와의 관계규명에 대한 연구가 진행되어야 한다.

## 참고문헌

- [1] 김미선, 수소 혁명의 시대, 살림, 2005
- [2] 보크리스 존 O.M, 수소에너지의 경제와 기술, 겐지사, 2005
- [3] 심규성, 수소에너지 연구개발 현황 및 전망, 가스연맹, 가을호, 1997
- [4] 김종원, 수소에너지 전망과 국제협력, 화학공학기술정보지, 2004
- [5] D.Y. Lee, E. Fleury, *Mat. Mater. Int.* Vol. 14, pp. 545-548, 2008
- [6] 김광동, 연세대학교 대학원 석사학위논문, 2006
- [7] U. Y. Hwang, S. W. Lee, J. W. Lee, H. S. Park, K. K. Koo, S. J. Yoo, H. S. Yoon, Y. R. Kim, *Hwahakkonghak*, Vol. 39, No .2, pp. 206, 2001
- [8] K. S. Park, S. T. Kim, E. S. Shim, M. J. Seo, S. J. Lee, *Analyt. Sci. and Tech.* Vol. 15, No. 1, pp. 15-19, 2002
- [9] L. Zhang, G. Yang, W. Fang, *J. Mebr. Sci.*, Vol. 241, pp. 207-218, 2004
- [10] 이육성, 백영준, 은광용, 서멧 재료의 제조와 활용특성, 대한금속재료학회, pp. 48-56, 1990
- [11] 김종원, 수소에너지, 아진, 2005
- [12] J. A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, *J. Phys. Chem.* Vol. B103, pp. 299, 1999
- [13] L. A. O'Dell, S. L. P. Savin, A. V. Chadqick, M. E. Smith, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* Vol. 31, pp. 169, 2007
- [14] S. Rossignol, C. Kappenstein , *Int. J. Inorg. Mater*, Vol. 3, No. 1, pp. 51, 2001
- [15] A. Vazquez, T. Lopez, R. Gomez, X. Bokihimi, A. Morales, O. Novaro, *J. Solid State Chem*, Vol. 123, No. 2, pp. 161, 1997
- [16] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Inorganic chemistry A*

- (Chemistry of elements), 2005
- [17] D. W. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* Vol. 64, No. 12, pp. 1597-1602, 1985
- [18] B. E. Yoldas, *Appl. Optics*, Vol. 21, pp. 2960-2964, 1982
- [19] T. Bein, G. C. Frye and C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 111, pp. 7640-7641, 1989
- [20] A. Kramer, G. Kordas, J. Mcmillan, G. C. Hilton and O. J. Van Harligen, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 53, pp. 156-158, 1988
- [21] J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 110, pp. 162-168, 1988
- [22] 한국 막학회, 막분리 기초, 자유아카데미, 1996
- [23] 한국 막학회, 막분리 응용, 자유아카데미, 1996
- [24] R. C. Hurlbert, J. O. Konecny, *J. Chem. Phys.* Vol. 34, pp. 655-658, 1961
- [25] V. Jayaraman, Y. S. Lin, *J. Memb. Sci.* Vol. 104, pp. 251-262, 1995
- [26] T. Yokokawa, O.J. Kleppa, *J. Phys. Chem.* Vol. 68, pp. 3246-3249, 1964
- [27] G. A. El-Shobaky, A. S. Ahmed, G. A. Fagal, M. Mokhtar, *Thermochimica Acta* Vol. 319, pp. 67-7, 1998
- [28] P. H. Bolt, M. E. Van Ipenburg, J. W. Geus, F. H. P. M. Habraken, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 344, pp. 15, 1994
- [29] K. S. Yoo, S. D. Kim, K. S. Kang, *Hwahakkonghak*, Vol. 40, pp. 70, 2002
- [30] G. Centi, S. Perathoner, D. Biglino, E. Giamello, *J. Catal.* Vol. 151, No. 1, pp. 75, 1995
- [31] H. G. El-Shobaky, M. Mokhtar, G. A. El-Shobaky, *Appl. Catal. A: Gener.* Vol. 180, pp. 355, 1999

- [32] G. Engelhardt, and D. Michel, High-Resolution Solid-State NRM of Silicates and Zeolite, Jhon Wiley& Sons, p. 134, 1987
- [33] Y. Kim., P. Kim, C. Kim, J. Yi, J. Mater. Chem. Vol. 13, pp. 2353-2358, 2003
- [34] M .H. Lee, M. W. Jung, J. Kor. Ceram. Soc. Vol. 45, No. 5, pp. 297, 2008
- [35] J. Xiaoyun, L. Liping, C. Yingxu, Z. Xiaoming, J. Mol. Catal. A: Chem., 197, 193 (2003)
- [37] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller., J. Am. Chem. Soc. Vol. 63, pp. 1732, 1940
- [38] H. Yun, K. Miyazawa, I. Honma, H. Zhou, M. E. Smith, Mater. Sci. Eng. Vol. C23, No. 4, pp. 167, 2007
- [39] de Boer, The structure and properties of porous materials, Butterworths, london, p. 68, 1958
- [38] H. Yun, K. Miyazawa, I. Honma, H. Zhou, M. E. Smith, Mater. Sci. Eng. Vol. C23, No. 4, pp. 169, 2007
- [40] J. Han, S. P. Yoon, S. W. Nam, T. H. Lim, S. A.Hong, J. Kim, Trans. of the Kor. Hydro. and New Ener. Soc. Vol. 14, pp. 17, 2003
- [41] J. W. Phair, S. P. S. Badwal,, Ionics, Vol. 12, pp. 103, 2006
- [42] D. W. Kim, J. W. Park, S. H. Kim, J. S. Park, J. Kor. Inst. of Surf. Eng. Vol. 37, pp. 249, 2004
- [43] B. Ernst, S. Haag, M. Burgard, J. Memb. Sci. Vol. 288, pp. 208-217, 2007
- [44] S. Zhan, X. Zhu, B. Ji, W. Wang, X. Zhang, J. Wang, W. Yang, L. lin, J. Memb. Sci. Vol. 340, pp. 241-248, 2009
- [45] Y. GuO, G. Lu, Y. Wang, R. Wang, Sepr. and Purif. Techn. Vol. 32 pp. 271-279, 2003

# Abstract

## Synthesis and Evaluations of Hydrogen Permselectivity on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO-ZnO/Co}$ composite membrane

Saet Byol Rim

Department of Chemistry Education

The Graduate School of Education

Sungshin Women's University

Nowdays, there is an increasing interest in hydrogen because it is clean and efficient energy source. The most promising methods for high purity hydrogen production are membranes separation such as polymer, metal, ceramic and composites. Recent research in cermet materials for membrane applications has been attracted permeability and selectivity of hydrogen. High purity hydrogen could be production simple process by membrane.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  has received wide attention, with established use as a catalyst and growing application in structural or functional ceramic materials. In this work, the ACZ, target materials, were synthesized from sol-gel process with aluminum isopropoxide, copper (II) nitrate hemi (pentahydrate) and Zn (II) nitrate hexahydrate, primary distilled water as precursors. Moreover, the organic additives were added to ACZ to increase surface area. Cobalt help to hydrogen dissociation and improved mechanical properties on membrane. Therefore, ACZ-Co composites membrane were prepared by hot press sintering (HPS). The ACZ

synthesized powders were characterized by Thermo gravimetry-Differential thermal analysis (TG/DTA), X-ray Diffractometer (XRD), Field-Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM). The ACZ-based membrane was analyzed to porous surface with increased strength and density because of mixing cobalt. Hydrogen permeability characterized by Sievert's type hydrogen permeation membrane equipment. Hydrogen permeation flux through ACZ/Co and Pd Coated ACZ/Co composite membrane was obtained to  $0.0496 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $0.0776 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , respectively.